



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

FACOLTÀ DI SCIENZE MM.FF.NN.

CORSO DI LAUREA IN CHIMICA

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

TESI DI LAUREA

**OXOCLUSTER DI ZIRCONIO E AFNIO COME PRECURSORI
DI OSSIDI MISTI E DI MATERIALI IBRIDI NANOCOMPOSITI**

RELATORE: CH.MO PROF. EUGENIO TONDELLO

CORRELATORE: DOTT.SSA SILVIA GROSS

CONTRORELATORE: CH.MO PROF. UMBERTO TONELLATO

LAUREANDO: ANDREA ZATTIN

ANNO ACCADEMICO 2003-2004

*“Spero che il lettore non vorrà confondere
ciò che io do per verità
di fatto e di esperienza con ciò
che è ancora solo ipotetico”.*

Antoine-Laurent Lavoisier
« *Traité élémentaire de chimie* », 1789

Abbreviazioni ed acronimi usati nel testo

AFM	Atomic Force Microscopy
ATR	Attenuated Total Reflection
BE	Binding Energy
BPO	DiBenzoilPerOssido
CP	Cross Polarization
CSA	Chemical Shift Anisotropy
DSC	Differential Scanning Calorimetry
ESCA	Electron Spectroscopy for Chemical Analysis
EXAFS	Extended X-ray-Absorption Fine Structure
FT-IR	Fourier-Transform Infrared Spectroscopy
Hf4	$\text{Hf}_4\text{O}_2(\text{OMc})_{12}$
I 184	Irgacure 184
IS	Impedance Spectroscopy
KE	Kinetic Energy
LB	Legante Bidentato
MAMTES	[(MetAcrilossi)Metil]TriEtoSsisilano
MAPTMS	[3-(MetAcrilossi)Propil]TriMetossiSilano
MMA	MetilMetAcrilato
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
OMc	Metacrilato
PMMA	PoliMetilMetacrilato
SIMS	Secondary Mass Ion Spectroscopy
ssb	spinning side bands
TGA	ThermoGravimetric Analysis
UHV	Ultra High Vacuum
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy
XRD	X-Ray Diffraction
Zr4	$\text{Zr}_4\text{O}_2(\text{OMc})_{12}$
POM	PoliOssoMetallati

INDICE

<i>Abbreviazioni ed acronimi</i>	pag.3
<i>Capitolo 1: Nanosistemi e materiali ibridi</i>	
1.1 Nanosistemi	pag. 5
1.2 Proprietà e strategie di preparazione	pag. 6
1.3 Materiali ibridi	pag. 8
1.4 Sistemi a base di ossidi misti: ZrO_2-SiO_2 , HfO_2-SiO_2 , $ZrO_2-HfO_2-SiO_2$	pag. 11
1.5 Applicazioni degli ossidi misti ZrO_2-SiO_2 e HfO_2-SiO_2	pag. 14
<i>Capitolo 2: Il metodo sol-gel</i>	
2.1 Precursori sol-gel	pag. 18
2.1.1 Silani bifunzionali con gruppi polimerizzabili	pag. 18
2.2 Stadi del metodo sol-gel	pag. 19
2.2.1 Soluzione dei precursori	pag. 20
2.2.2 Trasformazione sol-gel	pag. 20
2.2.3 Invecchiamento del gel	pag. 21
2.2.4 Essiccamento (<i>drying</i>)	pag. 22
2.2.5 Densificazione (sinterizzazione)	pag. 22
2.3 Tecniche di deposizione di strati sottili	pag. 23
2.3.1 Dipping (<i>dip-coating</i>)	pag. 23
2.3.1 Spinning (<i>spin-coating</i>)	pag. 24
<i>Capitolo 3: Le tecniche di caratterizzazione</i>	
3.1 La caratterizzazione dei materiali ibridi	pag. 27
3.2 Spettroscopia di fotoelettroni da raggi X (XPS)	pag. 28
3.3 Spettrometria di massa di ioni secondari (SIMS)	pag. 32
3.4 Diffrazione di raggi X (XRD)	pag. 34

3.5 Spettroscopia infrarossa (FT-IR e ATR)	pag. 37
3.6 Analisi termiche (TGA, DSC)	pag. 38
3.7 Analisi EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure)	pag. 39
3.8 NMR di Stato solido (CP/MAS-NMR)	pag. 41
3.9 Comportamento di <i>swelling</i>	pag. 42

Capitolo 4: Gli oxocluster di metalli di transizione

4.1 Oxocluster di metalli di transizione	pag. 45
4.2 Oxocluster di zirconio ($Zr_4O_2(OMc)_{12}$)	pag. 46
4.3 Oxocluster di afnio ($Hf_4O_2(OMc)_{12}$)	pag. 48

Capitolo 5: Le reazioni di idrolisi e condensazione dei precursori

5.1 Le analisi risolte nel tempo	pag. 49
5.2 Le analisi di spettroscopia NMR	pag. 50
5.3 Le analisi di spettroscopia ATR	pag. 56

Capitolo 6: La caratterizzazione dei film sottili

6.1 Prove preliminari di polimerizzazione	pag. 59
6.2 Analisi FT-IR	pag. 60
6.3 Film con cluster di zirconio	pag. 63
6.3.1 Analisi XPS	pag. 63
6.3.2 Analisi SIMS	pag. 66
6.3.3 Diffrazione di raggi X (XRD)	pag. 68
6.4 Film con cluster di afnio	pag. 70
6.4.1 Analisi XPS	pag. 70
6.4.2 Analisi SIMS	pag. 73
6.4.3 Diffrazione di raggi X (XRD)	pag. 74
6.5 Film misti con cluster di afnio e zirconio	pag. 76
6.5.1 Analisi XPS	pag. 76
6.5.2 Analisi SIMS	pag. 79
6.5.3 Diffrazione di raggi X (XRD)	pag. 80

Capitolo 7: La caratterizzazione dei gel

7.1 Analisi FT-IR	pag. 83
7.2 Analisi CP/MAS-NMR	pag. 85
7.3 Analisi termiche	pag. 92
7.4 Analisi XRD dei gel calcinati	pag. 97
7.5 Analisi EXAFS	pag. 100
7.6 Comportamento di <i>swelling</i>	pag. 101

Capitolo 8: Parte sperimentale

8.1 Sintesi del cluster Zr ₄ (Zr ₄ O ₂ (OMc) ₁₂)	pag. 103
8.2 Sintesi del cluster Hf ₄ (Hf ₄ O ₂ (OMc) ₁₂)	pag. 103
8.3 Sintesi dei film sottili	pag. 104
8.3.1 Preparazione della soluzione di partenza per i film sottili	pag. 104
8.3.2 Deposizione dei film sottili	pag. 106
8.4 Sintesi dei film misti	pag. 107
8.4.1 Preparazione della soluzione di partenza per film misti	pag. 107
8.4.2 Deposizione dei film misti	pag. 107
8.5 I gel	pag. 109
8.6 I gel misti	pag. 112

Conclusioni e prospettive pag. 115

Appendice A pag. 121

Appendice B Spettroscopia dielettrica a banda larga pag. 137

Bibliografia pag. 145

CAPITOLO 1

Nanosistemi e materiali ibridi

1.1 Nanosistemi

Negli ultimi decenni si è assistito ad una notevolissima espansione dell'interesse per le nanotecnologie e, nello specifico, per i materiali nanocompositi ed i materiali nanostrutturati costituiti da *cluster* [Shipway *et al.* (2000)]. Il motivo di questa crescente attenzione, sia scientifico-tecnologica che industriale, va essenzialmente ricondotto alle inedite ed innovative proprietà elettriche, magnetiche, ottiche, meccaniche e catalitiche correlate alla nanodimensionalità di questi sistemi [Brus (1983); Henglein (1997)]. Con il termine *nanosistemi* si intendono strutture caratterizzate da una bassa dimensionalità (cluster, compositi, materiali monofasici in strato sottile, sistemi in base molecolare) in cui almeno una delle dimensioni sia compresa fra 1 e 100 nm. Le proprietà di questi sistemi sono molto diverse da quelle delle singole molecole e dei materiali massivi, poiché una parte rilevante del solido risulta costituita da zone di interfaccia e risulta caratterizzata da un rapporto superficie/volume particolarmente elevato [Birringer (1989); Gleiter (1992); Alivisatos *et al.* (1998)]. Questa peculiare microstruttura fa sì che molte proprietà chimico-fisiche dipendano sensibilmente dalla forma e dalle dimensioni dei nanoaggregati (*size-dependent properties*), nonché dalle loro interazioni reciproche e con il resto del solido. Nel caso specifico, i nanocluster possono essere considerati come uno stato della materia intermedio tra la singola molecola ed il materiale massivo e le loro proprietà determinate, come menzionato, oltre che dalla natura chimica anche dalla forma e dalle dimensioni delle particelle stesse, possono essere variate in un largo spettro. L'utilizzo di questi nanosistemi per la sintesi di materiali nanostrutturati è oggetto di studio

nell'ambito della moderna scienza dei materiali, che si pone come obiettivo quello di realizzare sistemi le cui caratteristiche composizionali, microstrutturali e morfologiche possano essere modulabili in funzione delle differenti applicazioni per cui essi vengono realizzati.

Tale studio, in ambito chimico, è orientato verso l'implementazione di approcci sintetici per la realizzazione di materiali *nanostrutturati* o *nanocompositi*, anche attraverso lo sviluppo di molecole precursore adatte ai sistemi progettati.

Tra i vari tipi di nanosistemi è opportuno effettuare una distinzione tra materiali *nanostrutturati* e materiali *nanocompositi*, definendo *nanocompositi* quei materiali nei quali i costituenti siano incorporati in una matrice organica o inorganica senza legami chimici veri e propri (per esempio mescole o polimeri che incorporano riempitivi o additivi). Si definiscono invece *nanostrutturati* quei materiali in cui il nanosistema (particella o molecola) è interconnesso in modo diretto alla matrice attraverso legami chimici [Corriu (2003)].

1.2 Proprietà e strategie di preparazione

Le innovative proprietà chimico-fisiche dei nanosistemi si possono attribuire principalmente a due effetti di natura diversa:

- **effetti di dimensione (*finite-size effects*)**

Al diminuire delle dimensioni delle particelle di un materiale, la struttura elettronica cambia dalla caratteristica banda a quella di livelli energetici discreti [Alvisatos (1996)]. Questo confinamento quantico comporta una variazione delle proprietà (opto)elettroniche, spettroscopiche e fotochimiche del materiale (ad esempio, nei semiconduttori si registra un allargamento della banda di assorbimento). Anche per quanto riguarda le proprietà termodinamiche, nei nanocristalli si è inoltre osservato un sensibile abbassamento della temperatura fusione. Come conseguenza diretta della bassa dimensionalità dei nanosistemi, anche le transizioni di fase, come la transizione solido-solido, mostrano profonde variazioni: ad esempio, con il diminuire delle dimensioni cresce la pressione richiesta per la transizione.

- **effetti di superficie e di interfaccia** (*surface and interface effects*)

In una particella nanometrica, un'elevata percentuale di atomi sono atomi di superficie o di interfaccia. Questa peculiarità influenza notevolmente la reattività e i processi chimici come, ad esempio, quelli di adsorbimento e di catalisi.

Queste proprietà del tutto innovative hanno dato origine ad un rapido e intenso sviluppo della ricerca riguardante la progettazione/manipolazione di sistemi molecolari aggregati su scala nanometrica. Si tratta, quindi, di processi *bottom-up*, in cui gli aggregati vengono “costruiti” a partire dai loro ultimi costituenti atomici e molecolari (*Lego Chemistry*), modulandone le dimensioni e la natura delle interazioni chimiche: queste sintesi “programmate” consentono di controllare già in fase di preparazione le funzionalità e le proprietà attraverso una opportuna scelta di molecole-precursore [Gross (2000)].

Un modo alternativo per ottenere nanosistemi è quello di partire dal materiale in forma massiva e ridurne le dimensioni fino ad arrivare alle dimensioni desiderate utilizzando processi di tipo essenzialmente fisico (per es. macinazione, tecniche litografiche, ecc). Questo secondo tipo di approccio, che viene definito come *top-down*, non consente tuttavia di conseguire un controllo puntuale sulle caratteristiche finali del materiale e non permette inoltre di ottenere strutture con dimensioni inferiori a 50-70 nm.

Le sintesi per via chimica sono inoltre contraddistinte dall'uso di condizioni relativamente blande, che permettono di agire sulle caratteristiche del processo di sintesi in modo più immediato e puntuale ed evitano il ricorso ad apparecchiature complesse e costose [Maissel & Glang (1983); Minnaja *et al.* (1991)].

Nell'ambito delle metodologie chimiche di tipo “*bottom-up*”, il metodo sol-gel offre una serie di notevoli vantaggi per la preparazione di materiali nanofasici sia in fase massiva (monoliti) che in strato sottile [Spencer (1994); Hench & West (1990); Carpenter *et al.* (1997)]. Queste tecniche sono infatti contraddistinte dall'impiego di condizioni operative blande (*chimie douce*). L'elevato numero di gradi di libertà permette inoltre di modulare in modo estremamente preciso le caratteristiche del film o del gel ottenuti agendo sui

parametri chimici (natura del precursore, condizioni di reazione, rapporti tra i reagenti). Il metodo è particolarmente adatto per la preparazione di strati sottili. Utilizzando il metodo sol-gel è possibile preparare film di materiali amorfi o policristallini con spessore variabile, sia monocomponente che contenenti al loro interno *cluster* o molecole con peculiari caratteristiche funzionali. Il metodo sol-gel si è rivelato molto efficace per la preparazione di materiali ibridi inorganici-organici nanocompositi, descritti nel paragrafo successivo.

1.3 Materiali ibridi

I materiali ibridi inorganici-organici rappresentano una delle frontiere scientifiche attualmente più esplorate in molti ambiti disciplinari, dalla chimica alla fisica, dall'ingegneria alla scienza dei materiali, alla biologia e biomedicina. L'idea fondamentale che ha determinato lo sviluppo di questo tipo di materiali è infatti quella di associare, su scala molecolare, unità organiche ed inorganiche in modo tale da ottenere una combinazione sinergica delle proprietà tipiche di ognuna delle due classi di costituenti [Sanchez *et al.* (1992); Novak (1993); Mark (1996)].

L'incorporazione di molecole o di aggregati inorganici (sotto forma di *cluster*) all'interno di una matrice polimerica o, viceversa, la dispersione o l'inglobamento (*embedding*) di molecole organiche in una matrice inorganica, può impartire al materiale le proprietà tipiche sia dei materiali organici (elasticità, flessibilità, facile processabilità), sia le caratteristiche tipiche di quelli inorganici (stabilità termica, proprietà ottiche, magnetiche, elettriche).

Ulteriori proprietà possono inoltre emergere dalla sinergia che si instaura tra i componenti. La modifica sia della natura chimica che della composizione degli elementi costituenti consente di modulare le proprietà chimico-fisiche, meccaniche, morfologiche e funzionali del materiale ibrido finale.

Un ruolo importante è inoltre giocato dalla disposizione reciproca dei componenti (statistica, a blocchi, ecc), e quindi dalla nanostruttura del materiale stesso [Schubert *et al.* (2001)].

L'ampia varietà di questi materiali non consente di effettuare una rigida classificazione. Da un punto di vista chimico è possibile tuttavia identificare due classi di materiali ibridi inorganico-organici. Alcuni esempi sono schematizzati in figura 1.1

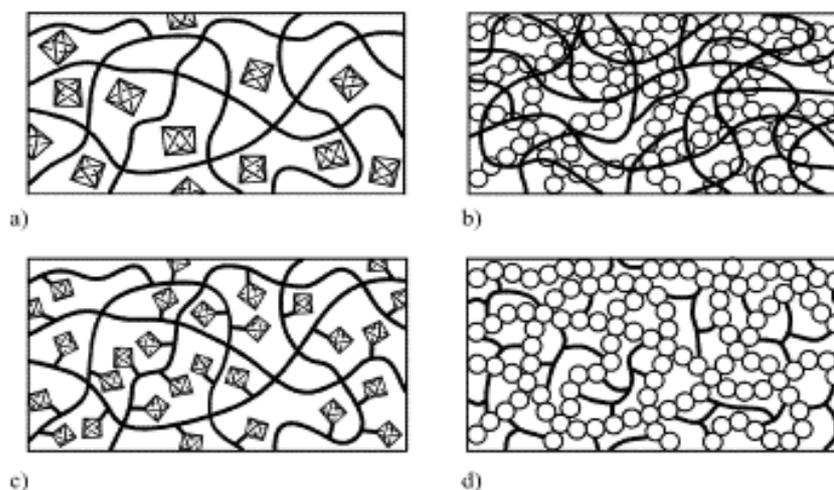


Figura 1.1 Tipologie di materiali ibridi

Materiali ibridi di classe I

In questo tipo di materiali non c'è formazione di legame chimico tra le specie costituenti, e le interazioni chimiche sono di tipo debole, come ad esempio forze di van der Waals o legami ad idrogeno. Esempi di questi tipi di materiale sono generalmente costituiti da particelle inorganiche (ad es. cluster metallici) inglobati in una matrice polimerica o, viceversa, molecole organiche con particolari proprietà (coloranti, fluorescenti) inglobate in matrici inorganiche come la silice (figura 1.1a). A questa classe di composti appartengono anche i reticoli interpenetrati (IPNs, *InterPenetrating sNetworks*), nei quali il reticolo inorganico e quello organico sono intimamente interpenetrati senza però interagire attraverso legami chimici (figura 1.1b). Questi materiali, omogenei a livello macroscopico, presentano però una separazione di fase a livello microscopico e le proprietà che ne derivano sono semplicemente la somma delle proprietà dei componenti.

Materiali ibridi di classe II

La seconda classe di materiali ibridi è caratterizzata dalla presenza di veri e propri legami chimici (di tipo ionico o covalente) fra le specie costituenti il sistema. In questa seconda classe vanno annoverati reticoli misti inorganico-organici (figura 1.1d) oppure molecole organiche o particelle stabilmente legate ad una matrice inorganica o, viceversa, cluster inorganici opportunamente ancorati ad una fase organica (figura 1.1c) tramite gruppi funzionali opportuni [Kickelbick (2003), Gross (2000)]. Questo particolare approccio garantisce un'intima e uniforme distribuzione delle specie nella matrice del materiale ed assenza di separazione di fase a livello microscopico.

Come già sottolineato in precedenza, il requisito importante che i materiali ibridi devono avere per esplicitare al meglio le loro proprietà è rappresentato dall'omogeneità nella distribuzione delle specie ospiti all'interno del materiale. Infatti le proprietà chimico-fisiche sono influenzate non solo dalle specie componenti, bensì anche dalle posizioni reciproche occupate dalle stesse, ovvero dalla microstruttura. Questo fatto assume particolare rilevanza nei materiali nanostrutturati nei quali l'omogeneità e l'assenza di separazioni di fase deve essere raggiunta a livello molecolare per conseguire le proprietà desiderate. È necessario quindi implementare vie sintetiche tali da permettere, già in fase di sintesi, un'elevata omogeneità di distribuzione delle specie componenti ed un buon controllo sulle caratteristiche del materiale finale.

In questo contesto sono stati preparati in questo lavoro di tesi materiali ibridi ottenuti per reazione chimica di polioossometallati di metalli di transizione (Zr, Hf) con trialcossisilani funzionalizzati con un gruppo metacrilato $[(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}(\text{O})-(\text{CH}_2)_x-\text{Si}(\text{OR})_3]$. I *cluster*, anch'essi funzionalizzati con un numero variabile di gruppi metacrilato, possono essere copolimerizzati con il gruppo metacrilato dell'alcossisilano il quale, nel contempo, idrolizza e condensa a formare un reticolo tridimensionale di silice. Utilizzando questo metodo, il *cluster* viene stabilmente ancorato, attraverso la formazione di legami covalenti alla matrice silicea che si va formando. L'ibrido ottenuto è un materiale costituito da un reticolo siliceo inglobante polioossometallati di zirconio ed afnio, uniformemente distribuiti all'interno della matrice. Una successiva calcinazione

ad elevate temperature determina la formazione di nanoparticelle di ossidi omogeneamente disperse in silice. L'approccio si è rivelato molto efficace per la realizzazione di materiali nanocompositi a base di ossidi misti ($\text{SiO}_2\text{-HfO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-HfO}_2\text{-ZrO}_2$) caratterizzati da un elevato grado di omogeneità molecolare.

1.4 Sistemi a base di ossidi misti: $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{HfO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2\text{-SiO}_2$

Tra i materiali nanostrutturati, una particolare rilevanza scientifica e tecnologica è quella assunta dai materiali multicomponente a base di ossidi, sistemi che trovano svariate applicazioni in numerosi campi tecnologici. In particolare, un notevole interesse è rivolto alle caratteristiche microstrutturali di tali sistemi dal momento che l'eventuale separazione di fase può compromettere le prestazioni e le applicazioni di tali materiali. Questi sistemi possono essere ottenuti in modo efficace a partire da gel, la cui omogeneità molecolare viene preservata nel materiale finale. In questo contesto, il metodo sol-gel rappresenta un approccio particolarmente versatile a questo tipo di materiali. Il processo sol-gel [Brinker & Scherer (1990)] consente di preparare materiali a base di ossidi attraverso l'idrolisi e la policondensazione di precursori molecolari in reazioni cineticamente controllate e che decorrono in condizioni di reazione blande. Il principale ostacolo all'ottenimento di materiali a base di ossidi multicomponente risiede nella differente velocità di reazione dei precursori (generalmente alcossidi) [Sakka *et al.* (1980)] che può determinare separazioni di fase sia a livello micro- o nanometrico, sia a livello macroscopico. Sebbene siano state ottimizzate metodologie di sintesi tali da evitare una separazione di fase su scala macroscopica, l'ordinato assemblaggio degli elementi costitutivi su scala molecolare o nanoscopica risulta tuttora difficile da controllare. Due sono gli approcci che possono essere sviluppati per la sintesi di materiali multicomponente a base di silice e ossidi di metalli di transizione (Hf, Zr). Il primo si basa sul controllo della disposizione dei componenti molecolari durante il processo sol-gel. A questo scopo, due precursori molecolari **A** e **B** sono ancorati l'un l'altro attraverso uno spaziatore organico. Generalmente vengono utilizzati alcossidi di metalli sostituiti con gruppi organici, ad esempio alcossisilani del tipo

$(\text{RO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{X}$ (SiO_2 rappresenta la fase **A**) in cui **X** è un gruppo coordinante. Tali gruppi organici consentono di ancorare il composto metallico al reticolo siliceo che si va formando nel corso del processo sol-gel. Il vantaggio di questo metodo è che un sistema bi-componente viene trasformato in un unico precursore (*single-source precursor*). In tal modo, un'elevata (idealmente molecolare) dispersione dei due componenti viene ottenuta durante il processo sol-gel. Nanocompositi costituiti da una fase **B** dispersa in modo omogeneo nella fase **A** sono ottenuti attraverso un trattamento termico controllato del gel che favorisca la combustione e quindi l'eliminazione della fase organica, consentendo nel contempo la crescita delle particelle della fase **B**. Esempi di questo approccio sono la preparazione di nanoparticelle di metalli e di ossidi di metalli di transizione in silice, o titania e zirconia utilizzando alcossidi di metalli di transizione sostituiti con gruppi amminici in funzione di agenti complessati, o ancora di nanoparticelle di TiO_2 in silice utilizzando un organoalcossisilano funzionalizzato con un gruppo β -dichetonato [Rupp *et al.* (2002)]. Il secondo approccio prevede l'utilizzo di nanoparticelle (fase **B**) di ossidi di metallo preformate e sulla dispersione di tali clusters in una matrice (fase **A**) di un altro ossido. Questo obiettivo può essere conseguito attraverso il processo sol-gel del precursore di **A** in presenza di un cluster strutturalmente definito che funga da precursore di **B**. Per evitare l'agglomerazione e la coalescenza dei cluster **B**, è opportuno che questi siano circondati e "protetti" da gruppi organici durante il processo sol-gel. Tali gruppi possono anche essere utilizzati per "ancorare" in modo efficiente il cluster alla matrice che si va formando attraverso l'instaurarsi di legami covalenti. Tali gruppi organici vengono poi rimossi per successiva calcinazione. Questo secondo approccio è stato adottato in questo lavoro di tesi per lo sviluppo di materiali a base di ossidi misti (cluster di ossidi singoli e misti in matrice silicea). Nel lavoro di tesi, oxocluster del tipo $\text{M}_x(\text{OH})_y\text{O}_w(\text{OMc})_z$ (OMc = metacrilato) con differenti metalli di transizione ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$) e recanti gruppi polimerizzabili (nella fattispecie metacrilato) sono stati copolimerizzati con particolari trialcossisilani del tipo $(\text{RO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{X}$, in cui **X** rappresenta un gruppo polimerizzabile. Il silano è stato pre-idrolizzato e successivamente copolimerizzato (polimerizzazione radicalica) con il cluster, che viene quindi stabilmente ed omogeneamente ancorato alla matrice di silice che si va formando (attraverso le reazioni di idrolisi e condensazione che avvengono durante il

processo sol-gel). A seguito della calcinazione ad elevate temperature (800°C) viene promossa la decomposizione delle parti organiche e la formazione della matrice silicea e quella dell'ossido.

Nel corso di questo lavoro di tesi sono stati realizzati e caratterizzati sia materiali massivi che strati sottili a base di ossidi inglobati in matrice di silice del tipo $\text{SiO}_2\text{-MO}_2$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$). In particolare, sono stati utilizzati a questo fine differenti oxocluster di metalli di transizione come precursori degli ossidi "ospiti" ed il silano $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COO}-(\text{CH}_2)_n\text{-Si}-(\text{OR})_3$ (con $n = 1$ o 3 e con $\text{R} =$ metile o etile), come precursore della matrice di silice "ospitante", che si lega all'oxocluster attraverso copolimerizzazione dei rispettivi gruppi metacrilato.

Lo schema della strategia di sintesi di ossidi misti a base di silice contenenti oxocluster di zirconio e/o afnio è riportata in figura 1.2, mentre i silani funzionalizzati utilizzati in questo lavoro di tesi sono riportati in figura 1.3.

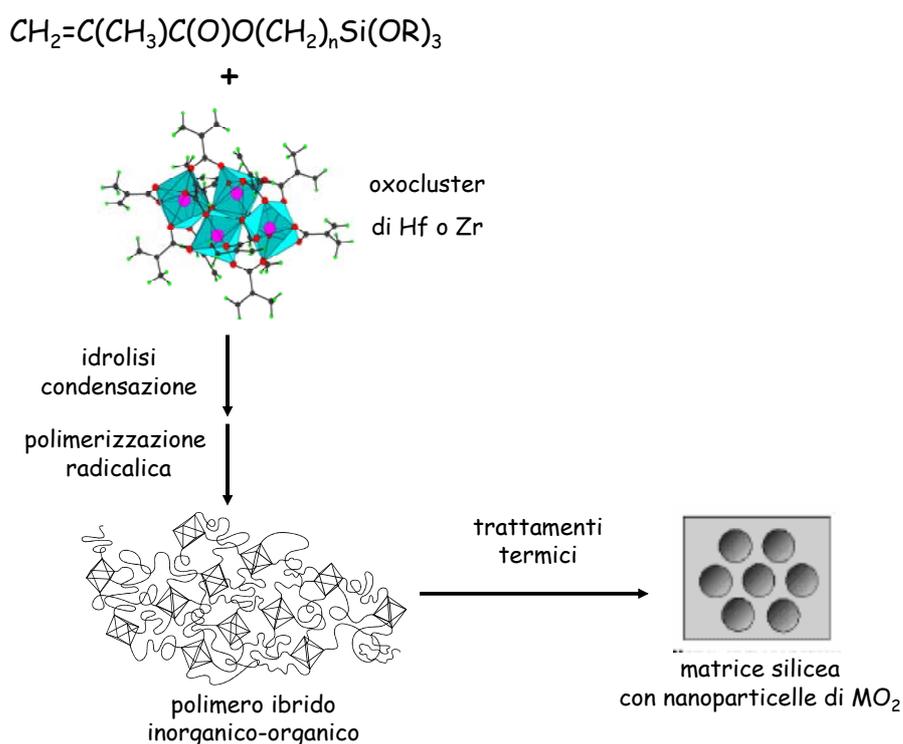


Figura 1.2 Schema della strategia di sintesi adottata per la preparazione di ossidi misti a base di silice

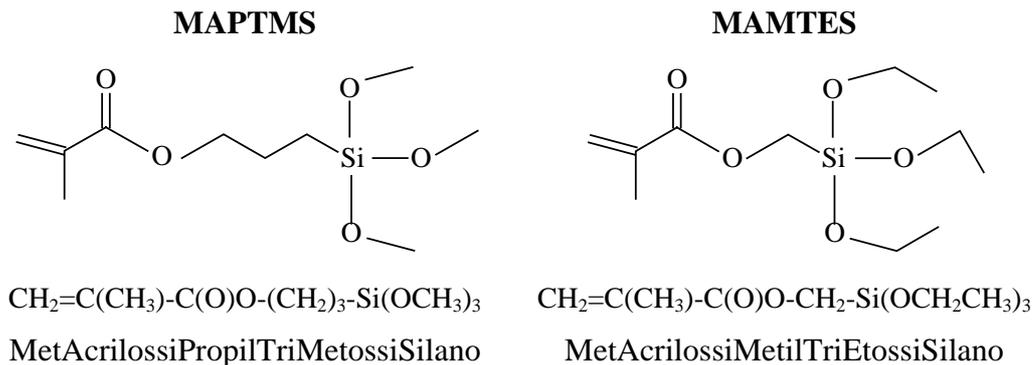


Figura 1.3 Silani utilizzati nel lavoro di tesi

1.5 Applicazioni degli ossidi misti $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ e $\text{HfO}_2\text{-SiO}_2$

Tra i materiali multicomponente a base di ossidi in silice, riscuotono forte interesse sistemi bicomponente del tipo $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ e $\text{HfO}_2\text{-SiO}_2$ in quanto sono caratterizzati da proprietà termiche, meccaniche ed ottiche notevoli e possono essere utilizzati in un ampio spettro di applicazioni. Le caratteristiche principali della zirconia e dell'afnia sono essenzialmente la stabilità termica (si tratta di ossidi altofondenti) e l'inerzia chimica, ma questi ossidi presentano anche interessanti proprietà ottiche e fotocatalitiche. Ossidi misti silice-zirconia sono stati studiati come materiali strutturali perché sono caratterizzati da basso coefficiente di espansione termica, elevata resistenza alla frattura ed ottima stabilità e durabilità nei confronti degli agenti chimici [Simhan *et al.* (1983), Paul *et al.* (1977)]. L'introduzione di questi ossidi in matrici di silice ha quindi lo scopo di migliorarne le proprietà chimiche e soprattutto fisiche, o di introdurre particolari funzionalità. Per la zirconia è nota l'attività catalitica nei confronti dell'idrogenazione di olefine e nell'isomerizzazione della paraffine, dovuta prevalentemente alle proprietà acido-base di questo ossido. L'ossido di zirconio supportato su matrice silicea, sia in polvere che come film sottile, si è dimostrato molto attivo [Itoh *et al.* (1974), Miller *et al.* (1996)]. In particolare, sistemi $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ preparati via sol-gel si sono rivelati attivi in reazioni di isomerizzazione di alcheni sostituiti [Moon *et al.* (1997)]. Nell'ambito delle applicazioni in microelettronica, esiste un forte interesse verso questi ossidi misti $\text{MO}_2\text{-SiO}_2$ (M=Zr, Hf) in quanto si configurano come ottimi candidati come materiali

dielettrici per la realizzazione di dispositivi (*transistor*) nei quali sia necessaria una elevata permittività. In questi strati sottili misti, la componente di ossido conferisce migliori proprietà dielettriche, mentre la componente silicea impartisce resistenza alla cristallizzazione ed interfacce elettricamente neutre [Maria *et al.* (2002)].

Le proprietà di questi sistemi misti sono fortemente influenzate dalla concentrazione della specie ospitata, dal grado di mescolamento e dalla microstruttura. Una valida strategia per ottenere le proprietà desiderate è quella di utilizzare, nella soluzione sol-gel, un unico precursore che supporti le due specie che poi daranno origine all'ossido misto. Una molecola precursore già utilizzata è $M[\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3]_4$ (M= Zr, Hf) dove, a seguito della reazione di idrolisi-condensazione di questo precursore, si ottiene un reticolo dove sono uniformemente distribuiti metallo e silicio [Terry *et al.* (1997)]. Questi precursori (*single source*) consentono di ottenere un ossido misto finale con elevato grado di omogeneità.

CAPITOLO 2

Il metodo sol-gel

I primi studi sul metodo sol-gel sono attribuiti a Ebelmen e Graham che nel 1846 studiarono la formazione di gel di silice partendo da alcossidi di silicio [Brinker & Scherer (1990)]. L'interesse verso questa metodologia di sintesi è però aumentata notevolmente negli ultimi decenni in seguito alla crescente richiesta di materiali innovativi e di tecniche alternative per la loro sintesi. Attraverso il metodo sol-gel è possibile sintetizzare materiali inorganici (ossidi, materiali vetrosi) sia allo stato amorfo che policristallino e anche materiali ibridi. Il metodo consente, grazie ai numerosi parametri su cui si può agire, di realizzare materiali con elevato grado di omogeneità e purezza sia in forma massiva che in forma di strato sottile.

Il metodo sol-gel viene classificato come una metodologia di sintesi di “chimica dolce”, in quanto lo stato solido viene ottenuto a partire dalle basse temperature, operando in condizioni sperimentali particolarmente blande, a differenza di altre tecniche che richiedono invece condizioni operative più drastiche.

Da un punto di vista chimico, il processo coinvolge una serie di reazioni di idrolisi e condensazione che, in una prima fase, comportano l'ottenimento di un “sol” ovvero di una dispersione di particelle colloidali in un liquido; nella fase successiva si ha la formazione del “gel”, che consiste in un reticolo rigido ancora immerso nel liquido. In base ai trattamenti successivi che si effettuano sul gel, si possono ottenere materiali in forma massiva, film sottili, polveri, fibre.

La versatilità del metodo è riconducibile all'elevato numero di parametri sperimentali che entrano in gioco: natura delle specie chimiche di partenza, temperatura, solvente, catalizzatore, rapporti stechiometrici fra le specie.

La variazione e l'ottimizzazione di tali parametri consente di orientare nel modo voluto il processo, e di ottenere materiali con le caratteristiche chimico-fisiche desiderate.

2.1 Precursori sol-gel

I precursori utilizzati nel metodo sol-gel possono essere generalmente alcossidi, acetati, acetilacetoni o anche sali inorganici come cloruri e nitrati.

Gli alcossidi sono i precursori comunemente più usati nel processo sol-gel sia perché contengono già il legame M-O, sia perché le caratteristiche chimico-fisiche sono modulabili in funzione della natura di M e dei gruppi alcossidici ad esso legati. In genere la reattività nei confronti dell'idrolisi è particolarmente spiccata per gli alcossidi di metalli di transizione in quanto il centro metallico risulta suscettibile di attacco nucleofilo e in grado di espandere il numero di coordinazione. Nel caso del silicio la reattività è meno spiccata in quanto il legame Si-O è meno polarizzato rispetto ad un legame M-O. La natura del gruppo OR influenza la reattività dell'alcossido nei confronti dell'idrolisi e condensazione, influenzando così quindi anche le caratteristiche del prodotto finale. In generale, i gruppi elettronegativi aumentano la reattività verso l'idrolisi, mentre i gruppi con notevole ingombro sterico inibiscono la reattività. Oltre alle proprietà chimiche, le specie costituenti l'alcossido ne determinano le proprietà fisiche: in generale, gli alcossidi di metalli elettropositivi sono solidi e non volatili, mentre quelli dei metalli di transizione leggeri sono composti liquidi e volatili.

2.1.1 Silani bifunzionali con gruppi polimerizzabili

Come già menzionato nel Capitolo 1, la preparazione di ossidi multicomponente omogenei su scala molecolare richiede l'ottimizzazione di procedure sintetiche che consentano di evitare separazioni di fase e di conseguire un'uniforme interdispersione delle due componenti, inorganica ed organica.

In questo contesto, il ricorso a silani bifunzionali consente di conseguire un buon controllo sulle caratteristiche composizionali e microstrutturali del materiale finale ed un'efficace incorporazione di specie ospiti all'interno di una matrice di silice. In particolare, precursori bifunzionali in cui un gruppo organico polimerizzabile sia stabilmente legato, attraverso legame covalente, ad una parte silossanica che può dare origine, attraverso reazioni di idrolisi e condensazione, ad un reticolo di silice,

consentono di incorporare in modo molecolarmente uniforme specie organiche o ibride all'interno di una matrice inorganica di silice [Soppera *et al.* (2002)]. In questo modo, i reticoli che si formano si compenetrano dando origine ad un materiale microscopicamente omogeneo. Tali precursori, di formula generale $R'-(CH_2)_x-Si(OR)_3$ sono costituiti da un gruppo organico polimerizzabile R' , una parte silossanica OR (in cui $R =$ gruppo alchilico). Lo spaziatore centrale, che può avere lunghezza e natura chimica diverse, contribuisce a ridurre il grado di reticolazione della struttura ed impartisce flessibilità al sistema. Questo tipo di silani è già stato estesamente utilizzati per la preparazione di svariate tipologie di materiali ibridi inorganici-organici [Turner *et al.* (1997), Chan *et al.* (2001), Jang *et al.* (2002), Blum *et al.* (1999)]. La reazione tra tali precursori, alcossidi metallici ed acido metacrilico (come legante bidentato) si è rivelata inoltre efficace per incorporare specie metalliche (Ti, Zr, Hf, Al etc.) in matrice di silice [Saravanamuttu *et al.* (1998), Park *et al.* (2001), Soppera *et al.* (2002)]. Il MAPTMS utilizzato in questo lavoro di tesi è stato ad esempio già utilizzato per preparare materiali a base di ZrO_2-SiO_2 [Nass *et al.* (1990)].

2.2 Stadi del metodo sol-gel

Il processo sol-gel coinvolge quattro stadi principali, schematizzati come segue nella figura 2.1.

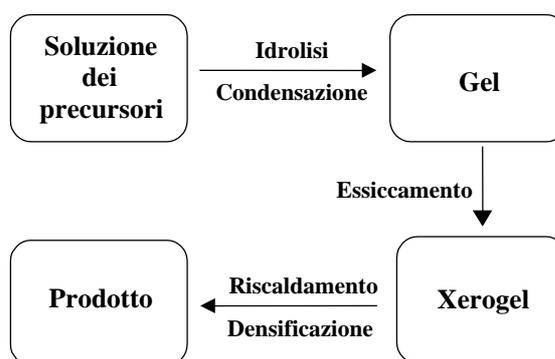


Figura 2.1 Fasi del processo sol-gel

2.2.1 Soluzione dei precursori

La preparazione della soluzione dei precursori richiede il mescolamento dei vari reagenti: il precursore(i), il solvente organico, l'acqua per le reazioni di idrolisi ed eventualmente il catalizzatore.

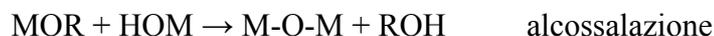
2.2.2 Trasformazione sol-gel

Come detto in precedenza, le reazioni che determinano il passaggio da sol a gel sono, nel caso degli alcossidi, di due tipi:

a) Reazioni di idrolisi



b) Reazioni di condensazione:



La (a) e le (b) sono reazioni competitive che si innescano quando si prepara la soluzione dei precursori; esse sono difficilmente studiabili separatamente. Tali reazioni conducono alla formazione di un gel, una struttura parzialmente solidificata contenente nel reticolo una parte del solvente e una certa quantità d'acqua, quella non utilizzata nell'idrolisi e quella prodotta in seguito alla condensazione delle specie idrolizzate. Se le reazioni di condensazione avvengono prima che l'idrolisi sia completa, si provoca una gelificazione precoce e il gel che ne deriva contiene ancora gruppi organici. Questo effetto può essere più o meno marcato a seconda delle condizioni operative.

I parametri che influiscono sul decorso della reazione e sulle proprietà del materiale finale sono molteplici; tra questi i più importanti da considerare sono: le quantità relative di acqua e alcossido in soluzione, la natura del catalizzatore, il solvente (polarità, potere solvatante), la natura del radicale organico, la temperatura, la concentrazione dei precursori, il pH della soluzione. Ad esempio, nel caso del sistema a

base di silicio, quanto maggiore è il rapporto H_2O/Si , tanto maggiore è il contributo della reazione d'idrolisi a discapito della condensazione. Quantità d'acqua sottostechiometriche favoriscono la condensazione. A seguito delle reazioni di condensazione, si formano catene polimeriche, più o meno ramificate e interconnesse, che si accrescono e portano alla formazione del gel.

La natura del catalizzatore e il pH della soluzione influenzano sia la velocità dei vari processi che la struttura del materiale. Nel caso di catalisi acida, la velocità di idrolisi diminuisce al progredire della reazione così che la policondensazione ha inizio prima che l'idrolisi sia stata completata. In questo caso, le strutture formatesi sono di tipo lineare, con poche ramificazioni. Il gel ottenuto non è particellato e presenta elevata densità. L'opposto si verifica nel caso di catalisi basica, in cui i polimeri che si formano sono molto più estesi, ramificati ma non interconnessi. Si verifica una progressiva reticolazione per congiungimento delle varie unità nel corso della gelificazione. Dopo essiccamento si ottiene un gel particellato a bassa densità, più poroso del precedente. La gelazione della soluzione è rivelata da un brusco aumento di viscosità del sistema (punto di gelo); il tempo necessario per tale trasformazione dipende dalle condizioni di lavoro scelte.

2.2.3 Invecchiamento del gel

Il tempo di gelazione dipende dalla composizione della soluzione di partenza, dalla natura dei precursori e dalla temperatura a cui avviene il processo. Inoltre è di fondamentale importanza il tipo di catalisi che, come già visto, influenza la microstruttura del gel.

Da questo momento in poi, le proprietà e la struttura del gel continuano ad evolvere, durante un processo di invecchiamento (*aging*) nel corso del quale avvengono numerosi fenomeni. Tra questi, i principali possono essere classificati come [Brinker (1990)]:

- 1) Polimerizzazione: dovuta a reazioni di condensazione dopo il punto di gelo che portano a nuovi ponti M-O-M

- 2) Sineresi: dovuta alla contrazione spontanea del sistema in seguito all'aumento di legami M-O-M formati dalla condensazione (figura 2.2). Questa contrazione e l'espulsione di liquido dai pori continuano finché il sistema si mantiene flessibile.

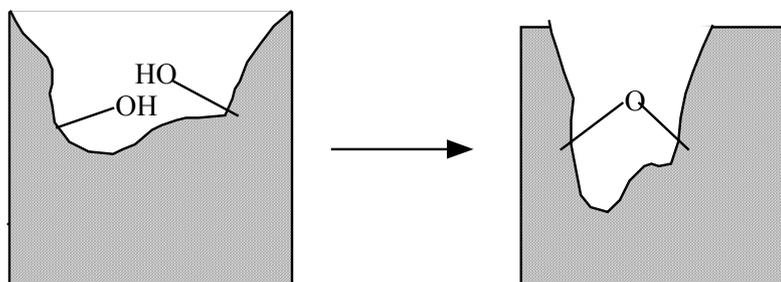


Figura 2.2 Contrazione dovuta alla condensazione tra gruppi M-OH

- 3) Segregazione: durante l'invecchiamento del gel si possono verificare fenomeni di separazione di fase e cristallizzazione, che causano la formazione di disomogeneità all'interno del sistema. Molti gel a base di ossidi idrati sono amorfi appena formati, ma l'invecchiamento del gel permette una riorganizzazione della struttura per dissoluzione e riprecipitazione, dando così luogo ad un prodotto cristallino.

2.2.4 Essiccamento (*drying*)

La fase successiva, consistente nell'essiccamento (*drying*) che si realizza trattando il gel a temperature di poco superiori a quella ambiente (50-60°C), ha lo scopo di eliminare il solvente e parte dell'acqua presente nel solido formatosi. In questo modo si verifica una notevole riduzione del volume del sistema, ed una densificazione con formazione dello *xerogel*.

2.2.5 Densificazione (*sinterizzazione*)

L'ultima fase del processo consiste nella densificazione (*sinterizzazione*). In questa fase lo *xerogel* viene riscaldato ad alte temperature per ottenere una struttura compatta con caratteristiche vetrose o policristalline. Le temperature a cui si riscalda il sistema

dipendono dalle caratteristiche che si vogliono ottenere nel prodotto finito. In genere, a causa del progressivo aumento della temperatura, lo *xerogel* subisce una contrazione accompagnata da una notevole perdita in peso dovuta alla rimozione dei residui organici e all'allontanamento dell'acqua residua ancora presente. Ulteriori trattamenti termici a temperature elevate ($>500^{\circ}\text{C}$) possono indurre fenomeni di sinterizzazione o transizione di fase.

2.3 Tecniche di deposizione di strati sottili

La tecnica sol-gel trova ampia applicazione soprattutto nella preparazione degli strati sottili supportati. Considerando che si parte da soluzioni, molecularmente omogenee, la deposizione di film sottili risulta agevole e si realizza con varie tecniche tra le quali vengono qui descritte quelle del tipo *dip coating* e *spin-coating*.

2.3.1 Dipping (o *dip-coating*)

La tecnica consiste nell'immersione del substrato nella soluzione per un certo intervallo di tempo, durante il quale il liquido aderisce alla sua superficie; quindi il substrato viene estratto dalla soluzione e, comunemente, si mantiene in posizione verticale sopra la superficie della soluzione. Per effetto della forza gravitazionale, il liquido tende a scorrere verso il basso, provocando una riduzione dello spessore del film. Contemporaneamente si verifica l'evaporazione del solvente in modo non uniforme lungo il profilo del film, cosa che provoca un aumento della concentrazione della soluzione e della velocità di gelificazione. Questo effetto comporta continue variazioni delle proprietà del film nel tempo quali: la viscosità, la densità e la tensione superficiale. La figura 2.3 riporta in modo schematico le fasi di una deposizione via *dip-coating*.

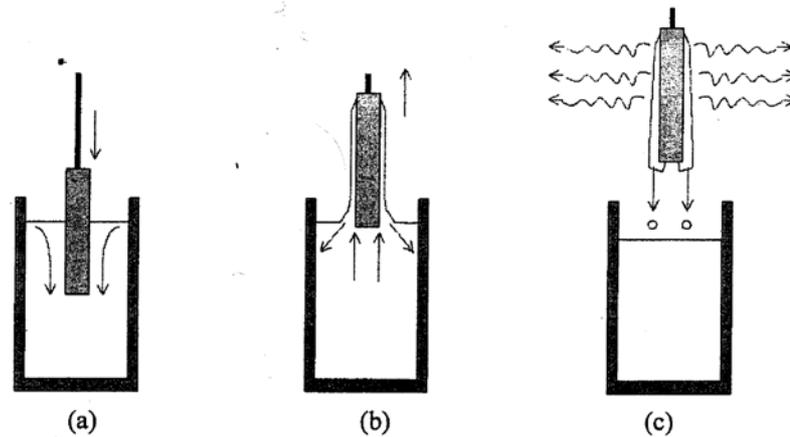


Figura 2.3 Stadi del *dip coating*: (a) immersione, (b) deposizione, (c) evaporazione

Lo spessore di un film depositato per *dipping*, si può stimare dall'equazione di Landau e Levich [Brinker (1990)]:

$$h = 0.944Ca^{\frac{1}{6}} \left(\frac{\eta U}{\rho g} \right)^{\frac{1}{2}}$$

in cui h rappresenta lo spessore del film, Ca il numero di capillarità, dato da $\eta U / \sigma$, σ la tensione superficiale della soluzione, ρ la densità della soluzione, η la viscosità, g l'accelerazione di gravità e U la velocità di estrazione. L'unico parametro su cui si può agire per modulare lo spessore del film è la velocità di estrazione in quanto i parametri relativi alla soluzione sono assunti costanti.

Spesso si possono spesso verificare problemi di uniformità dello spessore lungo la superficie del substrato; questi sono dovuti a variazioni di velocità o a oscillazioni del substrato durante la fase di immersione o di estrazione dalla soluzione. Nel lavoro di tesi, i film sono stati depositati mediante un *dipper* progettato e realizzato dal gruppo di ricerca.

2.3.2 Spinning (*spin coating*)

Il processo di *spinning* è stato sviluppato per materiali utilizzati in microelettronica ed è applicabile su substrati di piccole dimensioni, ad esempio lenti per l'ottica.

Questo metodo prevede la distribuzione di una certa quantità di soluzione su un substrato posto sopra un supporto orizzontale rotante. Durante la rotazione, il liquido si distribuisce sul substrato per effetto della forza centrifuga, dando origine ad un ricoprimento il cui spessore dipende dal bilancio tra la forza centrifuga e la viscosità della soluzione dei precursori. Il processo è rappresentato schematicamente nella figura 2.4 [Bornside (1987)].

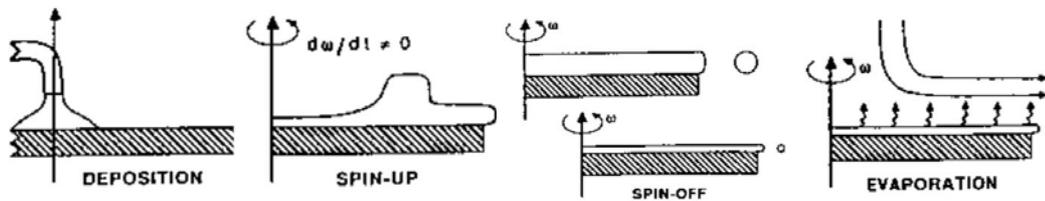


Figura 2.4 Stadi dello *spin coating*:

Una stima quantitativa dello spessore dei film prodotti per *spinning* la si può avere ricorrendo alla seguente equazione [Meyerhofer (1978)]:

$$h = \left(1 - \frac{\rho_A^0}{\rho_A}\right) \cdot \left(\frac{3\eta e}{2\rho_A^0 \omega^2}\right)^{1/3}$$

dove h è lo spessore finale del film, ρ_A è la massa per unità di volume del solvente volatile, ρ_A^0 il suo valore iniziale, e la velocità di evaporazione del solvente, η la viscosità e ω la velocità angolare. La tecnica dello *spin-coating* permette di depositare film su piccole superfici e da un solo lato.

CAPITOLO 3

Le tecniche di caratterizzazione

3.1 La caratterizzazione dei materiali ibridi

L'intrinseca complessità dei materiali ibridi nanocompositi richiede per la caratterizzazione l'utilizzo di molteplici tecniche che consentano di ottenere informazioni diverse e complementari per determinarne la struttura, la composizione chimica, la morfologia e il comportamento funzionale.

In questo lavoro di tesi sono state utilizzate pertanto diverse tecniche, non solo per caratterizzare le proprietà dei materiali finali, bensì anche per ottimizzarne le condizioni preparative. In questo contesto, la spettroscopia FT-IR (ATR) ed NMR sono state usate per ottimizzare i parametri di preparazione delle soluzioni dei precursori dei materiali.

La spettroscopia XPS è stata usata per determinare lo stato chimico degli elementi e ottenere informazioni sulla composizione e sulla distribuzione superficiale, mentre per la valutazione dello spessore e della distribuzione degli elementi su tutto lo strato dei film si è ricorsi alla spettrometria SIMS.

L'adesione del film al substrato è stata invece investigata attraverso test di adesione (*PULL-off test*).

Nel caso dei materiali ibridi in forma di gel, ulteriori informazioni strutturali riconducibili al grado di reticolazione sono state ottenute attraverso studi di NMR di stato solido che, nel caso particolare di materiali a base di silice, ha permesso anche di valutare il grado di condensazione conseguito all'interno della matrice.

Mediante analisi EXAFS (condotte nell'ambito di una collaborazione scientifica con il gruppo del Prof. Helmut Bertagnolli dell'Università di Stoccarda) è stato anche possibile investigare l'ordine a corto raggio e lo stato chimico degli elementi presenti nei i materiali preparati come gel.

Per ottenere informazioni relative alla microstruttura e al grado di cristallizzazione nei campioni calcinati è stata utilizzata la diffrazione di raggi X.

La complementarità tra le varie tecniche è illustrata in Figura 3.1.

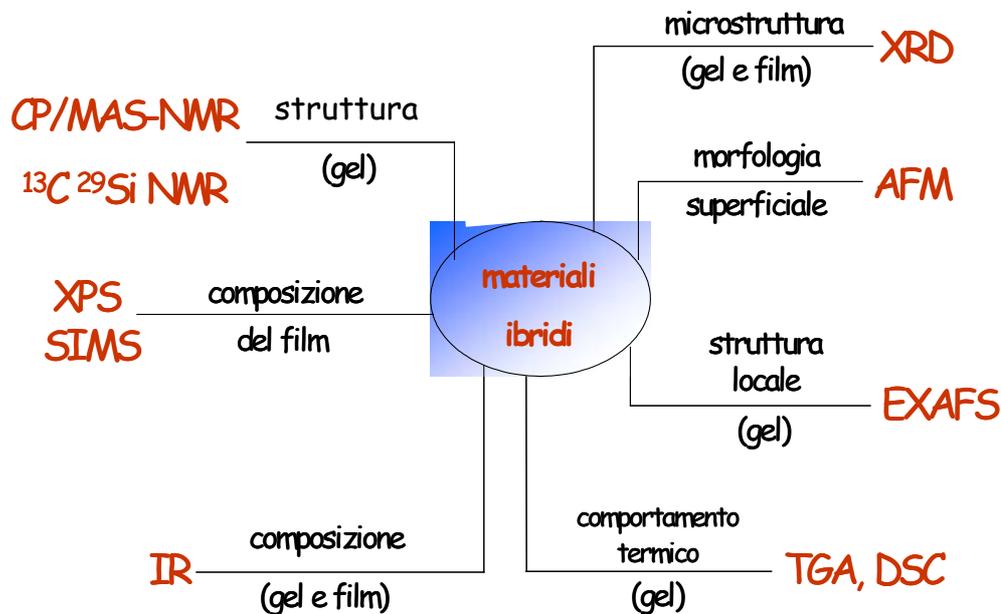


Figura 3.1 Schema riassuntivo delle caratterizzazioni effettuate sui materiali ibridi

3.2 Spettroscopia di fotoelettroni da raggi X (XPS)

La spettroscopia fotoelettronica di raggi X (XPS), nota anche con l'acronimo ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*), è una tecnica che si basa sull'analisi di fotoelettroni emessi, in seguito ad irraggiamento del campione con raggi X, in funzione della loro energia di legame [Brigg & Seah (1983); Ertl & Küppers (1985)].

Il principio su cui si basa l'analisi XPS è l'effetto fotoelettrico (figura 3.2): quando un sistema è colpito da una radiazione elettromagnetica di opportuna energia $h\nu$, c'è una probabilità finita che un fotone sia assorbito e che un certo elettrone sia promosso ad un livello non occupato, o che sia emesso come fotoelettrone.

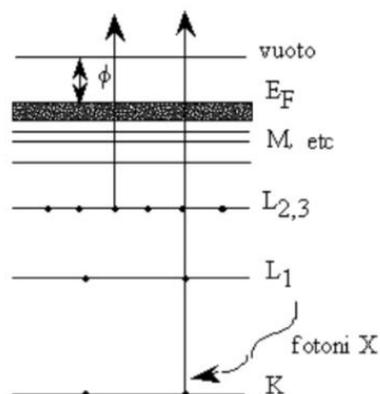


Figura 3.2 Schema del fenomeno di fotoemissione

Il bilancio energetico del processo corretto con la funzione lavoro del solido ϕ_S è descritto dalla relazione di Einstein [Einstein (1905)]:

$$h\nu = BE + KE + \phi_S$$

in cui ν è la frequenza della radiazione incidente, BE (*Binding Energy*) è l'energia di legame dell'elettrone (*Binding Energy*) definita rispetto al livello di vuoto, mentre KE (*Kinetic Energy*) rappresenta l'energia cinetica del fotoelettrone e dipende dal livello da cui è stato emesso.

Nota quindi la frequenza della radiazione incidente, dalla misura dell'energia cinetica degli elettroni emessi è possibile calcolare l'energia di legame dell'elettrone fotoemesso.

Affinchè avvenga fotoemissione, l'energia $h\nu$ della radiazione incidente deve essere superiore all'energia di legame: solo così si può indurre l'emissione di elettroni da gusci differenti e da atomi differenti originando un fascio polienergetico di elettroni.

In seguito al processo di fotoemissione indotta da radiazione X, nei livelli energetici più interni (*core*) vengono a crearsi delle lacune, il cui decadimento avviene tramite riempimento da parte di elettroni provenienti dai livelli energetici più esterni.

Il processo di ricombinazione elettrone-lacuna può avvenire in maniera radiativa o non radiativa: nel primo caso si ha l'emissione di fotoni X (fluorescenza X), nel secondo caso viene emesso un elettrone Auger proveniente da gusci più esterni (ricombinazione Auger). Gli elettroni così fotoemessi provengono da strati superficiali del materiale in quanto, anche se la penetrazione dei raggi X è di qualche μm , il cammino libero dell'elettrone nel materiale è ridotto a pochi nm a causa dei fenomeni di *scattering* che subisce nella matrice. Ne deriva che solo gli elettroni prossimi alla superficie vengono emessi dal materiale e per questo l'XPS si rivela una tecnica con un'elevata sensibilità superficiale. Lo spessore di materiale campionato è legato al cammino libero medio Λ_e del fotoelettrone il quale dipende dall'energia cinetica KE dello stesso.

La curva analitica che meglio interpola la dipendenza di Λ_e dall'energia cinetica nella zona di interesse per l'XPS ($E_k > 50 \text{ eV}$) è:

$$\Lambda_e(E_k) \propto (E_k)^{0.52}$$

I picchi fotoelettronici cadono a valori di BE caratteristici per ogni singolo atomo e questo permette l'identificazione qualitativa degli elementi presenti nel campione. Inoltre la posizione dei picchi di un elemento può variare anche di qualche di eV a seconda dell'intorno chimico dell'elemento o in funzione dello stato di ossidazione.

Come conseguenza dell'emissione fotoelettronica si possono avere effetti di caricamento della superficie e questo può determinare variazioni anche rilevanti nella BE dei picchi fotoelettronici.

Per il calcolo corretto delle BE si sceglie quindi un valore di riferimento noto e si effettua una calibrazione; in genere si utilizza il picco C1s del carbonio di contaminazione superficiale (285.0 eV).

Sperimentalmente si può ridurre o annullare il caricamento superficiale utilizzando un neutralizzatore (*flood gun*) che irraggia la superficie con ioni a bassa energia prodotti per via termoionica.

Oltre alle analisi di tipo qualitativo, la spettroscopia fotoelettronica consente anche di effettuare un'analisi semi-quantitativa delle specie presenti sulla superficie; per ottenere informazioni di tipo quantitativo ci si avvale di una

relazione semplificata che correla l'area dei picchi alla concentrazione relativa degli atomi di un elemento:

$$C_i = 100 \frac{A_i}{S_i} \left(\sum_j \frac{A_j}{S_j} \right)^{-1}$$

dove C_i è la concentrazione cercata, A_j l'area sperimentale del picco in questione e S_j un opportuno fattore di sensibilità.

Con la tecnica XPS è inoltre possibile effettuare un'analisi delle percentuali atomiche in funzione della profondità e quindi ottenere importanti informazioni sulla distribuzione delle specie chimiche all'interno del campione. Tale analisi viene effettuata mediante la rimozione controllata di strati successivi di campione (cicli di *sputtering*), tramite bombardamento con fascio di ioni Ar^+ a bassa energia (≤ 5 eV), ed analisi delle intensità dei vari picchi fotoelettronici dopo ogni ciclo di erosione. In questo modo si ottiene l'andamento delle percentuali atomiche in funzione del tempo di erosione.

Essenzialmente, uno spettrometro XPS è costituito da una sorgente di raggi X, una camera di fotoionizzazione in ultra-alto vuoto, un analizzatore d'elettroni, un rivelatore contatore di elettroni ed un elaboratore per l'acquisizione e la visualizzazione dei dati. L'analizzatore di elettroni consiste in un analizzatore elettrostatico a superfici emisferiche concentriche (CHA) nel quale gli elettroni uscenti dalla superficie del campione vengono discriminati in base alle loro energie cinetiche.

La necessità di lavorare in condizioni di UHV (*Ultra High Vacuum* $< 10^{-7}$ Pa) è dovuta principalmente a due motivi: in primo luogo, gli elettroni emergenti dalla superficie del campione nel tragitto verso l'analizzatore devono subire il minor numero possibile di urti; in secondo luogo, essendo l'XPS una tecnica con elevata sensibilità superficiale, è necessario ridurre il più possibile la contaminazione

della superficie del campione dovuta a specie residue eventualmente presenti presenti camera dell'analisi.

In questo lavoro di tesi, la spettroscopia fotoelettronica è stata utilizzata per studiare la composizione superficiale e la distribuzione in profondità dei campioni in forma di film sottili. Ai fini comparativi, le analisi sono state effettuate su serie rappresentative di campioni sia prima che dopo il trattamento termico ad elevate temperature.

In questo lavoro, le analisi sono state eseguite con uno spettrometro Φ 5600ci della Perkin-Elmer, provvisto sia di sorgente non monocromatica a doppio anodo Al-Mg che di sorgente monocromatica di Al. In questo lavoro è stata usata la sorgente monocromatica, (Al $K\alpha$) con energia pari a 1486.6 eV.

3.3 Spettrometria di massa di ioni secondari (SIMS)

La spettrometria di massa di ioni secondari è una tecnica di analisi utilizzata per caratterizzare la composizione della superficie e la regione prossima alla superficie dei solidi. La tecnica SIMS permette di rilevare tutti gli elementi, compreso l'idrogeno, anche in concentrazioni dell'ordine di qualche ppm. Il principio fisico su cui si basa tale tecnica di indagine è la rilevazione delle particelle emesse dal campione sottoposto a bombardamento ionico.

Un fascio di ioni (ad esempio: O_2^+ , O^- , Ar^+ , Cs^+ , Xe^+), con un'energia compresa tra 1 e 20 keV, viene diretto sulla superficie di un campione e ne provoca l'erosione. In questo modo gli atomi della superficie vengono rimossi in seguito alle cascate collisionali indotte dagli ioni incidenti. Una particella del fascio incidente, detto primario, che penetra nella zona superficiale del campione trasferisce energia tramite collisioni con gli atomi del reticolo del solido. Gli atomi a loro volta si muovono dalle posizioni originali con un'energia sufficiente a provocare altri spostamenti. Un atomo prossimo alla superficie può perciò acquisire, nella collisione con altri atomi, una quantità di moto ed un'energia tali da poter essere emesso dal materiale cui appartiene.

La probabilità di emissione dipende dalla massa, dall'energia e dall'intensità degli ioni primari e coinvolge atomi del materiale che giacciono in prossimità della superficie (la profondità media di fuga è stimata di qualche Å).

Gli atomi rimossi dal solido possono trovarsi in uno stato di carica neutro o ionizzato con carica positiva o negativa, in dipendenza delle proprietà elettroniche della superficie del campione e della specie ionica incidente.

Per condurre un'analisi composizionale del materiale analizzato è perciò necessario discriminare le specie che vengono emesse. Gli ioni secondari prodotti dal processo di erosione infatti vengono diretti in un analizzatore magnetico di massa, che separa le particelle a seconda del loro rapporto massa/carica. Se l'intensità degli ioni primari è elevata ($\sim 0.1 \text{ mA/cm}^2$), il materiale sottoposto all'analisi viene progressivamente eroso: l'analisi delle particelle emesse a varie profondità di erosione permette quindi la ricostruzione del profilo di concentrazione all'interno del materiale stesso.

La velocità di erosione (*sputtering*) delle superfici dei solidi è caratterizzata dalla resa di *sputtering* Y , definita come rapporto tra il numero totale di particelle emesse e il numero di ioni incidenti. Tale grandezza dipende dalla struttura e dalla composizione del bersaglio, dai parametri caratterizzanti del fascio incidente (quali la sua energia, il suo numero atomico e la sua intensità) e dalla geometria di incidenza adottata per bombardare il materiale.

In questo lavoro di tesi la spettrometria di massa di ioni secondari è stata utilizzata per studiare il profilo di profondità dei film sottili prima e dopo il trattamento termico ad alta temperatura.

Lo strumento impiegato per le analisi SIMS è un spettrometro di massa *CAMECA ims 4f*, schematizzato in figura 3.3, usando un fascio primario di ioni Cs^+ . Per evitare interferenze di massa è stata adottata la configurazione in alta risoluzione e il caricamento indotto sul campione è stato neutralizzato con elettroni prodotti da un cannone elettronico (*electron gun*). Per il calcolo della velocità di erosione, la profondità del cratere è stata misurata con un profilometro meccanico (Tencor Alpha Step profilometer).

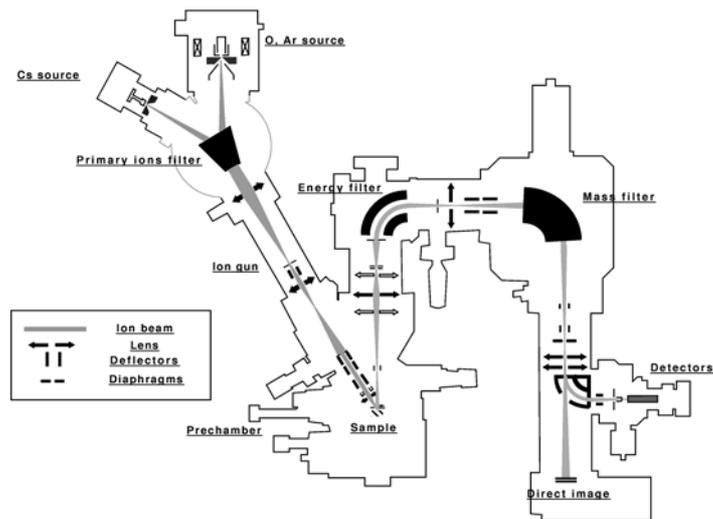


Figura 3.3. Schema generale del spettrometro di massa CAMECA ims 4f

3.4 Diffrazione di raggi X (XRD)

La diffrazione a raggi X è una tecnica che consente di ottenere dati strutturali ed informazioni sulle fasi cristalline costituenti il campione in esame.

Questa tecnica si basa sulla diffusione (*scattering*) coerente della radiazione X da parte di centri diffusori distribuiti spazialmente in modo regolare (come avviene in un materiale cristallino) con distanze dello stesso ordine di grandezza della lunghezza d'onda (λ) della radiazione utilizzata.

La condizione di interferenza costruttiva tra i raggi X diffusi dai piani atomici di un cristallo è descritta dalla legge di Bragg (si veda la figura 3.4) [Klug & Alexander (1954)]:

$$2d_{hkl}\sin\vartheta = n\lambda$$

n = ordine di diffrazione;

λ = lunghezza d'onda della radiazione incidente;

d_{hkl} = distanza interplanare tra due piani reticolari con indici di Miller (hkl);

ϑ = angolo di incidenza formato dalla direzione dei raggi X e dalla famiglia di piani.

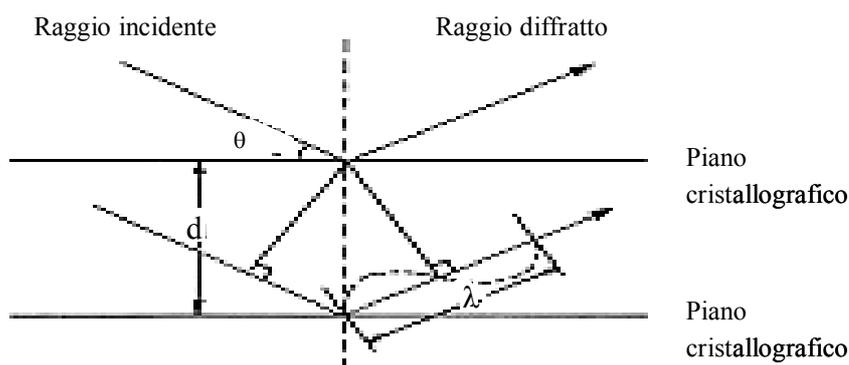


Figura. 3.4 Rappresentazione geometrica della legge di Bragg.

La diffrazione dei raggi X non è una tecnica di analisi di superficie, in quanto sia il *beam in* che il *beam out* sono costituiti da fotoni, che quindi presentano, rispettivamente, una profondità di penetrazione e una profondità di fuga elevate; in compenso il danneggiamento del campione è trascurabile. È possibile però limitare la profondità di penetrazione del raggio incidente e massimizzare l'intensità dei segnali provenienti dal film rispetto a quelli del substrato adottando la configurazione strumentale ad angolo radente (*glancing angle*) [Feldman & Mayer (1986)] (si veda la figura 3.5).

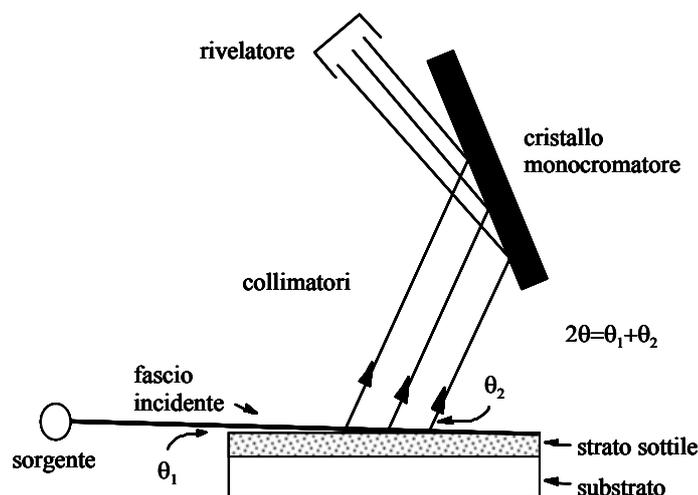


Figura 3.5 Schema di un diffrattometro a raggi X ad angolo radente.

Un tipico spettro di diffrazione è costituito da una serie di picchi, contraddistinti ognuno da una propria intensità, ampiezza e posizione (quest'ultima espressa

come 2θ , ovvero la somma dell'angolo di incidenza e di quello di raccolta formati dal fascio incidente con la superficie del campione).

Determinando la posizione e l'intensità dei picchi e confrontandole con quelle di spettri di riferimento è possibile identificare il tipo di materiale, le varie fasi cristalline che lo compongono e il suo eventuale orientamento preferenziale.

L'ampiezza di un picco può essere invece correlata alle dimensioni dei cristalliti, tramite la formula di Scherrer [Klug & Alexander (1954)]:

$$D = K \frac{\lambda}{\Delta\omega \cos\theta}$$

D = diametro medio dei cristalliti;

K = fattore dipendente dalla forma delle particelle (è pari ad uno per cristalliti sferici);

λ = lunghezza d'onda della radiazione incidente;

$\Delta\omega$ = ampiezza a metà altezza del picco (FWHM, *Full Width at Half Maximum*);

$\theta = (2\theta)_{\max}/2$, dove $(2\theta)_{\max}$ è la posizione del picco.

La formula di Scherrer si applica in genere al picco più intenso. Tuttavia, in alcuni spettri di diffrazione, in prossimità del picco principale cadono altri picchi di intensità paragonabile e difficilmente risolvibili. In questi casi è necessario introdurre nell'equazione di Scherrer i dati relativi ad un picco sufficientemente intenso e riconducibile con certezza ad un'unica fase.

Le misure per questo lavoro di tesi, sono state condotte sui film sottili in geometria ad angolo radente con uno strumento Bruker D8 ADVANCE dotato di un'accuratezza angolare di 0.001° ed una risoluzione angolare inferiore a 0.01° . Nel caso in esame, la radiazione incidente utilizzata è stata la $\text{CuK}\alpha$ di lunghezza d'onda pari a 1.54 \AA con un angolo di incidenza θ_1 pari a 0.5° . Gli spettri sono stati raccolti al variare di θ_2 , in un intervallo compreso tra 20 e 55° .

Per i campioni sotto forma di polveri le analisi sono state acquisite sempre con lo stesso diffrattometro operante in geometria Bragg-Brentano, con un'accuratezza di 0.001° e una risoluzione angolare di 0.01° .

3.5 Spettroscopia infrarossa (IR)

In questo lavoro di tesi, la tecnica FT-IR è stata utilizzata per la caratterizzazione degli ibridi tal quali e degli stessi dopo trattamento di calcinazione, sia nel caso dei film sottili che dei gel. Nel caso dei film questo sono stati depositati su lastre di silicio (100) mentre i gel sono stati analizzati come pastiglia in KBr.

Gli spettri sono stati acquisiti con uno spettrofotometro NEXUS 870 FT-IR (NICOLET), operante in trasmissione nell'intervallo $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, con una risoluzione di 4 cm^{-1} e raccogliendo 32 scansioni.

Gli spettri IR dei residui dopo lo studio delle reazioni di idrolisi-condensazione in funzione del tempo sono stati acquisiti in trasmissione utilizzando uno spettrofotometro Perkin Elmer System 2000 ed usando una lastrina di silicio come supporto.

Spettroscopia di riflettanza totale attenuata (ATR)

La spettroscopia IR classica in trasmissione talvolta non è adatta all'analisi di campioni difficili da trattare o particolari come polveri o film di natura opaca. Per ovviare al problema è possibile adottare una tecnica che non preveda l'attraversamento del campione da parte del fascio di radiazioni, ma che sfrutti il fenomeno della riflessione che si instaura passando da un mezzo a densità alta ad uno a densità più bassa. Prima di essere riflesso il fascio può penetrare per un piccolo tratto nel materiale meno denso ed esserne in parte attenuato in corrispondenza delle bande di assorbimento del materiale stesso. Se il numero di riflessioni è elevato l'attenuazione sarà sensibile proprio in corrispondenza alle frequenze di assorbimento del campione, la tecnica sviluppata su tale principio prende il nome di *riflettanza totale attenuata* o meglio nota come ATR. In pratica si utilizza un cristallo trasparente con elevato indice di rifrazione sulle cui facce opposte viene depositato il campione da analizzare (vedi figura 3.6). I materiali costituenti il cristallo sono in genere: bromuro o ioduro di tallio, lamine di germanio o seleniuro di zinco.

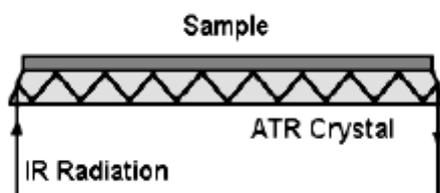


Figura. 3.6 Riflessione del raggio in un cristallo per ATR

Utilizzando poi un'opportuna geometria del portacampioni si può ottimizzare l'angolo di incidenza del raggio ottenendo il numero di riflessioni desiderato. Gli spettri che si ottengono sono simili ma non uguali ai corrispondenti in trasmissione. Le posizioni delle bande sono pressoché le stesse, ma le relative intensità possono variare in modo apprezzabile in funzione anche dell'angolo di incidenza. La tecnica si presenta molto versatile in quanto la preparazione del campione è semplice, e si possono analizzare svariate tipologie di materiali anche campioni liquidi.

Per l'acquisizione degli spettri ATR dei precursori e per gli spettri ATR delle reazioni in funzione del tempo è stato utilizzato uno strumento ATR con un cristallo di germanio (con angolo di incidenza di 45°).

3.6 Analisi termiche (TGA, DSC)

L'analisi termogravimetrica (TGA) viene utilizzata per seguire l'andamento della massa di un campione (in atmosfera controllata) in funzione di una variazione della temperatura. Gli strumenti per l'analisi termogravimetrica sono costituiti da quattro componenti: una bilancia analitica, un forno, un sistema di gas di spurgo per assicurare un'atmosfera inerte ed un elaboratore per il controllo dello strumento. Le informazioni ottenute con il metodo termogravimetrico sono meno diversificate e complete di quelle fornite dalla calorimetria differenziale a scansione (DSC), perché i risultati sono limitati a fenomeni che causano una variazione della massa del campione. Per questo motivo l'applicazione della termogravimetria è limitata a reazioni di decomposizione, di ossidazione e a processi fisici come l'evaporazione.

Con analisi DSC (Differential Scanning Calorimetry) si registrano differenze di temperatura che corrispondono alla differenza dei flussi di calore tra il campione e un riferimento sottoposti allo stesso programma di temperatura. Da questo tipo di misure si ricavano informazioni riguardanti transizioni di fase associate a variazioni del contenuto termico quali la cristallizzazione, l'eventuale polimorfismo, la fusione e la transizione vetrosa. Inoltre la curva DSC indica se una particolare trasformazione avvenuta nel campione in esame sia di tipo eso- o endotermico.

Le analisi termiche in questo lavoro di tesi sono state eseguite con una termobilancia LabSys Setarm SDT 2960 della TA Instrument. L'analisi termogravimetrica e la calorimetria differenziale a scansione sono state effettuate nell'intervallo tra 25 e 800°C in aria (100 ml/min), con una velocità di riscaldamento di 10°C/min. Le analisi TGA e DSC sono state effettuate per studiare la stabilità termica e del materiale ibrido ed in particolare per verificare se l'introduzione del cluster induca una variazione nella stabilità termica del materiale.

3.7 Analisi EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure)

L'EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*) è una tecnica di analisi spettroscopica che utilizza raggi X e consente di ottenere informazioni strutturali relative all'intorno chimico di un atomo che assorba radiazione X, ma anche al tipo ed al numero degli atomi vicini. Le informazioni ottenibili con questa spettroscopia riguardano quindi il tipo di atomi vicini, distanze atomiche, stato di ossidazione e numero di coordinazione.

La spettroscopia EXAFS si basa sul fatto che gli atomi e le molecole assorbono raggi X e misura la variazione sinusoidale del coefficiente di assorbimento di un campione in funzione dell'energia dei raggi X che lo colpiscono.

I raggi X possono essere assorbiti dagli atomi e dalle molecole. Generalmente, la quantità di raggi X che è assorbita (espressa dal coefficiente di assorbimento) decresce all'aumentare della loro energia, ma a certi valori di energia, caratteristici di ogni elemento, si può osservare un improvviso aumento

dell'energia assorbita. Questo avviene quando si supera quello che viene definito il livello di assorbimento. Queste energie corrispondono alla emissione di un elettrone (più precisamente un fotoelettrone) dall'atomo considerato. L'elettrone emesso può essere considerato come un'onda che esce dall'atomo che assorbe.

L'aumento di assorbimento si verifica se l'energia del raggio X incidente risulta essere uguale all'energia necessaria per emettere il fotoelettrone. Semplici modelli di assorbimento di raggi X mostrano una graduale e costante diminuzione del coefficiente di assorbimento proporzionale all'abbassamento dell'energia rispetto al livello di assorbimento. Questo comportamento si può osservare negli spettri di atomi isolati, come ad esempio i gas nobili (Xe, Kr, etc.). Per gli atomi che si trovano all'interno di molecole o che costituiscono fasi condensate, la presenza di atomi vicini all'atomo che assorbe la radiazione determina delle oscillazioni del coefficiente di assorbimento. Queste oscillazioni derivano dal fatto che i fotoelettroni emessi dall'atomo (una volta che questo ha assorbito la radiazione) vanno a collidere con gli atomi vicini e possono quindi essere retrodiffusi da questi atomi che circondano l'atomo d'emissione. Viene quindi registrato lo spettro dell'assorbimento dei raggi X e la struttura della regione dopo la soglia di assorbimento può essere correlata alla distribuzione degli atomi nel campione esaminato. Dall'analisi di questa struttura (cioè dall'analisi della frequenza e dell'ampiezza delle oscillazioni) possiamo ricavare importanti informazioni sull'intorno chimico dell'atomo che assorbe la radiazione X. In particolare, la trasformata di Fourier della funzione EXAFS consente di ottenere una distribuzione radiale degli atomi vicini [Teo (1980)].

Il vantaggio della spettroscopia EXAFS rispetto alla diffrazione di raggi X, è che possono essere analizzati anche campioni non cristallini, amorfi o liquidi.

Le misure EXAFS dei campioni sono state effettuate nell'ambito di una collaborazione internazionale, sulla linea X1.1 (RÖMO II) presso l'Hamburger Synchrotronstrahlungslabor (HASYLAB), DESY (Amburgo, Germania) e presso il sincrotrone ANKA di Karlsruhe, nell'ambito di progetti finanziati dalla Deutsche Forschung Gemeinschaft (DFG) e dall'Unione Europea (EU). Durante la misure la corrente della luce di sincrotrone era 80-140 mA (con energia di positrone di 4.45 GeV). Per le misure alla soglia *K* (*K-edge*) dell'atomo di zirconio (17998.0 eV) è stato utilizzato un monocromatore a doppio cristallo. L'energia di risoluzione è stata stimata essere 5 eV per *K-edge* dell'atomo di

zirconio. La calibrazione dell'energia è stata eseguita utilizzando un foglio del metallo corrispondente. Per i campioni solidi si è preparata una pastiglia utilizzando una matrice di polietilene, sotto atmosfera inerte.

3.8 NMR di stato solido (CP/MAS NMR)

La spettroscopia NMR è una delle tecniche fisiche più usate per lo studio strutturale e dinamico di sistemi chimici, in particolare per specie in soluzione. Nel caso di sistemi allo stato solido le informazioni che si possono ricavare sono scarse poiché i segnali risultano molto allargati a causa delle forti interazioni dipolari. L'interazione magnetica totale per un nucleo in una matrice solida risulta essere:

$$H_{\text{tot}} = H(\text{Zeeman}) + H_{ii}(\text{dipolare}) + H_{ij}(\text{dipolare}) + H_i(\text{CSA})$$

Dove H_{ij} risulta essere l'interazione dipolare fra il nucleo i e quello j (che può essere rimossa disaccoppiando in alta potenza il nucleo j), mentre il termine H_{ii} riguarda l'interazione dipolare fra nuclei dello stesso tipo, (che può essere trascurata se si tratta di un nuclide poco abbondante come ad esempio il ^{13}C). Il termine H_i (CSA) rappresenta l'anisotropia dello spostamento chimico (*Chemical Shift Anisotropy*): mentre in fase liquida il movimento casuale delle molecole comporta una mediazione degli effetti di schermo derivanti dalle diverse orientazioni rispetto al campo magnetico applicato, in fase solida questo non si verifica determinando un allargamento della banda.

Il contributo di $H_i(\text{CSA})$ viene espresso dall'equazione:

$$H_i(\text{CSA}) = (3\cos^2 \Theta - 1)(\text{altri termini}) + (3/2\sin^2 \Theta) \sigma \cdot I \cdot B$$

dove Θ rappresenta l'angolo fra l'asse di rotazione del campione e la direzione del campo applicato, B il campo applicato, σ è la costante di schermo e I il momento angolare di spin. Quando Θ assume il valore di $54^\circ 44'$ il termine $(3\cos^2 \Theta - 1)$ diventa 0; questo particolare angolo prende il nome di angolo magico, da cui l'acronimo MAS NMR (*magic angle spinning* NMR). Per eliminare il contributo $H_i(\text{CSA})$ e ridurre l'allargamento di banda si fa quindi ruotare il

campione con un angolo di $54^{\circ}44'$ rispetto alla direzione del campo magnetico e con una frequenza paragonabile all'ampiezza dello spettro registrato. Ulteriori inomogeneità sono dovute alle “*spinning side bands*” (ssb) bande che presentano un residuo di CSA non perfettamente rimosso. Le ssb cadono a frequenza superiore e inferiore a quella di risonanza, spaziate da esse secondo multipli interi della velocità di rotazione espressa in Hz. Operando in condizioni di angolo magico, con elevata frequenza di rotazione del campione e con un alto campo di disaccoppiamento si possono ottenere spettri di qualità paragonabile a quelli in fase liquida. Per migliorare ulteriormente lo spettro si può applicare un'opportuna sequenza di impulsi CP (*cross polarization*) in grado di incrementare il segnale dei nuclei meno abbondanti. Con questa tecnica è possibile ottenere spettri risolti e analizzare un'ampia varietà di nuclei discriminando fra le diverse funzionalità chimiche in base ai diversi spostamenti chimici.

In questo lavoro di tesi, con la tecnica CP/MAS-NMR sono stati studiati nuclei ^{13}C per valutare il grado di polimerizzazione e ^{29}Si per lo studio del grado di condensazione del silicio. Per questo lavoro di tesi è stato utilizzato un spettrometro Bruker MSL 300 operante con un campo statico di 7.05 T, usando un *magic angle spinning* (MAS) *probe* da 4 mm. Per ^{13}C e ^{29}Si gli esperimenti sono stati condotti a 75.47 MHz e a 59.6 MHz, rispettivamente, con una rotazione del campione a 5 KHz.

3.9 Comportamento di *swelling*

Lo studio del comportamento di *swelling* è utilizzato per analizzare in modo qualitativo il grado di reticolazione di sistemi polimerici [Mayer *et al.* (2000)]. L'esperimento consiste nell'immergere completamente un campione in un opportuno solvente organico e aspettare l'instaurarsi di un equilibrio di *swelling*. Per riuscire ad ottenere una misura attendibile si deve fare attenzione a preparare accuratamente il campione in modo che non siano presenti parti di materiale solubile in quel solvente. La quantità di solvente assorbita può essere messa in relazione con il grado di reticolazione del polimero: tanto maggiore il grado di

reticolazione del polimero, tanto minore la quantità di solvente “assorbita” dal polimero.

Il rigonfiamento del materiale risulta da due fenomeni termodinamici in competizione tra loro [Allen *et al.* (1961)]:

- l'aumento di entropia del sistema campione-solvente dovuto alla introduzione di piccole particelle come solvente;
- la diminuzione dell'entropia della catena polimerica dovuta all'espansione isotropica.

Si raggiunge l'equilibrio quando si ottiene il massimo rigonfiamento del materiale. Si può quindi misurare l'indice di *swelling* nel seguente modo:

$$I_{sw} \text{ (g/g)} = \frac{\text{(peso del materiale rigonfiato - peso del materiale secco)}}{\text{peso del materiale secco}}$$

Questo valore è un quindi un indice che corrisponde al peso del solvente che il materiale secco è in grado di assorbire.

Un esame statistico dell'energia libera di Gibbs permette di individuare una relazione tra il rigonfiamento e il grado di reticolazione del materiale, che può essere utilizzata per caratterizzare i materiali polimerici [Allen *et al.* (1961)].

In questa tesi il comportamento di *swelling* dei polimeri ibridi è stato studiato lasciando il campione in acetato di etile per 72 ore, per poi determinare l'indice di *swelling* del materiale.

CAPITOLO 4

Gli oxocluster di metalli di transizione

4.1 Oxocluster di metalli di transizione

Con il termine poliossometallati (POM) si indicano oxocluster dei metalli di transizione, specie quelli dei primi gruppi (Zr, Hf, Ti, Mo, W, V ecc.). Il primo esempio di un cluster ossometallico polinucleare fu riportato da Berzelius nel 1826. Il crescente interesse dedicato a questa peculiare classe di specie chimiche va ascritto al fatto che poche altre classi di composti possono essere così estensivamente modificate e modulate nel loro comportamento chimico. In linea di principio, tutte le proprietà molecolari possono essere modificate nei POM attraverso opportune funzionalizzazioni. Tra queste proprietà vanno ricordate la composizione molecolare, la forma, le dimensioni, la densità di carica, il potenziale redox, l'acidità, la solubilità (modificando il controcatone). L'estrema variabilità dei POM disponibili deriva essenzialmente dal fatto che molti degli elementi della tavola periodica possono essere incorporati nella struttura di questi composti. E' questo elevato grado di "modulabilità" che ha reso i POM utili "sonde" per studiare alcune tematiche fondamentali sia dinamiche che strutturali della chimica moderna, quali il *self-assembly* e la chimica supramolecolare, la genesi di ossidi metallici, le interazioni magnetiche in sistemi multicomponenti di grandi dimensioni, il trasferimento elettronico in soluzione e all'interfaccia metallo-ossido, reattività e selettività in processi ossidativi, chimica fisica di stati a valenza mista, processi di stati eccitati in materiali pseudo-ossidi e l'interazione tra soluto e biomacromolecole in sistemi biologici. Inoltre, parecchi processi catalitici che coinvolgono i POM, sia in catalisi omogenea che eterogenea, hanno riscosso un crescente interesse non solo scientifico, ma anche economico.

Gli oxocluster considerati in questa tesi sono composti cristallini caratterizzati dalla presenza di legami M-O-M (dove ad es. M = Zr, Ti, Ta, Hf) e sono sintetizzati a partire

da alcossidi inorganici ($M(OR)_n$) e composti organici (un opportuno legante bidentato). A seguito di reazioni di complessamento, idrolisi e condensazione, si formano in soluzione nuove strutture polinucleari complesse, ossia oxocluster costituiti da un nucleo centrale di 4, 6 o più atomi metallici legati tra loro mediante ponti ad ossigeno. Questo nucleo centrale è circondato da leganti che recano gruppi funzionali organici, nel nostro caso i doppi legami del metacrilato (leganti che derivano dall'acido metacrilico). Questi leganti che circondano il cluster possono essere successivamente usati per inglobare il cluster stesso all'interno di una matrice polimerica. I leganti hanno infatti un doppio legame che può reagire con un monomero opportuno (ad esempio metilmetacrilato o stirene) a dare un legame chimico stabile. A questo proposito, il legante bidentato assolve quindi due funzioni: oltre a moderare, coordinandolo e stabilizzandolo, la reattività dell'alcossido (gli alcossidi dei metalli di transizione sono notoriamente molto reattivi), fornisce al cluster che si va formando i gruppi organici recanti i doppi legami necessari alla successiva polimerizzazione ed incorporazione del cluster nella matrice polimerica

In questo lavoro di tesi l'utilizzo di oxocluster di metalli di transizione (nella fattispecie Zr ed Hf) come precursori è stato motivato dalla necessità di ottenere come prodotto finale nanoparticelle di ossido di zirconio e/o afnio uniformemente distribuite nella matrice silicea. Partendo quindi da oxocluster di dimensioni nanometriche opportunamente funzionalizzati è stato possibile, già in fase di sintesi, ottenere un materiale ibrido nanostrutturato caratterizzato dalla presenza di questi cluster uniformemente distribuiti nel reticolo della matrice.

La successiva calcinazione del materiale ibrido ad alte temperature, mirata all'eliminazione della fase organica, ha consentito di ottenere dalla decomposizione dell'oxocluster nanoparticelle di ossidi di metalli uniformemente distribuite nella matrice di silice.

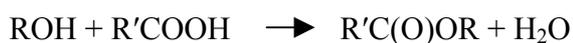
4.2 Oxocluster di zirconio $Zr_4O_2(OMc)_{12}$ (Zr4)

Il cluster di zirconio scelto per la preparazioni degli ibridi a base di zirconio (nel seguito indicato con con Zr4) è il cluster $Zr_4O_2(OMc)_{12}$ in cui ($OMc = CH_2=C(CH_3)COO$ metacrilato). La scelta di questo tipo di cluster è stata motivata dal

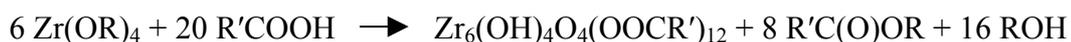
fatto che, secondo quanto riportato in letteratura, il cluster Zr₄ è già stato ben caratterizzato ed usato per la preparazione di materiali ibridi. Di questo cluster sono infatti note sia le condizioni di copolimerizzazione con monomeri quali metilmetacrilato e stirene, sia le proprietà del materiale ibrido che ne risulta, quali il comportamento termico, la composizione e la struttura [Trimmel *et al.* (2001); Gross *et al.* (2002)].

In funzione del rapporto molare iniziale tra l'alcoossido di zirconio (zirconio n-butossido) e l'acido metacrilico si possono ottenere anche oxocluster di tipo diverso (con 4 o 6 atomi di zirconio) che presentano struttura, proprietà e stabilità molto differenti da quella di Zr₄.

Per la descrizione del meccanismo di reazione coinvolto nella sintesi del cluster Zr₄ è stato preso ad esempio quello di un analogo cluster con sei atomi di zirconio, in cui la formazione dell'oxocluster si ottiene partendo da un alcoossido di zirconio ed un acido bicarbossilico [Kickelbick *et al.* (1999); Kickelbick *et al.* (2002)]:



La reazione di somma è:



Attraverso analoghi percorsi di reazione sono già stati preparati partendo da butossido di zirconio e da un eccesso di acido metacrilico diversi tipi di oxocluster di zirconio [Trimmel *et al.* (2001); Moraru *et al.* (2001)]. L'elevato rapporto molare acido carbossilico:metallo nella soluzione di partenza è determinante per due fattori fondamentali: da una parte porta all'aumentare della concentrazione locale di legante, e dall'altra l'eccesso di acido esterifica l'alcol formatosi nel primo stadio della reazione e promuove così la formazione controllata ed *in situ* di acqua. L'acqua prodotta *in situ* viene poi utilizzata per promuovere la successiva reazione di condensazione che porta alla formazione della struttura inorganica basata sui ponti ad ossigeno.

Il cluster Zr₄ Zr₄O₂(OMc)₁₂ utilizzato in questo lavoro di tesi è stato sintetizzato a partire da n-butossido di zirconio e 7 equivalenti di acido metacrilico [Trimmel *et al.* (2001)].

Dopo circa un giorno, dalla miscela di reazione si separano dei cristalli bianchi che costituiscono il cluster di Zr₄.

Il cluster è caratterizzato da un nucleo centrale di quattro atomi di zirconio organizzati in due differenti coppie di ottaedri tenuti insieme da due atomi di ossigeno μ_3 e da gruppi carbossilato μ_2 . Il cluster è funzionalizzato con dodici gruppi metacrilato, due dei quali fungono da chelanti per due atomi di zirconio simmetricamente equivalenti, mentre i restanti dieci gruppi fanno da ponte ai quattro atomi di zirconio [Gross (2000)].

4.3 Oxocluster di afnio

Nel caso della sintesi di ossidi contenenti HfO₂ è stato utilizzato come precursore molecolare per la sintesi del materiale ibrido di partenza un oxocluster di afnio funzionalizzato con metacrilato indicato con Hf₄ e avente formula Hf₄O₂(OMc)₁₂. Il cluster di afnio si presenta isostrutturale ma non isomorfo a quello di zirconio e lo schema del meccanismo di reazione è lo stesso visto nel caso dell'analogo di Zr [Gross *et al.* (2003)]. Per la preparazione si procede con la stessa modalità vista per l'analogo oxocluster di Zr utilizzando acido metacrilico e afnio n-butossido in rapporto molare 4:1. La formazione del cluster richiede 2-3 giorni, periodo dopo il quale precipitano cristalli incolori. La figura 4.1 rappresenta la struttura comune dei due cluster usati.

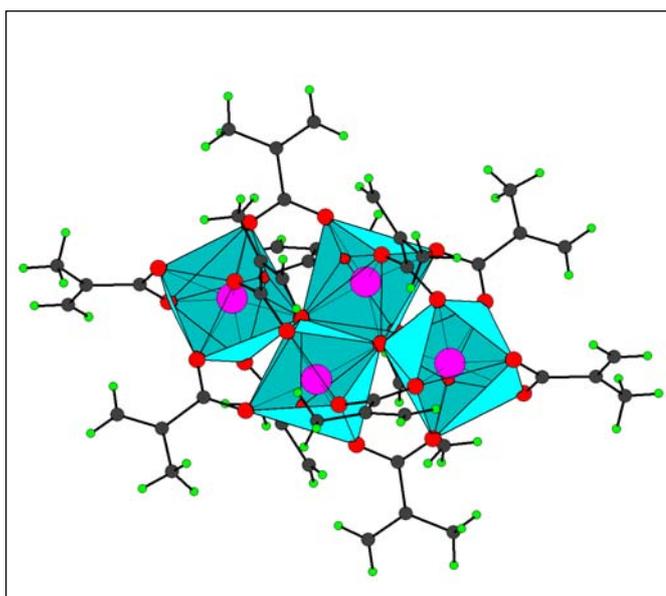


Figura 4.1 Struttura dei cluster Zr₄ e Hf₄

CAPITOLO 5

Le reazioni di idrolisi e condensazione dei precursori

5.1 Le analisi risolte nel tempo

La strategia di sintesi utilizzata in questo lavoro di tesi si basa essenzialmente su due tipologie di reazione, la concomitanza delle quali consente di ottenere il materiale ibrido inorganico-organico desiderato:

- reazione di idrolisi e condensazione della parte silanolica $-\text{Si}(\text{OR})_3 \Rightarrow$ formazione della matrice silicea inorganica
- reazione di polimerizzazione tra i gruppi metacrilato del cluster \Rightarrow formazione della componente organica

Il decorso temporale di queste due differenti reazioni, opportunamente ottimizzato, gioca un ruolo fondamentale nel determinare l'omogeneità del materiale finale e nel minimizzare fenomeni di separazione di fase. In questo contesto, esperimenti preliminari hanno evidenziato come il decorso delle reazioni sol-gel fosse più lento della polimerizzazione radicalica tra i due gruppi metacrilati. L'approccio sintetico richiede quindi, per rivelarsi efficace, un'accurata ottimizzazione sia dei parametri sperimentali coinvolti (rapporti molari silano: H_2O : catalizzatore) sia, in particolare, dei tempi di idrolisi-condensazione.

Al fine di individuare le condizioni sperimentali ottimali per la preparazione delle soluzioni dei silani, le reazioni sol-gel dei due silani sono state preliminarmente studiate mediante spettroscopie NMR ed ATR. In particolare si è studiata l'evoluzione chimica dei due silani, nelle medesime condizioni sperimentali utilizzate per la sintesi, in funzione del tempo. Il ricorso alle due diverse tecniche è motivato dal fatto che le due spettroscopie forniscono informazioni complementari sia per quanto riguarda la scala temporale coinvolta sia per quanto riguarda la natura delle informazioni ricavate.

5.2 Le analisi di spettroscopia NMR

Il processo di idrolisi dei due alcossisilani MAPTMS e MAMTES, durante i primi minuti dopo il mescolamento dei reagenti, è stato seguito registrando in rapida successione gli spettri NMR protonici nelle stesse condizioni di composizione di quelle impiegate per la sintesi dei materiali (silano:solvente:H₂O:H⁺ 1:4:4:0.04).

Per studiare invece l'andamento del processo di condensazione durante le prime ore della sintesi, sono state eseguite analisi ²⁹Si NMR in soluzione. I campioni sono stati prelevati ad intervalli di tempo regolari da un tubo di Schlenk (in cui la reazione procede in condizioni di miscelazione controllata) e subito analizzati. Il solvente impiegato è costituito da una miscela THF : EtOH-d₆ = 1 : 1 (in volume).

Gli spettri ¹H, ¹³C e ²⁹Si NMR in soluzione sono stati raccolti con uno spettrometro Bruker Avance 300 operante rispettivamente a 300.13, 75.47 e 64.21 MHz.

Le analisi ²⁹Si NMR sono state ripetute in presenza di Cr(acac)₃ come agente rilassante (1% sul peso della soluzione) che, essendo paramagnetico, determina il rilassamento della magnetizzazione di spin nucleare entro tempi dell'ordine di alcuni secondi. Il tempo di ripetizione della scansione D1 (s) è stato variato a seconda della presenza o meno di Cr(acac)₃, ed è rispettivamente D1=10 s e D1=30 s.

Nella tabella 5.1 sono riportati i principali dati spettroscopici di *chemical shift* (in ppm) relativi alle molecole di MAMTES e MAPTMS ricavati mediante analisi NMR.

È stato verificato tramite ¹H NMR che il precursore MAMTES utilizzato presenta una impurezza pari a circa l'8%, probabilmente dovuta ad acido metacrilico libero formatosi a seguito dell'idrolisi della parte esterea del silano.

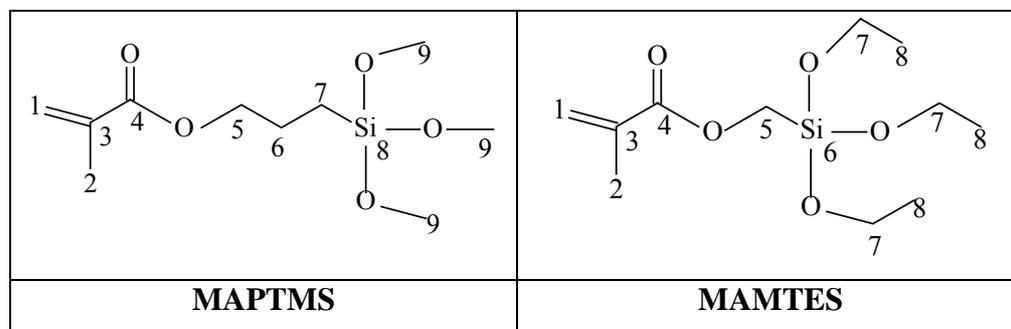


Figura 5.1 Assegnazione degli indici ai nuclei ¹H, ¹³C, ²⁹Si delle molecole di MAMTES e MAPTMS

MAPTMS				MAMTES			
Indice	¹ H	¹³ C	²⁹ Si	Indice	¹ H	¹³ C	²⁹ Si
1	6.03 5.54	122.10		1	6.09 5.59	124.32	
2	1.85	15.07		2	1.96	17.87	
3		134.09		3		136.70	
4		164.36		4		166.41	
5	4.06	63.81		5	3.86	51.32	
6	1.73	19.51		6			-56.7
7	0.54	2.57		7	3.89	58.56	
8			-42.8	8	1.22	17.85	
9	3.52	47.29					

Tabella 5.1 Principali dati spettroscopici relativi alle molecole di MAMTES e MAPTMS

Gli esperimenti tramite ¹H NMR hanno evidenziato che la reazione di idrolisi decorre in modo estremamente rapido e il primo spettro raccolto mostra già bande relative a sistemi totalmente idrolizzati. Se tuttavia il campione viene introdotto nello strumento senza prima omogeneizzarne la soluzione per agitazione, la rotazione del tubo NMR nel magnete si rivela inefficace ai fini del mescolamento della soluzione, e l'idrolisi non si verifica. In altri termini, la modalità di mescolamento risulta cruciale per la dissoluzione dei reagenti coinvolti e la successiva idrolisi, ed in sua assenza non è stata osservata una reazione apprezzabile.

Il MAMTES ed il MAPTMS vengono idrolizzati dunque molto rapidamente nelle condizioni sperimentali impiegate e, come verificato tramite spettroscopia ¹H NMR, si osserva lo sviluppo quantitativo di alcol in meno di 5 minuti.

In figura 5.2 vengono riportati a titolo di esempio gli spettri protonici relativi all'idrolisi del MAPTMS, in cui si osserva la rapida scomparsa del segnale relativo al gruppo metossido $\text{H}_3\text{C-O-Si}$ (3.36 ppm) dovuto alla sua trasformazione in metanolo $\text{H}_3\text{C-OH}$ (3.20 ppm).

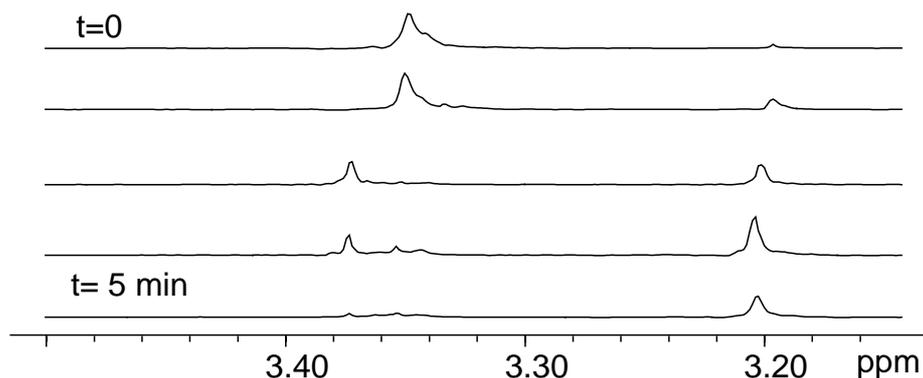
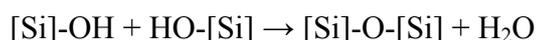


Figura 5.2 Spettri protonici relativi all'idrolisi del MAPTMS

Per entrambi gli alcossisilani, MAMTES e MAPTMS, la successiva condensazione coinvolgerà quindi la reazione tra unità di silicio già idrolizzate, secondo lo schema:



Per monitorare il grado di condensazione delle specie silanoliche sono stati registrati spettri al ^{29}Si in quanto la progressiva sostituzione dei gruppi Si-OH (prodotti dall'idrolisi dei gruppi Si-OR, con R = metile, etile) con ponti ad ossigeno Si-O-Si comporta apprezzabili variazioni di *chemical shift* del silicio. In figura 5.3 è stato riportato a titolo di esempio lo spettro al ^{29}Si del MAPTMS (registrato dopo 12 ore dall'inizio dell'idrolisi-condensazione) che evidenzia la posizione delle specie T¹, T² e T³ mono-, bi- e tricondensate, rispettivamente.

Va evidenziato che, nel nostro caso, in cui sono stati usati silani trifunzionali, le specie T³ rappresentano il massimo grado di condensazione.

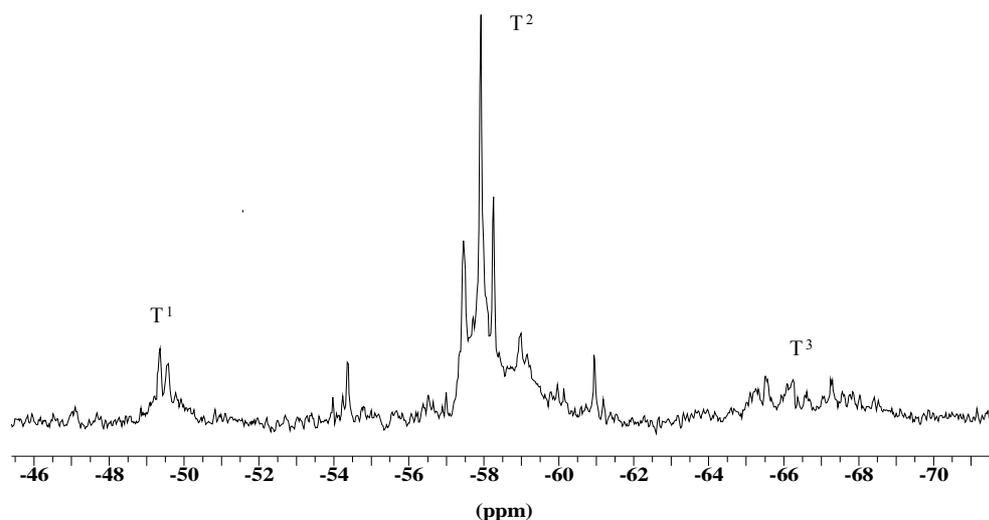


Figura 5.3 Spettro ^{29}Si del MAPTMS. Si evidenziano i segnali nelle zone tra -48 e -51 ppm (unità T^1), tra -54 e -62 (unità T^2) e tra -64 e -70 ppm (unità T^3)

In figura 5.4 sono riportate le percentuali molari relative alle unità di silicio T^1 , T^2 e T^3 ricavate dagli spettri ^{29}Si NMR registrati durante la sintesi con il precursore MAPTMS, mentre la derivata prima di ciascuna curva è rappresentata nella figura 5.5.

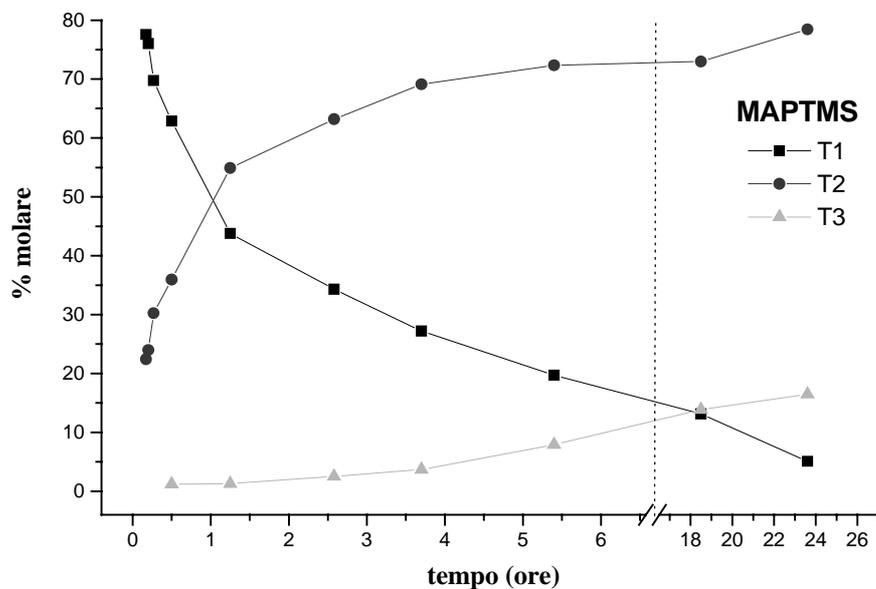


Figura 5.4 Andamento delle percentuali molari relative alle unità di silicio T^1 , T^2 e T^3 relative alla sintesi con il precursore MAPTMS

Come è possibile dedurre dalla figura 5.5, la velocità del processo di condensazione inizialmente aumenta, presenta un massimo a circa 10 minuti, per poi diminuire. Dopo 30 minuti dall'inizio della sintesi la velocità di formazione delle unità T^2 (curva $-\bullet-$ di figura 5.5) risulta dimezzata rispetto al valore massimo e si approssima a zero dopo circa 7 ore. In altre parole, la concentrazione delle unità T^2 rimane pressochè costante nell'intervallo tra 7 e 20 ore, essendo da un lato incrementata dalla condensazione delle unità T^1 , e dall'altro diminuita dalla formazione delle unità T^3 .

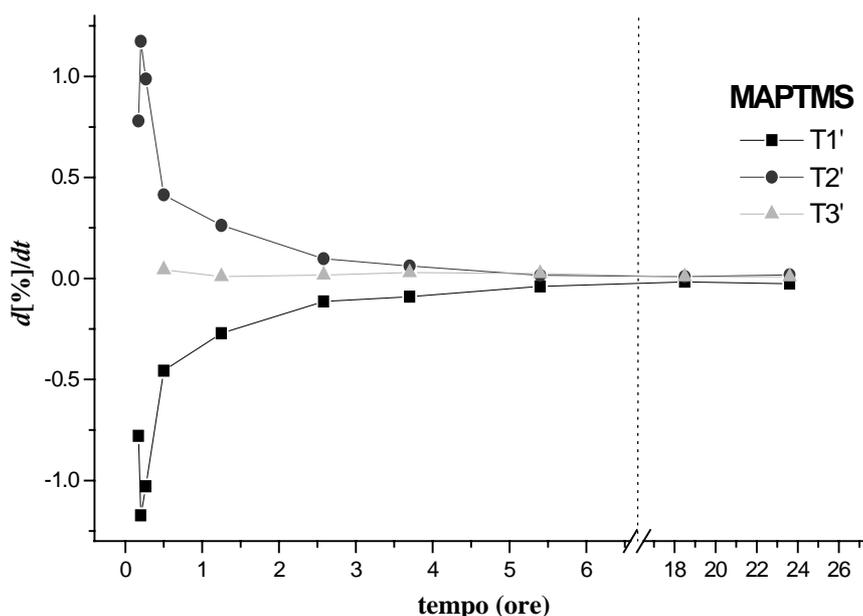


Figura 5.5 Curve in derivata prima dell'andamento percentuale delle specie T^1 , T^2 e T^3 del MAPTMS in funzione del tempo

I risultati relativi al precursore MAMTES sono illustrati in figura 5.6, in cui sono riportate le percentuali molarie relative alle diverse unità di silicio ricavate dagli spettri ^{29}Si NMR registrati in assenza dell'agente rilassante.

La reazione di condensazione del MAMTES si differenzia nettamente da quella del composto MAPTMS, come illustrato di seguito. Durante i primi 30 minuti di reazione sono ancora osservabili unità di silicio T^0 (curva $-\blacktriangledown-$ nella figura 5.6), ovvero molecole di MAMTES idrolizzate ma non condensate ad altri gruppi contenenti silicio attraverso ossigeni a ponte (Si-O-Si).

La quantità di unità T^1 presenta un massimo a circa 30 minuti dall'inizio dell'idrolisi, per poi calare rapidamente, molto più di quanto non faccia l'altro precursore studiato, il

MAPTMS. Dopo tre ore di reazione, mentre la soluzione a base di MAPTMS conserva un ammontare di unità T^1 pari a circa il 30%, nelle stesse condizioni invece il MAMTES presenta solo il 14% di tali specie.

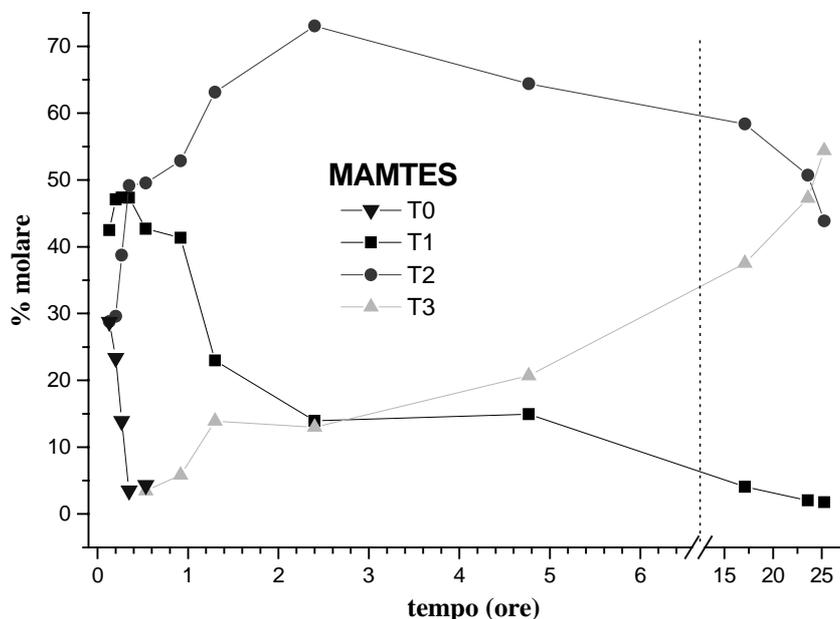


Figura 5.6 Andamento delle percentuali molari relative alle unità di silicio T^0 , T^1 , T^2 e T^3 relative alla sintesi con il precursore MAMTES

Di riflesso la soluzione a base del precursore MAMTES presenta una quantità maggiore di unità T^2 e soprattutto di unità T^3 .

Va infine evidenziato come nell'intervallo di tempo 6-20 ore dall'inizio dell'idrolisi, la quantità di unità T^2 non resti circa costante (come avveniva per il MAPTMS), ma diminuisca.

La presenza di una catena alifatica molto corta (un solo gruppo metilenico) nella molecola di MAMTES sembra quindi accelerare il processo di condensazione, e risulta favorita la formazione di unità di silicio completamente condensate (T^3).

L'aggiunta del rilassante di spin $Cr(acac)_3$ ha permesso di ottenere spettri ^{29}Si NMR in un tempo minore. Differenze si osservano solo dopo un tempo di reazione di circa tre ore, limitatamente alle unità T^3 . Nel caso in cui non si usi l'agente paramagnetico, la quantità di unità T^3 viene sottostimata di un valore compreso nell'intervallo 5-15%, a seconda del grado di condensazione raggiunto in soluzione. Come atteso, maggiore è il grado di condensazione del silicio in soluzione, maggiore risulta l'errore in difetto che si commette nel quantificazione delle specie di silicio condensate.

In conclusione, dopo 6 ore dall'inizio della reazione, la condensazione delle specie silanoliche non procede in modo apprezzabile, e la quantità di specie T² raggiunge il suo massimo.

5.3 Le analisi di spettroscopia ATR

Le reazioni di idrolisi e condensazione dei due silani in THF in funzione del tempo sono state studiate *in situ* anche attraverso la spettroscopia ATR utilizzando la cella spettroscopica con un cristallo di germanio come elemento riflettente interno. Il processo sol-gel è stato studiato nelle stesse condizioni sperimentali (rapporti molari, solvente, temperatura) usate per la preparazione dei campioni. L'evoluzione dei silani è stata analizzata per 5 ore. Per entrambi i silani il primo spettro iniziale è stato acquisito immediatamente dopo l'aggiunta dell'acqua acidulata, mentre la successiva sequenza di spettri è stata registrata ad intervalli regolari di 10 minuti (gli spettri ATR dei silani MAMTES e MAPTMS sono riportati in appendice A in figura 3). Il decimo spettro, è stato acquisito dopo 100 minuti, mentre gli spettri seguenti sono stati rispettivamente registrati a 120, 140, 160, 200, 240 e 300 minuti dopo il punto iniziale.

Sono stati anche registrati spettri IR sul residuo della reazione posto su una lastrina di Si, asciugata all'aria a temperatura ambiente e sullo stesso residuo seccato ad 80 °C.

Come riferimento, sono stati registrati anche gli spettri dei due silani (MAMTES, MAPTMS) e del THF. Per quanto concerne il silano MAPTMS, in accordo con quanto osservato all'¹H-NMR, (seppure su scale di tempi diversi), si osserva l'immediata formazione di metanolo (banda a 1033 cm⁻¹) derivante dalla reazione di idrolisi. Il metanolo gradualmente evapora e la banda corrispondente diminuisce di conseguenza. A conferma di ciò, l'immediata idrolisi si verifica anche attraverso la scomparsa del gruppo metossilico (banda a circa 800 cm⁻¹ nello spettro del precursore MAPTMS). Il processo di condensazione porta alla formazione della specie Si-O-Si la cui banda (a circa 1090 cm⁻¹), cresce in funzione del tempo. Le bande intense a 1068 cm⁻¹ e 911 cm⁻¹ sono ascritte al THF, che rimane in piccola quantità anche dopo 5 ore. Lo spettro (figura 4 in appendice A) si riferisce al residuo dei prodotti di idrolisi (senza solvente) e mostra la tipica banda del gruppo carbonilico del metacrilato a 1717 cm⁻¹, lo stiramento del doppio legame C=C a 1638 cm⁻¹, la vibrazione del gruppo C=C-CH₃ a 940 cm⁻¹, e la banda a 1120 cm⁻¹ del gruppo Si-O-Si.

Anche nell'idrolisi del MAMTES si osserva l'immediata formazione dell'alcol, in questo caso etanolo. Sono infatti evidenti le bande a 1052 e 879 cm^{-1} , caratteristiche dell'alcol, che lentamente decrescono in funzione del tempo a causa della sua evaporazione. La banda intensa a 914 cm^{-1} è ascritta al gruppo $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ del precursore mentre le bande a 1102, 1080 e 963 cm^{-1} sono state ascritte ai gruppi $\text{Si}-\text{OEt}$. La banda a 963 cm^{-1} scompare immediatamente a causa del veloce processo di idrolisi (figura 5 in appendice A). Anche le bande a 1080 cm^{-1} e 1102 cm^{-1} decrescono immediatamente, mentre, al procedere della condensazione, la banda a circa 1090 cm^{-1} che si trova nella stessa regione spettrale cresce di intensità a causa dell'aumentato assorbimento dei gruppi $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ (lo spettro del residuo seccato viene riportato in appendice A in figura 6).

Sulla base di questi risultati, si può concludere che l'idrolisi di entrambi i silani è molto veloce, mentre il processo di condensazione procede gradualmente ed è molto avanzato (seppur non completo) dopo 5 ore. La figura 5.7 riporta gli spettri registrati ad intervalli di tempo successivi, relativi alla idrolisi-condensazione del MAPTMS.

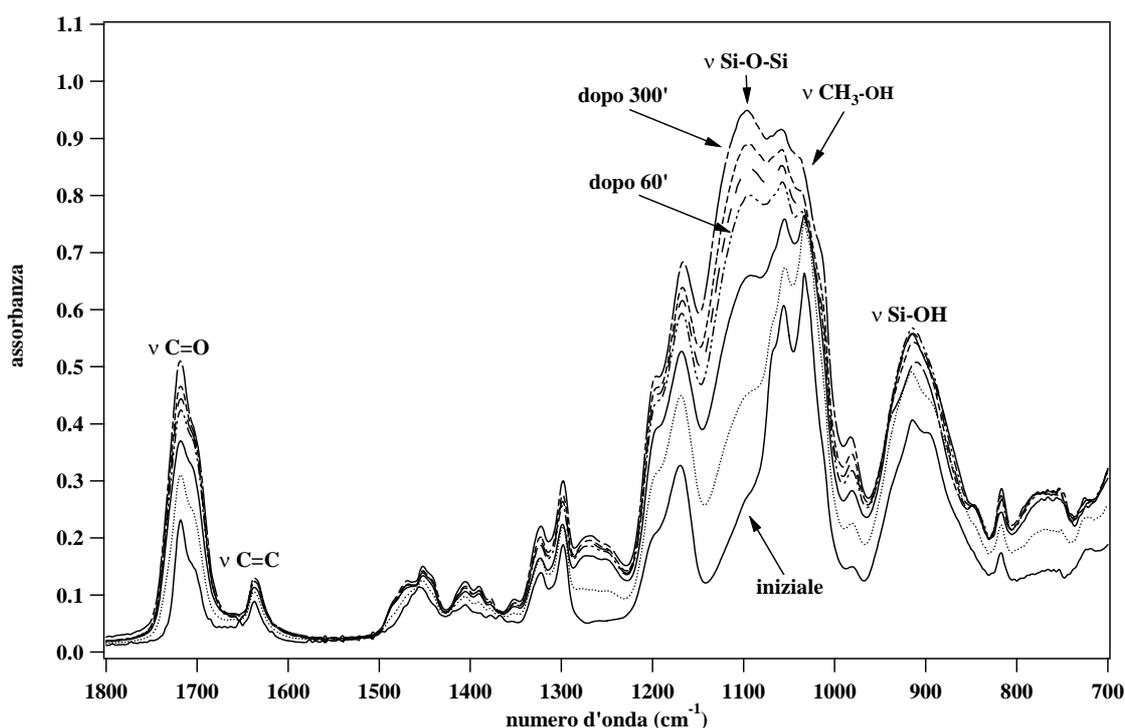


Figura 5.7 Evoluzione temporale dello spettro ATR del MAPTMS in seguito alle reazioni di idrolisi-condensazione

Sulla base di questi risultati sperimentali è stato scelto come tempo di idrolisi-condensazione 6-8 ore.

CAPITOLO 6

La caratterizzazione dei film sottili

6.1 Prove preliminari di polimerizzazione

Per la prova di polimerizzazione è stata utilizzata una soluzione di MAMTES. Alcune gocce sono state poste fra due finestre di NaCl ed esposte ad intervalli successivi di 30 s alla radiazione UV. Le informazioni sul progredire della polimerizzazione sono state ottenute dallo spettro IR, registrato dopo ogni irraggiamento, calcolando il rapporto fra le aree sottese dal picco del doppio legame e il picco del carbonile preso come riferimento. Come ci si aspettava il rapporto decresce in funzione del tempo di esposizione fino ad assestarsi ad un valore costante che indica l'avvenuta polimerizzazione.

I risultati ottenuti sono indicativi in quanto la tempistica delle operazioni non permette una buona riproducibilità soprattutto nella parte iniziale. Dal profilo raccolto si vede che la reazione ha luogo già nelle prime fasi, non presenta un periodo di induzione e dopo alcuni minuti il processo può considerarsi concluso.

Dai dati raccolti si ottiene un grado di polimerizzazione pari a circa il 75% che è leggermente inferiore, ma in buon accordo con i valori riportati in letteratura relativi a sistemi analoghi con MAPTMS o MMA [Soppera *et al.* (2002), Decker *et al.* (1998)]. La discrepanza può essere attribuita a vari fattori tra cui la progressiva evaporazione del solvente dovuta all'elevata temperatura di funzionamento della lampada. Inoltre, vista l'elevata temperatura della lampada, non è da escludere che la polimerizzazione proceda in parte anche per via termica.

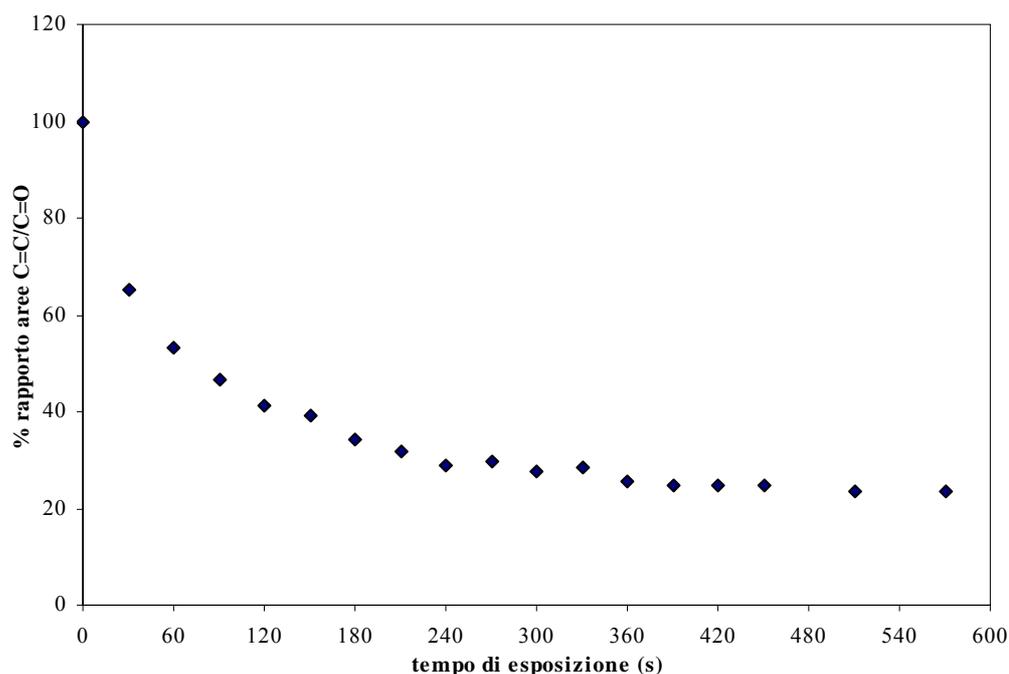


Figura 6.1.1 Rapporto percentuale delle aree C=C/C=O in funzione del tempo di esposizione alla radiazione UV

Pur considerando questi fattori, il grado di polimerizzazione per i nostri fini può considerarsi buono. Un'ulteriore informazione ottenuta dall'esame degli spettri è relativa alla posizione del picco carbonilico che, in seguito alla polimerizzazione, presenta uno spostamento di circa 10 cm^{-1} verso numeri d'onda più alti. Questo effetto è dovuto alla perdita di coniugazione del carbonile con il doppio legame a seguito della polimerizzazione.

6.2 Analisi FT-IR

Gli spettri IR dei film sono stato registrati allo scopo di ottenere informazioni relative al grado di polimerizzazione dei gruppi metacrilati ed al grado di condensazione della matrice silicea. Vengono di seguito descritti insieme sia gli spettri dei campioni in strato sottile contenenti il cluster di zirconio sia quelli relativi ai campioni preparati utilizzando il cluster di afnio. Caratteristiche analoghe sono state evidenziate anche per i campioni preparati utilizzando entrambi i cluster. Nessuna sostanziale differenza è inoltre ascrivibile ai due tipi

differenti di silani (gli spettri dei due precursori utilizzati come riferimenti MAMTES e MAPTMS sono riportati in figura 7 dell'appendice A). Gli spettri dei diversi campioni, analizzati sia prima che dopo la calcinazione, non presentano infatti sostanziali differenze ascrivibili al differente tipo di cluster, mentre differenze sono riscontrabili, come discusso in seguito, in campioni preparati con quantità diverse di cluster.

Nella figura 6.2.1, sono messi a confronto gli spettri del campione Z21 (Si:Zr4 82:1) prima (figura 6.2.1a), e dopo (figura 6.2.1b) la calcinazione. Per gli altri campioni le caratteristiche sono sostanzialmente le stesse, indipendentemente dal tipo e dalla quantità di cluster (in appendice A in figura 8 e 9 sono riportati gli spettri IR dei campioni H6 e ZH7, rispettivamente).

Nel campione non calcinato sono ben evidenti le vibrazioni relative alle componenti organiche della matrice. In particolare si osservano a 1722 cm^{-1} la banda netta ed intensa relativa al gruppo carbonile C=O e a 1330 cm^{-1} quella ascrivibile alla vibrazione del C-O del gruppo estereo del metacrilato. I picchi a 2960 e 2930 cm^{-1} sono attribuiti allo stiramento asimmetrico $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ del Si-O-Et ed allo stiramento $\nu_{\text{s}}(\text{CH})$ del metilene terminale del doppio legame del metacrilato rispettivamente.

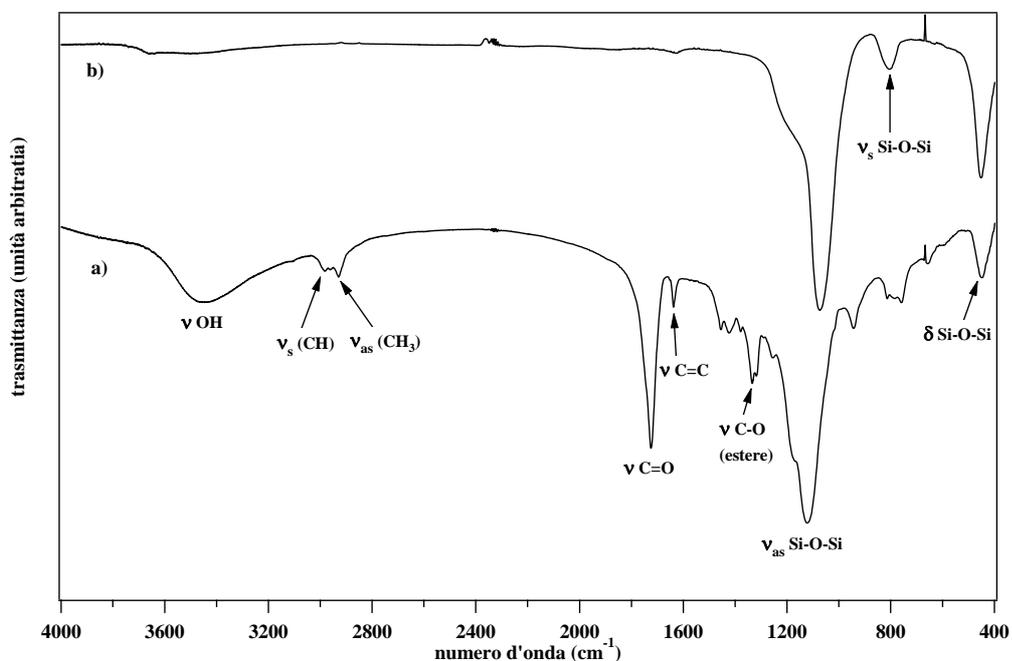


Figura 6.2.1 Spettri IR del film Z21: a) non calcinato e b) calcinato a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$

E' inoltre ben evidente la banda a 1635 cm^{-1} attribuita alla vibrazione C=C del doppio legame del metacrilato.

Il fatto che, anche dopo l'avvenuta polimerizzazione, sia ancora presente la banda relativa ai doppi legami va ascritta evidentemente al fatto che, considerato l'elevato numero di gruppi metacrilati presenti (12 sul cluster ed uno nel silano), e considerato che il metacrilato presente sul silano non è molto mobile (essendo ancorato ad una matrice di silice già in prevalenza formata), non tutti i metacrilati sono stati polimerizzati. Questa non completa polimerizzazione è stata evidenziata anche nel caso dei gel, e confermata dalle analisi NMR di stato solido (Cap. 7).

Nel campione non calcinato è ben evidente la banda allargata intorno a 3450 cm^{-1} , derivante dalla sovrapposizione dei contributi ascrivibili sia alle vibrazioni di stiramento dei gruppi OH dell'acqua adsorbita sulla superficie, sia ai gruppi silanologici Si-OH formati a seguito della reazione di idrolisi. Questa banda scompare a seguito della calcinazione, che induce la progressiva densificazione della silice con condensazione dei gruppi silanologici a dare Si-O-Si.

Va inoltre evidenziato come, anche nei campioni non calcinati, siano già ben evidenti le bande di assorbimento caratteristiche di una matrice di silice (figura 8 in appendice A). In particolare è stata rivelata sia nel caso dei campioni di zirconia che in quelle di afnia la banda relativa alla silice a 800 cm^{-1} , ascritta allo stiramento simmetrico del ossigeno nel gruppo Si-O-Si [Innocenzi (2003)]. Questa banda cade in corrispondenza a quella prevista derivante da un'eventuale vibrazione Si-O-Zr, il cui valore di numero d'onda, secondo quanto riportato in letteratura, varierebbe tra 802 ed 805 cm^{-1} , a seconda del tipo di precursori utilizzati per la preparazione dello xerogel [Pauthe *et al.* (1989)]. E' poi ben evidente già nei campioni non calcinati la banda intensa a 1118 cm^{-1} , ascritta allo stiramento antisimmetrico del gruppo silossanico, $\nu_{as}(\text{Si-O-Si})$. Questa banda presenta una spalla a 1174 cm^{-1} , la cui natura non è stata chiarita. In letteratura, spalle a circa 1200 cm^{-1} sono state ascritte a stiramenti antisimmetrici in anelli silossanici tetranucleari [Innocenzi *et al.* (2003)]. La banda relativa al gruppo Si-O-Si si sposta, in seguito alla densificazione della matrice silicea, a valori più bassi, ovvero 1069 cm^{-1} , valore molto prossimo a quello riportato in letteratura, ovvero 1080 cm^{-1} . E' poi evidente un'ulteriore banda a più bassa frequenza 450 cm^{-1} , che

può essere assegnata alle vibrazioni di *rocking* perpendicolari al piano descritto dal gruppo Si-O-Si [Innocenzi (2003)].

In conclusione, le analisi IR hanno consentito di concludere che:

- la matrice di silice presenta un notevole grado di condensazione nel materiale ibrido
- i gruppi metacrilati presenti, a causa dell'impedimento sterico e della limitata mobilità dei metacrilati ancorati alla matrice, non vengono polimerizzati completamente
- la calcinazione induce una completa densificazione della silice e la totale scomparsa delle componenti organiche
- non si evidenzia la formazione di legami misti Si-O-M, M = Zr, Hf.

6.3 Film con cluster di zirconio

6.3.1 Analisi XPS

Lo spettro è stato registrato tra 0 e 1350 eV e, per ogni elemento evidenziato è stata effettuata una scansione dettagliata degli intervalli di BE per metterne in evidenza la forma e per poter eseguire le analisi quantitative. Sulla base degli spettri registrati, lo zirconio è ben identificabile nei suoi picchi 3d (179.4 eV) e 3p (329.0 eV per le componenti $j=3/2$ e $1/2$, rispettivamente).

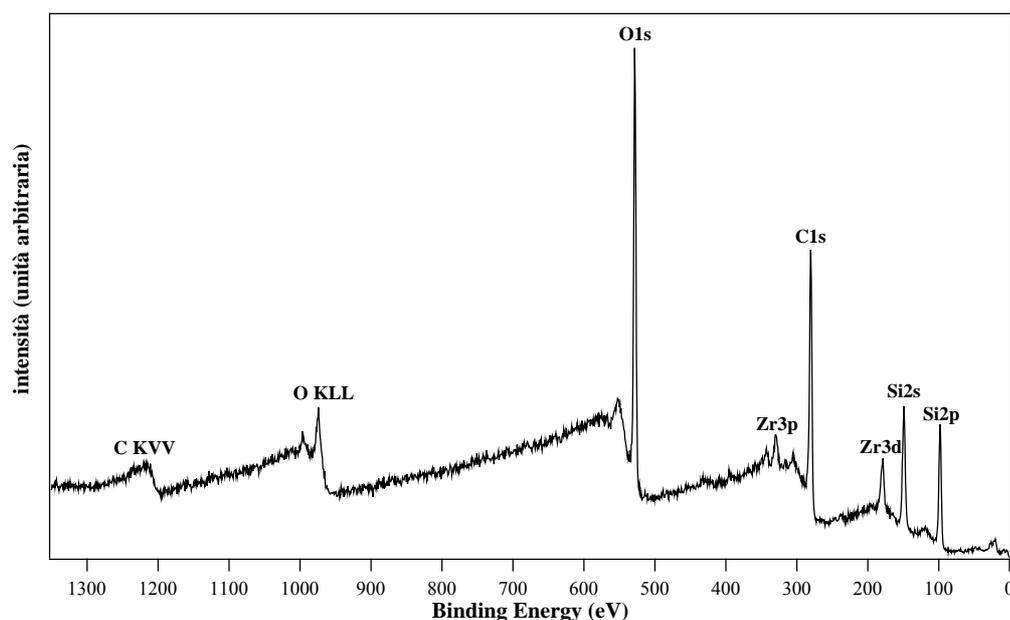


Figura 6.3.1 Survey del campione Z20 non calcinato dopo vari cicli di erosione

Tuttavia, data l'ampia varietà di intorni chimici, i picchi si presentano allargati o scodati e risulta quindi impossibile definire un preciso valore di BE. Questo vale anche per gli altri elementi presenti nel campione.

La composizione del film è stata analizzata sia in superficie che negli strati sottostanti, al fine di studiare la distribuzione delle specie in profondità. Si è proceduto quindi ad effettuare cicli di erosione e ad analizzare dopo ogni ciclo la superficie erosa, determinando la percentuale atomica relativa di ogni elemento. Operando in questo modo è stato ricavato il profilo di profondità riportato nella figura 6.3.2.

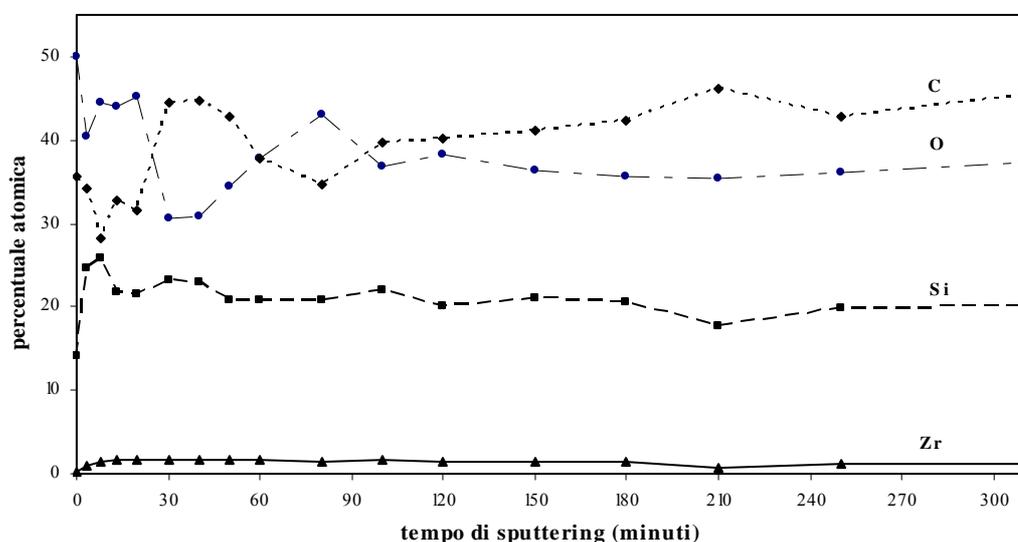


Figura 6.3.2 Profilo di profondità del campione Z20 non calcinato

Il profilo mostra come le percentuali atomiche dei vari elementi siano pressoché costanti anche dopo vari cicli di erosione: ciò indica un'ottima omogeneità nella distribuzione degli elementi. Fanno eccezione il carbonio e l'ossigeno che nella parte iniziale del profilo presentano sensibili oscillazioni attribuibili ad impurezze organiche o ad inomogeneità superficiale del film. Per quanto riguarda la concentrazione atomica dello zirconio, valutata dal picco Zr3d, questa rimane pressoché costante lungo tutto il profilo, e tale evidenza sperimentale indica che i cluster sono ben distribuiti all'interno della matrice di silice. Il carbonio ha una concentrazione superficiale particolarmente elevata a causa della presenza di carbonio avventizio di contaminazione. La concentrazione in profondità del carbonio rimane comunque alta (circa 40%) perché lo strato analizzato è un film

sottile ibrido con gruppi organici (gruppi metacrilato, catene alchiliche del silano e gruppi metacrilato del cluster). Il rapporto Si:Zr ricavato sperimentalmente risulta essere circa 15, valore in buon accordo con il valore previsto dalla stechiometria di preparazione, 17.

L'analisi XPS qualitativa e quantitativa è stata condotta anche sullo stesso campione calcinato a 800°C per valutare l'effetto del trattamento termico.

Dalla *survey* registrata dopo vari cicli di erosione (figura 6.3.3) si evidenzia la scomparsa del carbonio a seguito della calcinazione mentre sono ben evidenti le specie zirconio, ossigeno e silicio.

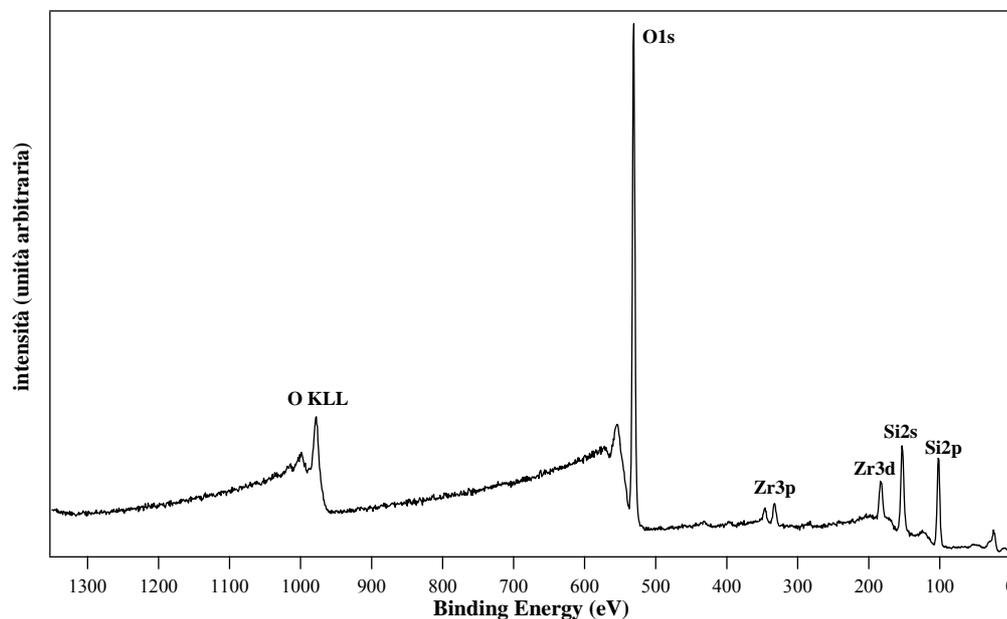


Figura 6.3.3 *Survey* del campione Z20 calcinato

Assumendo come riferimento il valore di BE del Si2p pari a quello della SiO₂, ovvero 103.6 eV [Moulder *et al.* (1992)] il valore corretto per il picco Zr3d_{5/2} dello zirconio risulta essere di 184.1 eV riconducibile a zirconio(IV) in un intorno ossidico (figura 13 in appendice A).

La distribuzione degli elementi risulta omogenea lungo tutto il profilo di profondità come mostrato in figura 6.3.4. Il carbonio è presente inizialmente come contaminazione superficiale, mentre nella matrice la sua concentrazione può essere considerata trascurabile.

Le percentuali atomiche ottenute dall'analisi quantitativa XPS sono: 1.7% per lo zirconio, 29.5% per il silicio, 68.8 % per l'ossigeno. Tali dati si possono considerare in ottimo accordo con i valori ricavabili dalla stechiometria del campione pari a 1.8% per lo zirconio, 31.5% per il silicio, 66.7% per l'ossigeno. In particolare il rapporto Si:Zr sperimentale risulta essere 17 in totale accordo con quello atteso di 17.

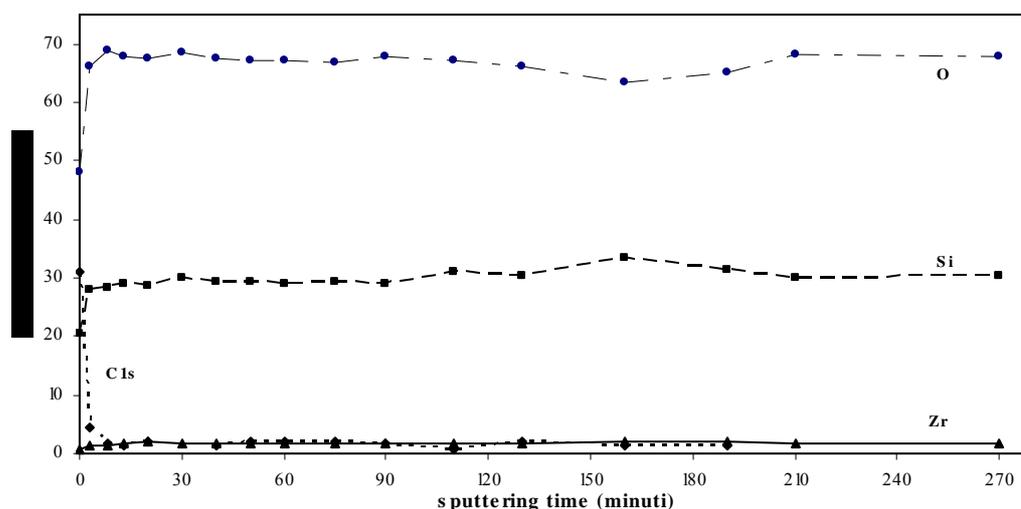


Figura 6.3.4 Profilo di profondità del campione Z20 calcinato

6.3.2 Analisi SIMS

Nella figura 6.3.5 è rappresentato il profilo SIMS del campione Z19 (Si:Zr₄=20:1) tal quale, mentre nella figura 6.3.6 il profilo dello stesso film calcinato. Dal confronto dei due profili è evidente come in entrambi i campioni la distribuzione degli elementi rimanga costante sino all'interfaccia con il supporto. Per il campione tal quale la zona di inter-diffusione degli elementi in prossimità del substrato risulta essere molto netta.

Per il campione calcinato si nota una riduzione dello spessore dovuto a fenomeni di densificazione. Lo spessore di inter-diffusione film substrato risulta più ampio, anche se il valore massimo si stima in circa 100 nm. La presenza di C e H nel campione calcinato non è stata riportata in quanto il segnale risultava molto rumoroso a causa della loro concentrazione trascurabile. L'andamento costante degli elementi O e Si anche oltre la zona d'interfaccia è dovuto al substrato di silice su cui era stato depositato il film sottile.

Nella tabella 6.3.1 sono riportati gli spessori dei film analizzati prima e dopo il trattamento termico di calcinazione.

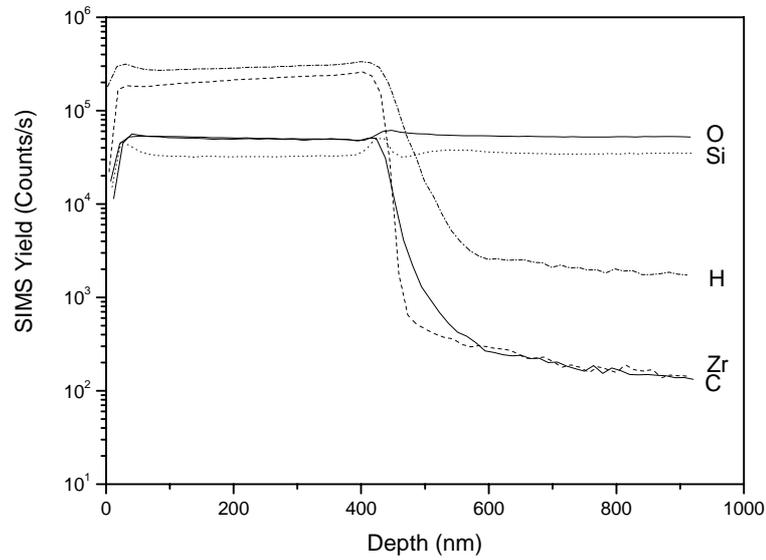


Figura 6.3.5 Profilo SIMS del campione Z19 tal quale

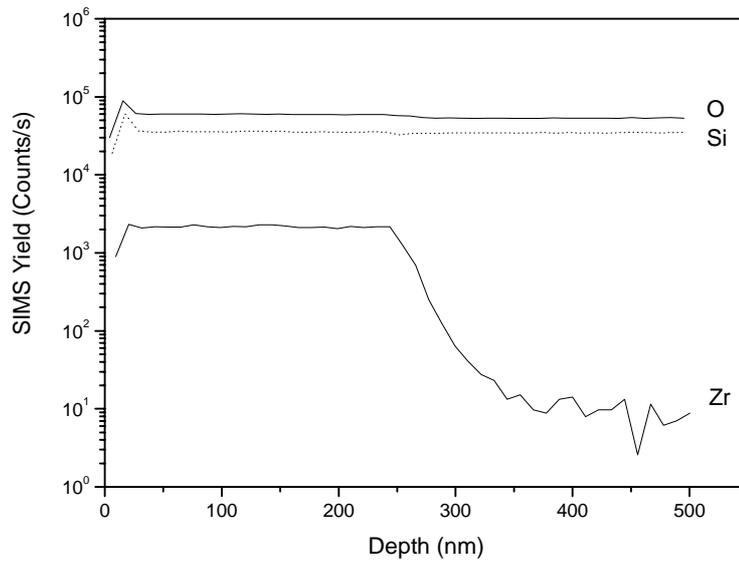


Figura 6.3.6 Profilo SIMS del campione Z19 calcinato

Campione	Spessore film tal quale (nm)	Spessore film calcinato (nm)
Z19	431±37	258±27
Z20	/	209±18

Tabella 6.3.1 Film analizzati via SIMS e relativi spessori

6.3.3 Diffrazione dei raggi X (XRD)

Con la tecnica di diffrazione dei raggi X si sono ricavate informazioni sulle fasi cristalline presenti nei campioni.

In questo lavoro di tesi la tecnica è stata utilizzata per l'analisi dei film sottili calcinati, adottando la geometria ad angolo radente per ridurre al minimo il contributo del substrato di silice. Infatti, il fascio incidente di radiazione X deve giungere sul film con un angolo di incidenza molto basso altrimenti, visto il ridotto spessore dei film, si avrebbe una penetrazione consistente nel substrato con il risultato di registrare uno spettro in cui il contributo prevalente del segnale è ascrivibile al substrato stesso.

I film tal quali sono stati sottoposti a trattamenti termici di calcinazione in aria, con temperature e tempi crescenti per eliminare la componente organica e indurre la formazione della fase cristallina degli ossidi presenti nel sistema, nella fattispecie ZrO_2 . I trattamenti termici effettuati sono stati nell'ordine: $800^\circ C$ per 3 ore, $1000^\circ C$ per 5 ore e un ulteriore trattamento a $1000^\circ C$ per 5 ore. Dai dati riportati in letteratura [Neumayer *et al.*, 2001] la cristallizzazione di ZrO_2 pura in fase tetragonale avviene a circa $400^\circ C$ mentre a $800-900^\circ C$ si ha la parziale transizione di fase da tetragonale a monoclina. Con un ulteriore incremento della temperatura a $1000-1200^\circ C$ si ha la totale conversione in ZrO_2 monoclina, mentre un innalzamento a $2300^\circ C$ determina la transizione a forma cubica.

Nei sistemi misti ZrO_2-SiO_2 invece, la presenza di SiO_2 comporta sensibili variazioni nelle temperature di transizione di fase: in generale, all'aumentare del contenuto relativo di SiO_2 , si osserva uno spostamento delle transizioni a temperature più elevate. Per sistemi di ZrO_2 in matrice di silice la transizione relativa alla formazione di ZrO_2 tetragonale avviene a circa $800-900^\circ C$, mentre la conversione a ZrO_2 monoclina avviene sopra i $1200^\circ C$ [Neumayer *et al.* (2001), Nogami *et al.* (1986)].

Il fatto che la silice ritardi in modo rilevante la cristallizzazione della zirconia e stabilizzi la forma tetragonale di ZrO_2 a discapito della forma monoclina è stato attribuito a vari fattori, tra i quali una analogia strutturale fra la fase tetragonale di ZrO_2 e la fase amorfa della silice. Gli altri fattori che influiscono sulla cristallizzazione possono essere la presenza di eventuali impurezze anioniche o,

fattore plausibile in questo caso, effetti dovuti alle dimensioni dei cristalliti, che devono superare una dimensione critica perché avvenga la transizione da tetragonale a monoclina [Neumayer *et al.* (2001)]. Il comportamento descritto in letteratura è stato riscontrato anche nel campione Z19 (Si:Zr4=20:1) in quanto lo spettro registrato dopo il primo trattamento a 800° C non ha messo in evidenza picchi particolari, tranne un picco molto allargato attribuibile alla silice amorfa. L'assenza dei segnali relativi alla forma tetragonale della zirconia può essere associata sia alla presenza di una forma amorfa di ZrO₂ sia alla presenza di cristalliti di dimensioni tali da non essere identificati attraverso l'analisi ($\varnothing < 3$ nm). Questa seconda ipotesi appare maggiormente plausibile nel nostro caso dal momento che, come già menzionato, l'ancoraggio chimico dei cluster alla matrice di silice non favorirebbe la coalescenza e la crescita dei cluster di ossido formati dopo la calcinazione ad elevate temperature.

Il successivo trattamento a 1000° C ha evidenziato la presenza della silice e di picchi non molto intensi e poco risolti attribuibili alla cristallizzazione di ZrO₂ in forma tetragonale, come risulta dal confronto con i cartellini JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

L'ulteriore trattamento termico a 1000° C per 5 ore non ha portato a mutamenti sostanziali nel diffrattogramma.

La figura 6.3.7 riporta il diffrattogramma (a cui è stato sottratto il fondo) del campione Z19 (Si:Zr4=20:1) registrato dopo il secondo trattamento a 1000° C.

Il picco intenso $2\theta=22^\circ$ è stato attribuito silice in forma di cristobalite mentre i picchi a 30.2° (011), 35.5° (110), 50.5° (112) a ZrO₂ in fase tetragonale.

Applicando la formula di Scherrer al picco in posizione 30.2° è stato possibile ricavare i parametri utili per il calcolo della dimensione media dei cristalliti di ZrO₂ che risulta essere di 10 nm.

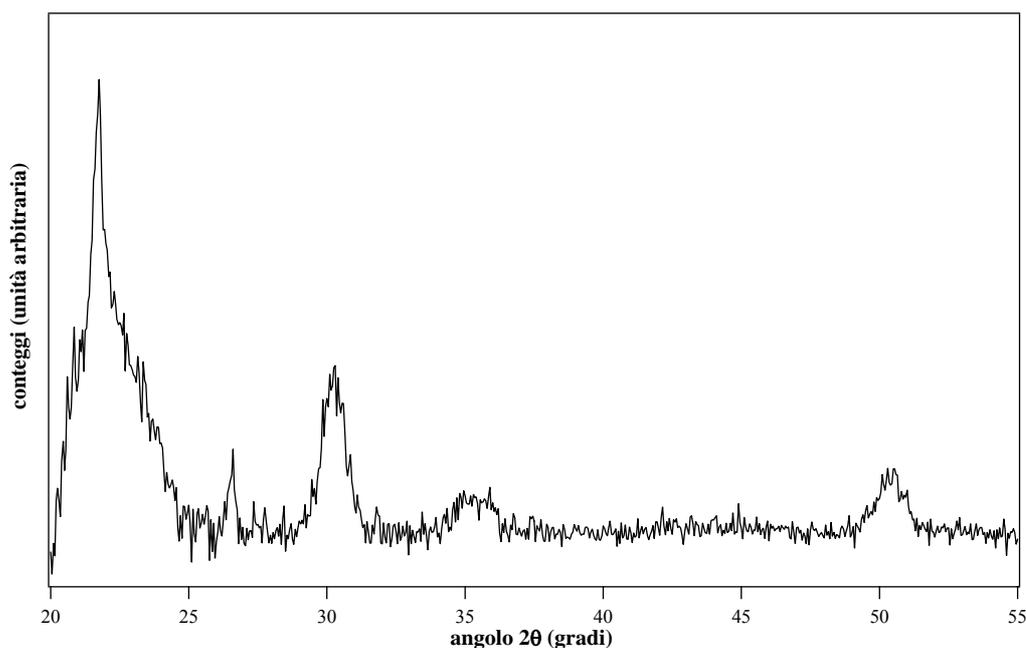


Figura 6.3.7 Diffratogramma del film Z19 trattato alla temperatura di 1000 °C per 10 ore

6.4 Film con cluster di afnio

6.4.1 Analisi XPS

Come per i campioni con cluster di zirconio, anche per i film contenenti il cluster di afnio sono state effettuate analisi sul film tal quale e sul film calcinato, in modo da poter verificare l'effetto del trattamento termico.

L'analisi è stata condotta sul campione H5 (rapporto molare Si:Hf4=44:1) prima e dopo calcinazione andando a monitorare le specie afnio, carbonio, silicio e ossigeno. Anche in questo caso, per valutare l'omogeneità di composizione lungo tutto il film è stato effettuato un profilo di concentrazione in profondità mediante cicli di erosione-acquisizione.

Nella *survey* relativa al campione H5 tal quale (figura 14 riportata in appendice A), registrata dopo 15 minuti di erosione, risultano evidenti i segnali relativi agli elementi precedentemente elencati; in particolare si può notare l'intenso segnale del carbonio e la presenza dei picchi caratteristici dell'afnio.

Il profilo di erosione evidenzia una buona distribuzione di afnio e silicio (vedi figura 6.4.1).

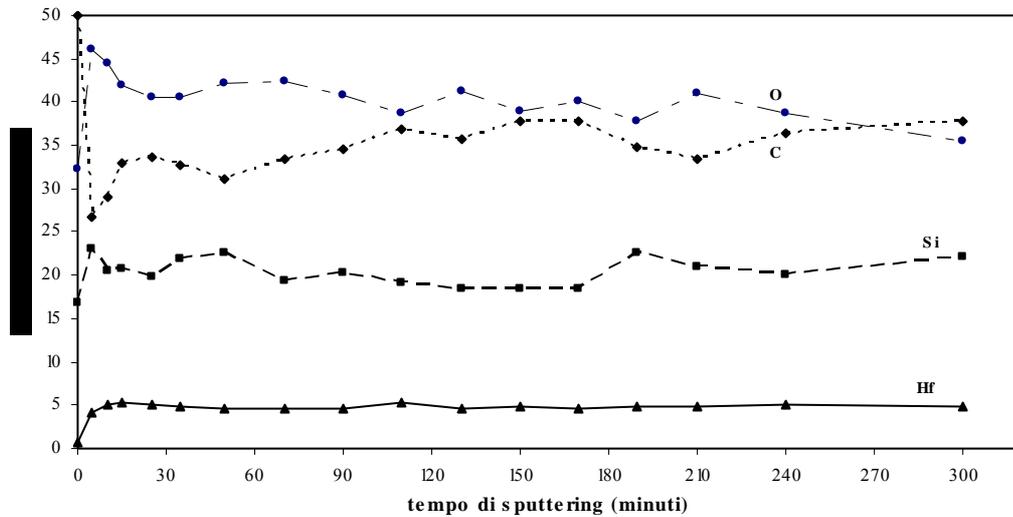


Figura 6.4.1 Profilo di erosione del campione H5 tal quale

Nella figura 6.4.2 viene riportata la *survey* del film H5, calcinato ad 800°C registrata dopo 3 minuti di erosione in cui si nota chiaramente la scomparsa del carbonio organico (assenza del segnale a circa 285.0 eV) in seguito al trattamento termico effettuato.

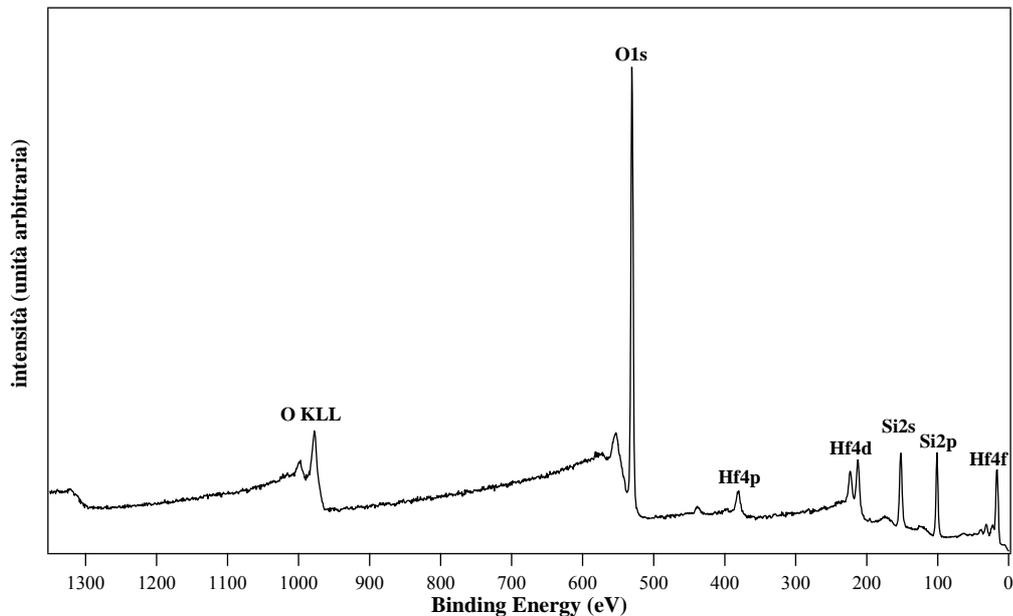


Figura 6.4.2 Survey del film H5 calcinato registrata dopo il primo ciclo di erosione

Dalla *survey* sono evidenti i picchi degli elementi attesi, fra cui quelli relativi all'afnio $\text{Hf}4d_{3/2}$ e $\text{Hf}4d_{5/2}$ a 225.4 e 214.6 eV rispettivamente e $\text{Hf}4f$ a 19.0 eV; in figura 15 in appendice A viene riportato lo spettro in dettaglio relativo al picco $\text{Hf}4f$.

Per il calcolo del caricamento della superficie è stato preso come riferimento anche in quanto caso, il picco $\text{Si}2p$ del silicio della SiO_2 (103.6 eV) [Moulder *et al.* (1992)].

Il profilo di erosione del campione calcinato riportato in figura 6.4.3 mostra una maggior omogeneità nella distribuzione degli elementi rispetto al film non calcinato, soprattutto nella parte iniziale, corrispondente agli strati più esterni. Il profilo del carbonio mostra come la percentuale atomica della specie decada rapidamente a quantità trascurabili dopo il primo ciclo di erosione. L'elevata percentuale iniziale è attribuibile al carbonio avventizio presente sulla superficie.

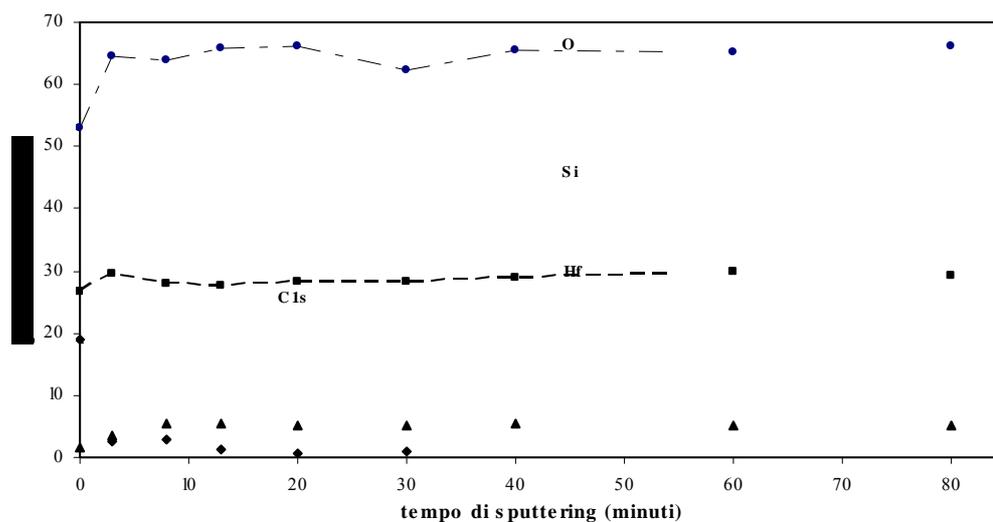


Figura 6.4.3 Profilo di erosione del campione H5 calcinato

L'analisi quantitativa effettuata via XPS fornisce le seguenti percentuali atomiche: 3.6% per l'afnio, 66.7% per l'ossigeno e 29.4% per il silicio, valori in ottimo accordo con la stechiometria nominale (2.8%, 66.7%, 30.5%). Da queste analisi si può concludere che l'ossido di afnio è uniformemente distribuito nella matrice silicea.

6.4.2 Analisi SIMS

Alcuni dei campioni di $\text{HfO}_2\text{-SiO}_2$ sono stati analizzati mediante SIMS e nelle figure 6.4.4 e 6.4.5 sono riportati gli spettri SIMS del campione H9 (Si:Hf4=97:1) tal quale e calcinato.

Nel campione tal quale il profilo indica una distribuzione omogenea degli elementi, in particolare dell'afnio, fino all'interfaccia film-substrato dove la zona di inter-diffusione risulta essere di circa 50 nm.

Nel caso del film calcinato il profilo si presenta meno lineare e la zona di inter-diffusione si allarga a circa 100 nm. Nel campione calcinato si rileva la presenza di carbonio lungo tutto il profilo, presenza che può essere quantificata in circa un centesimo della quantità presente nel film non calcinato. A seguito della calcinazione ci si aspetterebbe una sensibile riduzione dello spessore (come nel caso dei film con cluster Zr4). Invece il campione analizzato presenta una lieve differenza rispetto allo spessore del film tal quale.

La presenza di carbonio nella matrice fa supporre che, per eliminare completamente questo elemento dalla matrice, sia necessario un trattamento termico più spinto. La tabella 6.4.1 riporta i campioni analizzati via SIMS con i relativi spessori.

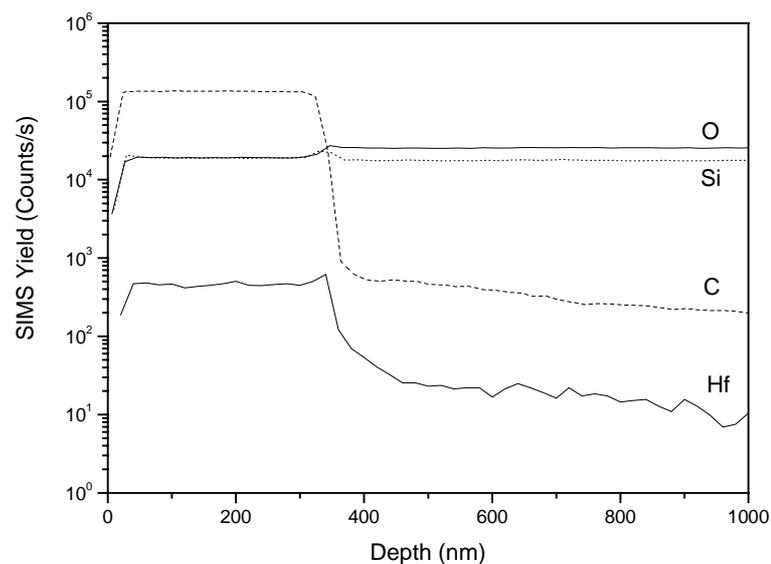


Figura 6.4.4 Profilo SIMS del campione H9 tal quale

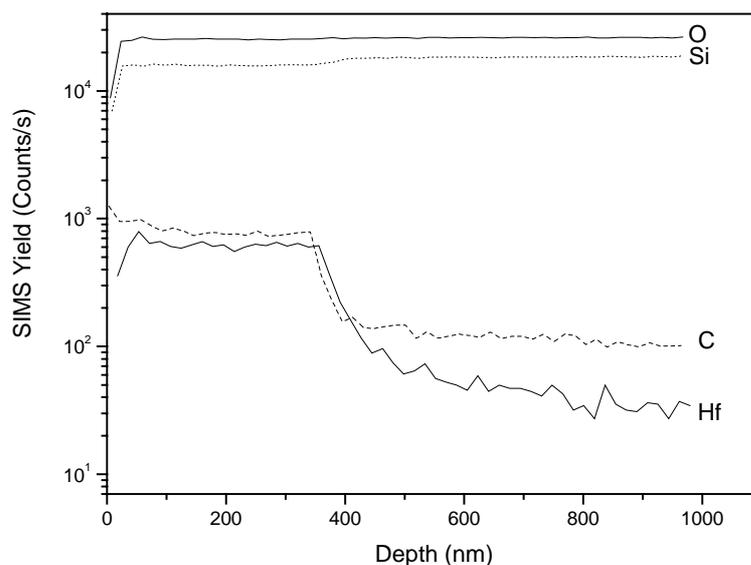


Figura 6.4.5 Profilo SIMS del campione H9 calcinato

Campione	Spessore film tal quale (nm)	Spessore film calcinato (nm)
H4	/	198±21
H7	/	247±27
H9	360±21	349±20

Tabella 6.4.1 Film analizzati via SIMS e i relativi spessori

6.4.3 Diffrazione dei raggi X (XRD)

Il film è stato sottoposto alla medesima serie di trattamenti termici effettuati per il film ZrO₂-SiO₂ (800° C per 3 ore, 1000° C per 5+5 ore). Il comportamento strutturale che ci si aspetta è analogo a quello visto per lo ZrO₂, in quanto le due specie ossido sono molto simili. Nel caso dell'HfO₂ pura, la cristallizzazione amorfa-tetragonale si verifica a circa 400° C come per ZrO₂, mentre la transizione di fase tetragonale-monoclinica avviene nell'intervallo 500-1200° C, ovvero a temperature più elevate rispetto a ZrO₂.

Come osservato per lo ZrO_2 , nei sistemi misti HfO_2-SiO_2 , la presenza della silice induce un aumento delle temperature di transizione di fase, che diventa più marcato per campioni a bassa concentrazione di HfO_2 . In particolare, la temperatura alla quale avviene la transizione tra fase amorfa e tetragonale si sposta fino a $1000^\circ C$, mentre quella relativa alla transizione tetragonale-monoclinica si sposta a valori superiori ai $1200^\circ C$. La figura 6.4.6 riporta il diffrattogramma relativo al campione H9 ($Si:Hf_4=97:1$), corretto dal contributo del fondo, dopo il secondo trattamento termico a $1000^\circ C$.

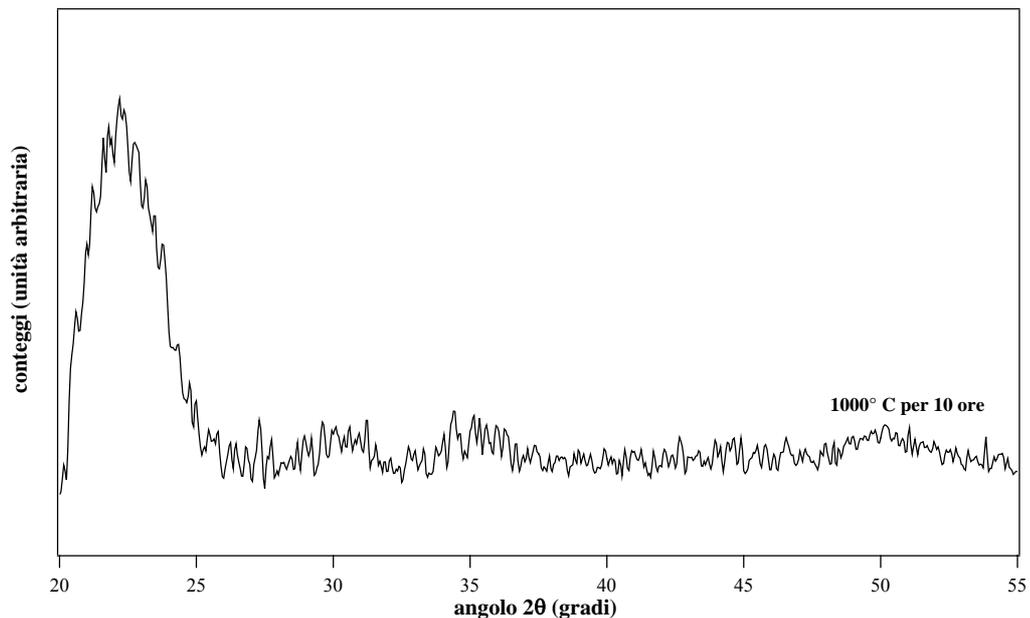


Figura 6.2.6 Diffrattogramma del film H9 trattato $1000^\circ C$ per 10 ore

Lo spettro registrato non presenta segnali tranne il picco allargato della silice a circa $2\theta=22^\circ$. Dallo spettro si possono evidenziare solo delle bande poco intense e molto allargate a valori di 2θ corrispondenti a quelli dell'afnia tetragonale [Neumayer *et al.* (2001)]. Come riportato in letteratura, la cristallizzazione di HfO_2 in matrice di silice avviene a temperature più elevate rispetto a ZrO_2 in matrice di silice, quindi nel nostro caso è possibile che la cristallizzazione si verifichi sopra i $1000^\circ C$ [Neumayer *et al.* (2001)]. A tale ritardo nella cristallizzazione può inoltre contribuire anche la bassa concentrazione dell' HfO_2 nel film ($SiO_2: HfO_2$ 25:1).

6.5 Film misti con cluster di zirconio e afnio

6.5.1 Analisi XPS

La *survey* del campione non calcinato ($\text{Si}:(\text{Hf4}+\text{Zr4})=44:1$, $\text{Hf4}:\text{Zr4}=1:1$), registrata dopo vari cicli di erosione viene riportata in figura 6.5.1.

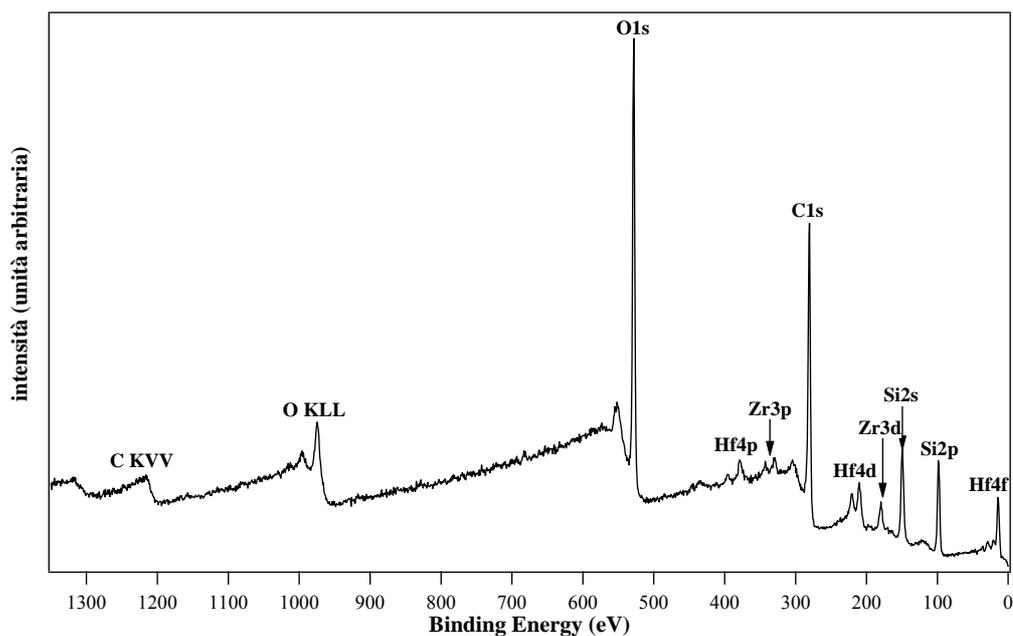


Figura 6.5.1 *Survey* del campione ZH4 tal quale dopo vari cicli di erosione

La *survey* evidenzia chiaramente gli elementi attesi; in particolare lo zirconio e l'afnio identificabili nei loro picchi caratteristici Hf4f e Hf4d per l'afnio, Zr3d e Zr3p per lo zirconio. Anche il picco C1s del carbonio, come atteso molto evidente.

Anche in questo caso, come per i precedenti film preparati con cluster singolo, non è possibile assegnare uno stato chimico ben definito agli elementi presenti in quanto questi si trovano in diversi e molteplici intorni chimici che determinano allargamenti e scodamenti dei picchi sui quali non è possibile effettuare un'assegnazione precisa delle varie componenti.

Nel profilo di erosione del campione riportato in figura 6.5.2 sono stati omessi l'ossigeno e il carbonio per poter visualizzare meglio i profili relativi all'afnio e allo zirconio, presenti in minore quantità. I profili relativi all'ossigeno e al

carbonio sono comunque lineari, indicativi di una distribuzione omogenea delle specie nello strato.

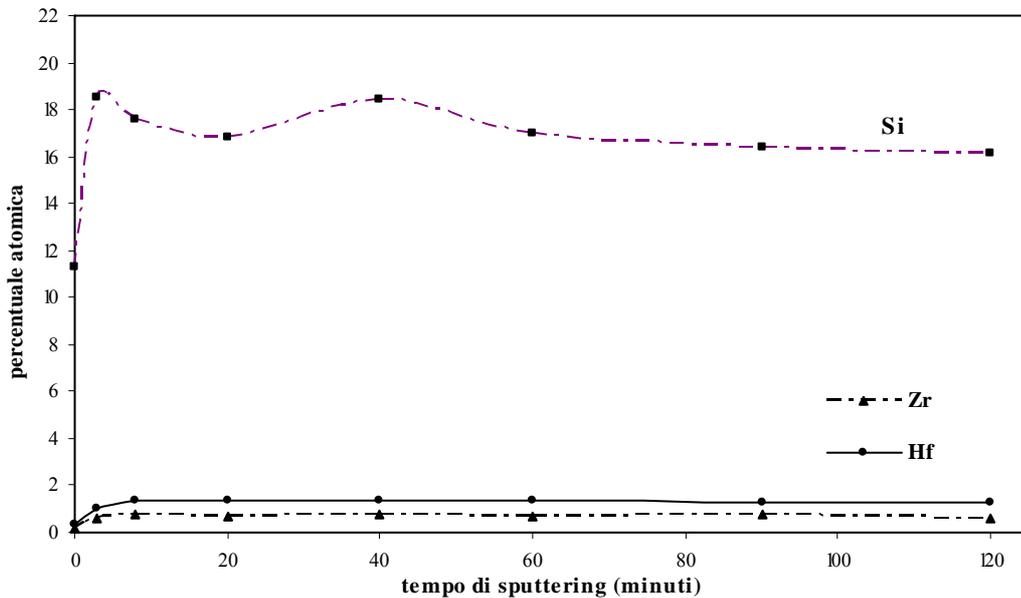


Figura 6.5.2 Profilo di erosione del campione ZH4 tal quale

Dal profilo si evidenzia una omogenea distribuzione dello zirconio e dell'afnio nel film già dopo il primo ciclo di erosione. Le percentuali atomiche delle due specie si assestano poi ad un valore intorno all'1.4% per l'afnio e allo 0.7% per lo zirconio. Dalla stechiometria di preparazione del film si attendeva un rapporto 1:1 tra afnio e zirconio, mentre dall'analisi XPS del film si è ottenuto un rapporto fra gli elementi di circa 2:1.

L'analisi del film calcinato rileva la presenza di carbonio avventizio presente in superficie, ma già dopo il primo ciclo di erosione la sua quantità si riduce drasticamente ed il segnale relativo risulta non monitorabile. Dalla *survey* riportata in figura 6.5.3, registrata dopo 30 minuti di erosione, si possono identificare gli elementi già individuati nel campione non calcinato, mentre è assente il carbonio.

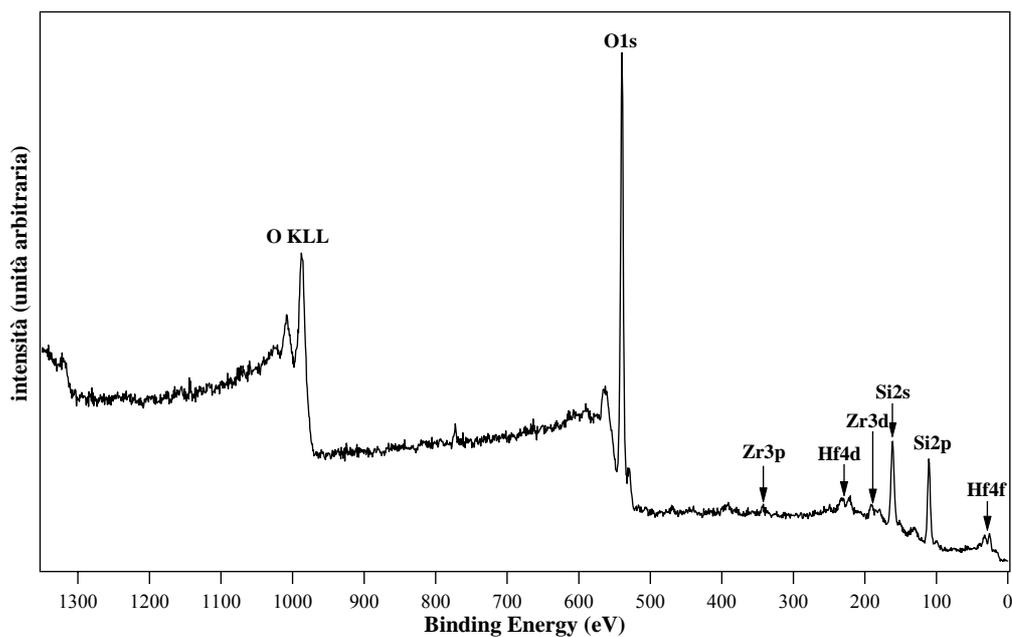


Figura 6.5.3 Survey del campione ZH4 calcinato registrata dopo 30' di erosione

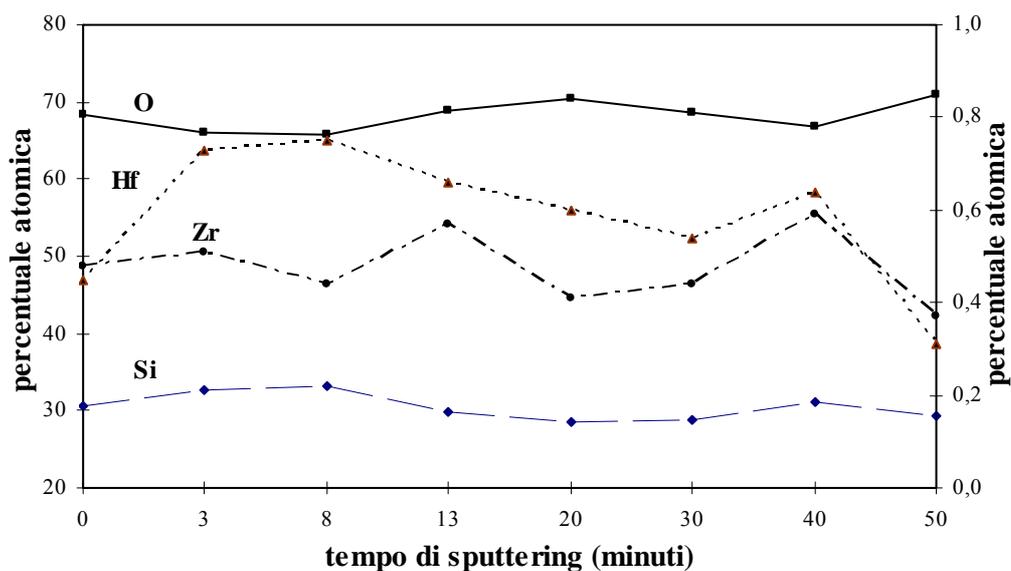


Figura 6.5.4 Profilo di profondità del film ZH4 calcinato a 800° C

La figura 6.5.4 rappresenta l'andamento delle percentuali atomiche in funzione del tempo di erosione degli elementi rilevati nel campione ZH4 calcinato. L'asse delle ordinate di destra è relativo agli elementi ossigeno e silicio mentre quello di sinistra è relativo a zirconio e afnio (presenti in quantità inferiori all'1%). I profili evidenziano una buona distribuzione degli elementi afnio e zirconio nel campione

nonostante la bassa quantità presente. Dall'analisi emerge anche che il rapporto fra i due elementi è circa 1:1, come previsto dalla stechiometria di preparazione.

6.5.2 Analisi SIMS

I profili riportati di seguito nelle figure 6.5.5 e 6.5.6 sono relativi al campione ZH6 ($\text{Si}:(\text{Hf}_4+\text{Zr}_4)=48:1$, $\text{Hf}_4:\text{Zr}_4=0.9$) depositato via *dip-coating* tal quale e calcinato.

Lo spessore del film tal quale è stato stimato in $1.6 \mu\text{m}$, valore che dopo calcinazione si riduce di circa il 50% portandosi a circa $0.9 \mu\text{m}$. Dal profilo relativo al film tal quale si evidenzia come nell'interfaccia film-substrato l'interdiffusione degli elementi sia confinata in un intervallo inferiore ai 200 nm. Il trattamento termico produce notevoli effetti sulla natura del film: in primo luogo l'interfaccia film substrato non è più compatta, ma presenta un sensibile allargamento: in secondo luogo il profilo relativo all'afnio decresce più rapidamente rispetto a quello dello zirconio.

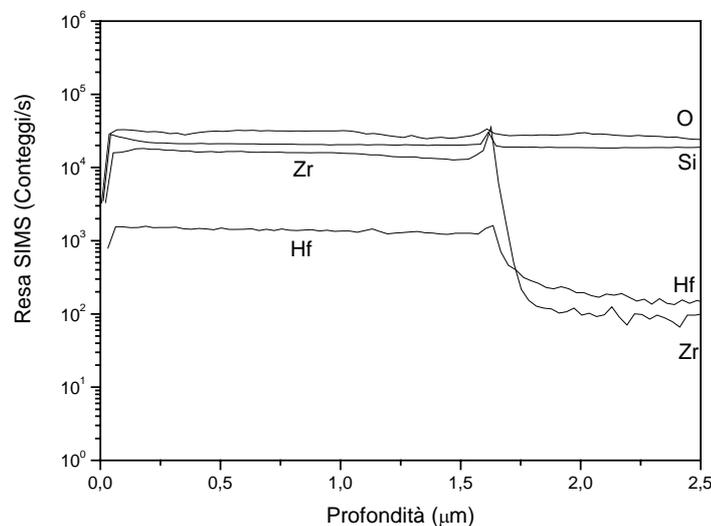


Figura 6.5.5 Profilo SIMS del campione ZH6 depositato via *dip-coating* non calcinato

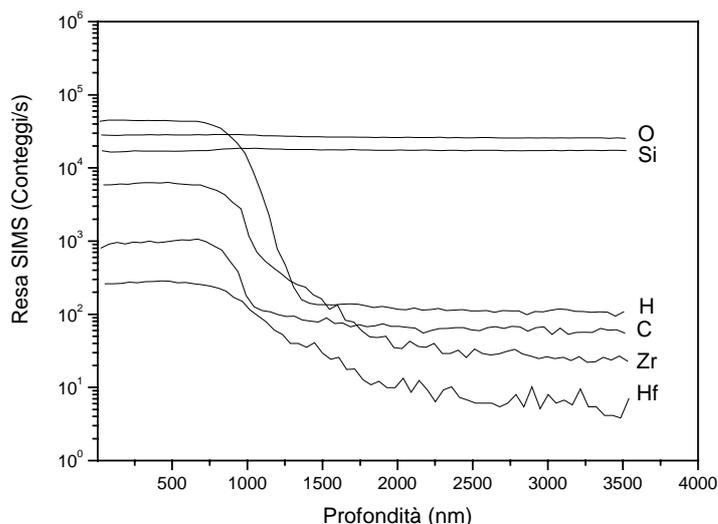


Figura 6.5.6 profilo SIMS del campione ZH6 depositato via *dip-coating* calcinato

I valori dello spessore relativo al campione ZH6 depositato via *dip-coating* risultano essere di 1650 ± 120 nm per il film tal quale e di 929 ± 80 nm per il film trattato termicamente.

Gli spessori rilevati attraverso le analisi SIMS dei film misti depositati via *spin-coating* sono molto elevati rispetto a quelli depositati via *dip-coating*. Questo è attribuibile alle condizioni adottate nella deposizione (programma delle velocità di rotazione) e ad un progressivo aumento della viscosità della soluzione dovuto all'evaporazione del solvente, durante la fase di deposizione.

In conclusione le analisi SIMS e XPS evidenziano come, in modo analogo a quanto visto per i film con cluster singolo, l'approccio adottato si riveli efficace nell'ottenere una matrice silicea con nanoparticelle ZrO_2 e HfO_2 uniformemente inglobate in essa.

6.5.3 Diffrazione dei raggi X

La diffrazione dei raggi X con geometria angolo radente è stata utilizzata anche per studiare la microstruttura del film misto ZH4 ($Si:(Zr_4+Hf_4)=44:1$, $Zr_4:Hf_4=1$), sottoposto al medesimo trattamento termico dei film a cluster singolo. In letteratura non sono stati trovati riferimenti relativi a studi su sistemi misti di

questo tipo; sono state di conseguenza assunte come valide le considerazioni già descritte in precedenza per i sistemi contenenti ZrO_2 o HfO_2 . Sulla base dei risultati ottenuti per i film con ZrO_2 e di quelli con HfO_2 il risultato atteso è una probabile cristallizzazione della ZrO_2 tetragonale, i cui picchi caratteristici, seppure molto larghi e poco risolti, iniziano ad apparire dopo il trattamento termico a $1000^\circ C$. Come osservato per il sistema SiO_2 - HfO_2 non si osserva invece alcuna evidenza della cristallizzazione della specie HfO_2 tetragonale. Va tuttavia sottolineato come, secondo quanto riportato in letteratura [Neumayer *et al.* (2001)], intorno a $1000^\circ C$ si dovrebbe osservare la cristallizzazione di afnia tetragonale, i cui picchi caratteristici sono tuttavia, come ovvio considerate le marcate analogie strutturali, in posizioni molto simili a quelli della zirconia tetragonale. Risulta quindi difficile in questo caso poter discriminare tra le due fasi di ossido. Nella figura 6.5.7 vengono riportati gli spettri relativi al campione ZH4 acquisiti dopo trattamento termico a $800^\circ C$ e dopo il secondo trattamento termico a $1000^\circ C$.

Gli spettri, che si presentano molto rumorosi, non hanno alcun riferimento nei *database*. Purtuttavia, in base ai risultati ottenuti per i film con cluster singolo, il picco centrato a circa $2\theta=22^\circ$ viene attribuito alla silice mentre, dopo il trattamento termico a $1000^\circ C$, alcuni picchi possono essere assegnati a ZrO_2 tetragonale.

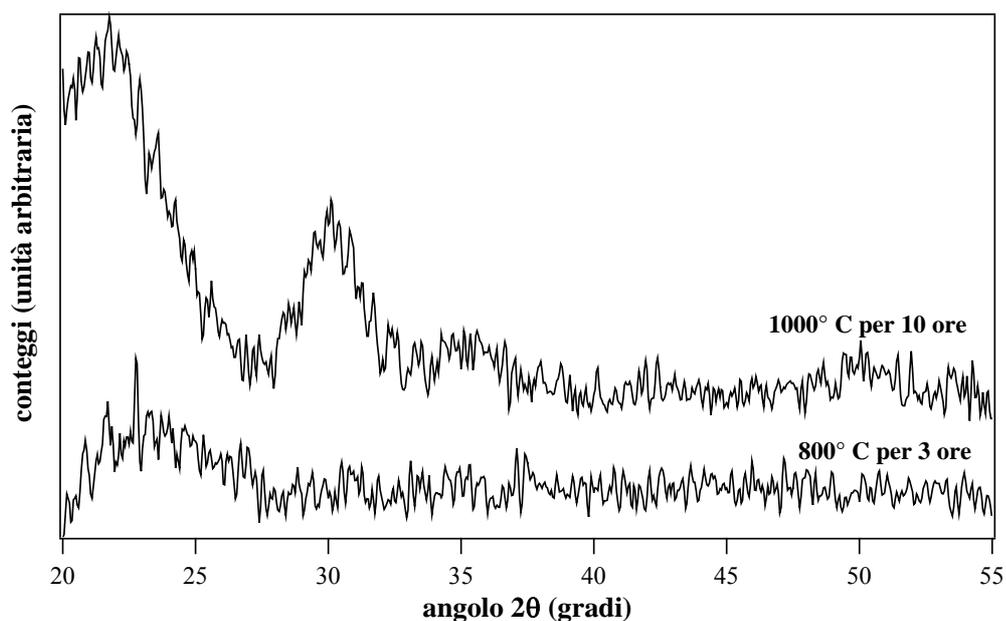


Figura 6.5.7 Diffattogrammi del campione ZH4 dopo trattamento termico a 800 e $1000^\circ C$

Per HfO_2 non è stato possibile verificare la presenza di fasi cristalline in quanto nello spettro non comparivano segnali attribuibili in modo univoco a questa specie.

CAPITOLO 7

La caratterizzazione dei gel

7.1 Analisi FT-IR

Anche nel caso dei gel, la spettroscopia IR ha consentito di ottenere informazioni relative sia alla composizione che al grado di densificazione raggiunto dalla matrice di silice ed alla polimerizzazione dei gruppi metacrilato. Analogamente a quanto evidenziato nei film, anche in questo caso il campione non calcinato presenta le tipiche bande del gruppo metacrilato.

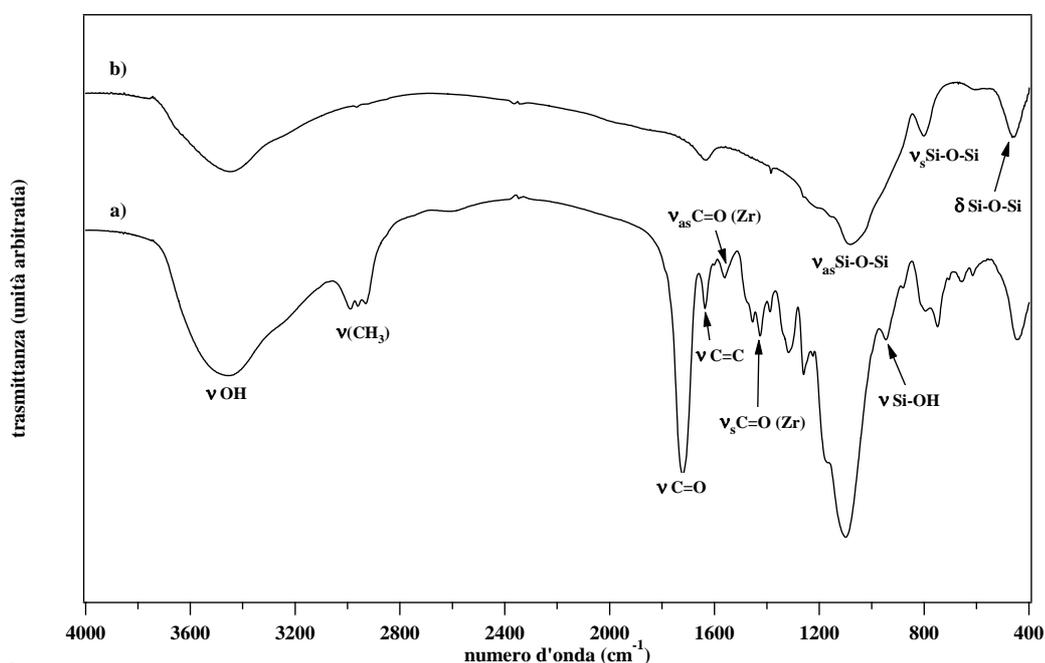


Figura 7.1.1 Spettri IR del gel Z11: a) non calcinato e b) calcinato a 800° C

In particolare, a 1722 cm⁻¹ è evidente la banda dello stiramento ν(C=O), nonché la banda relativa al doppio legame C=C a 1635 cm⁻¹, per la quale possono essere considerate valide le considerazioni già effettuate nel Capitolo 6 a proposito dei

film. In questa regione è inoltre attesa (a 1630 cm^{-1}) anche la banda relativa al *bending* del gruppo OH.

La figura 7.1.1a e 7.1.1b riporta gli spettri del gel tal quale e calcinato, rispettivamente (in appendice A si riportano gli spettri dei campioni H11 in figura 10 e ZH3 in figura 11).

Diversamente da quanto osservato nel caso dei film, in questi campioni è possibile evidenziare, a 1560 cm^{-1} , la banda poco intensa ma definita relativa alla vibrazione asimmetrica del gruppo C=O coordinato all'atomo di zirconio del cluster [Saravanamuttu *et al.* (1998)]. Questa attribuzione è suffragata dal fatto che, come si può vedere nel grafico di figura 7.1.2, in cui sono comparati gli spettri di campioni contenenti differenti quantità di cluster ed il silano MAMTES polimerizzato in assenza di cluster, l'intensità di tale banda aumenta all'aumentare del contenuto di cluster (si veda anche figura 12 dell'appendice A per i gel preparati con MAPTMS e diverse quantità di cluster Zr4). La corrispondente vibrazione simmetrica è evidente, seppure poco intensa, a 1425 cm^{-1} . A 2890 cm^{-1} si riconosce la banda relativa allo stiramento del gruppo metilico $\nu(\text{CH}_3)$ unito al gruppo Si-O.

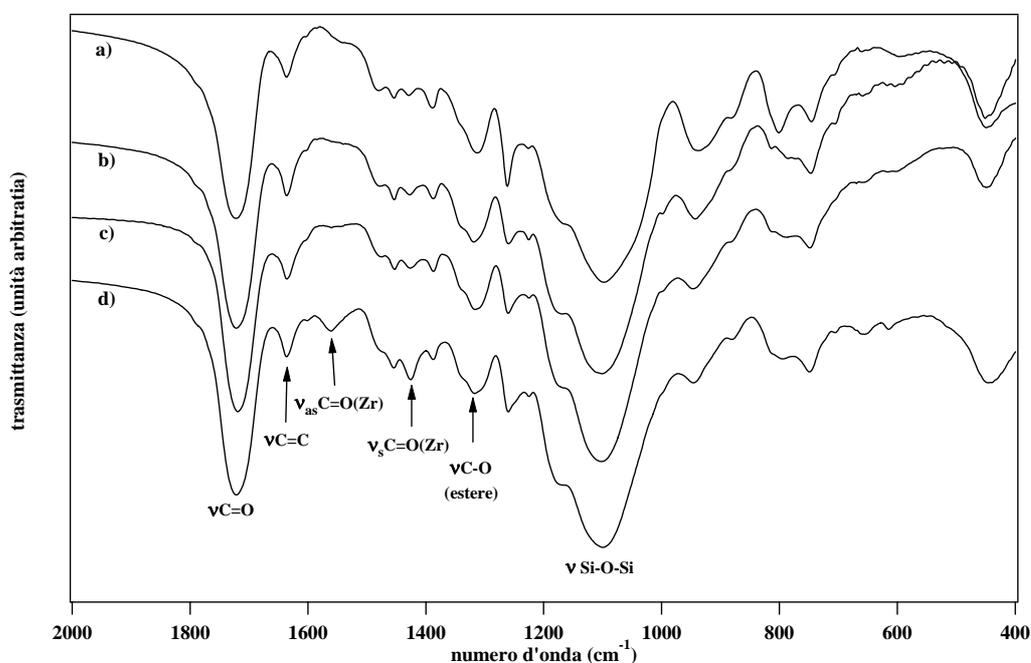


Figura 7.1.2 Spettri dei gel Z10 (a), Z13 (b), Z12 (c), Z11 (d) preparati con MAMTES e diverse quantità di cluster (rapporto Si:Zr4 senza cluster, 136, 64, 23, rispettivamente)

Nel gel non calcinato è inoltre ancora ben evidente la banda allargata intorno a 3400 cm^{-1} ed associata alle vibrazioni di stiramento dei gruppi silanolic OH relativi alla silice non ancora completamente densificata. Questa banda diminuisce apprezzabilmente di intensità a seguito della calcinazione ad elevata temperatura, ma non scompare del tutto. Questo può essere attribuito al fatto che il gel viene misurato in KBr che, essendo molto igroscopico, adsorbe umidità dall'ambiente. La banda a 945 cm^{-1} ascritta a gruppi silanolic Si-OH, scompare a seguito della completa condensazione della matrice, e non è più rivelabile nel campione di gel calcinato. Nello spettro del campione calcinato sono inoltre assenti tutte le bande relative alla parte organica, decompostasi a seguito del trattamento termico in aria. Come nel caso dei film, è visibile la banda a più basso numero d'onda (460 cm^{-1}), sia nel campione non calcinato che in quello calcinato, ed assegnata alle vibrazioni di *rocking* del gruppo Si-O-Si [Innocenzi (2003)]. Nel campione calcinato sono ben evidenti le due bande relative allo stiramento simmetrico Si-O-Si a 800 cm^{-1} ed asimmetrico a 1080 cm^{-1} del reticolo di silice.

Considerato l'intervallo spettrale analizzato ($400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$), non è stato possibile identificare alcuna eventuale vibrazione della zirconia e dell'afnia, che secondo valori riportati in letteratura cadono a 378 e a 355 cm^{-1} rispettivamente [Neumayer *et al.* (2001)]. D'altra parte, non è stato possibile osservare nessuna delle bande di assorbimento ascrivibili a gruppi M-O-Si, M= Zr, Hf, riportate nella zona tra $1000\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ [Cosnier *et al.* (2001)]. Questo tipo di legami, che potrebbero formarsi sulla superficie dei cristalliti di ossido di afnio o zirconio all'interfaccia con la circostante matrice di silice, non sono stati osservati neppure all'XPS, dove i picchi relativi al silicio ed all'afnio/zirconio si mostrano simmetrici e non presentano componenti ascrivibili alla formazione di specie ossidriche miste.

7.2 Analisi CP/MAS-NMR

La spettroscopia di NMR di stato solido è stata utilizzata in questo lavoro di tesi per studiare la microstruttura dei gel e valutare il grado di condensazione del silano. In questo contesto si è proceduto analizzando campioni non calcinati sia contenenti i cluster (di Zr o di Hf) sia polimerizzati tal quali. Nella discussione, si è preferito analizzare e confrontare tra loro i dati di questi diversi campioni.

La figura 7.2.1 mostra lo spettro ^{13}C CP/MAS NMR del silano MAPTMS polimerizzato con il cluster (Zr_4 o Hf_4) in diversi rapporti molarli.

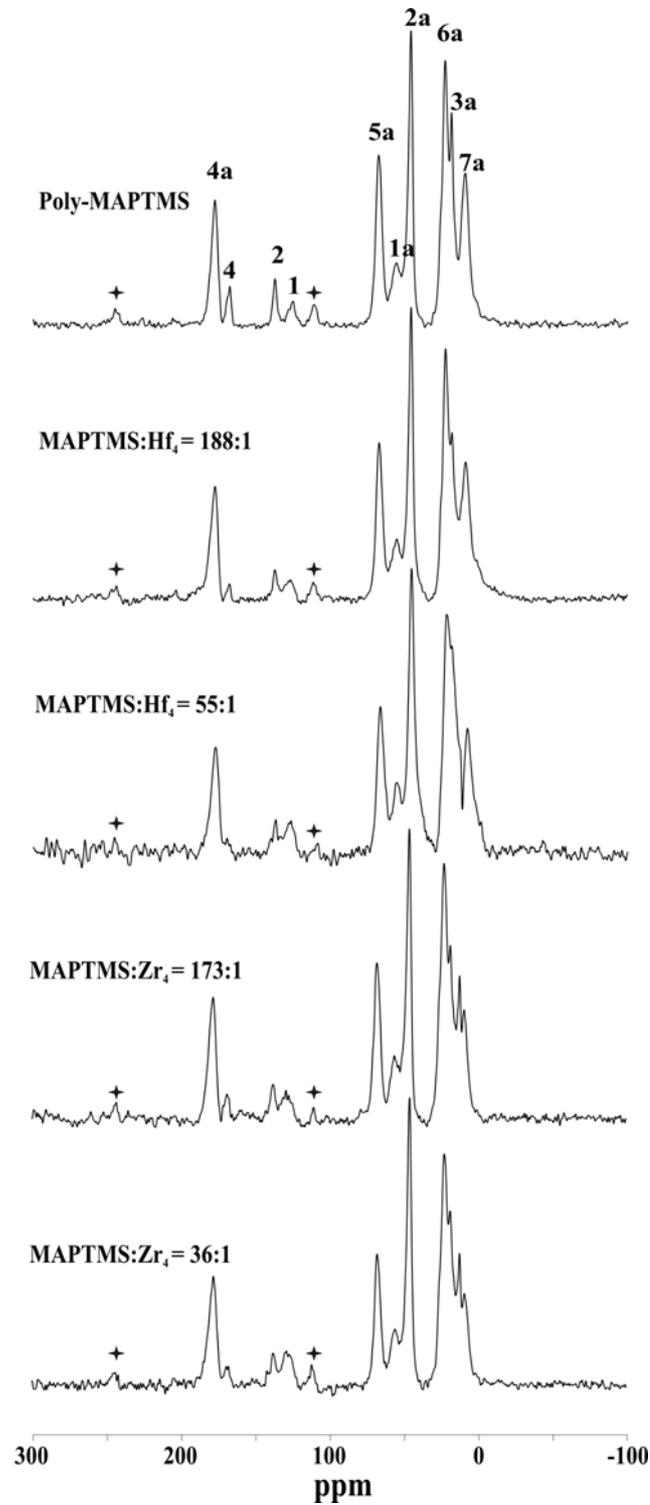


Figura 7.2.1. Spettri ^{13}C NMR dell'MAPTMS polimerizzato e dell'MAPTMS polimerizzato con cluster Zr_4 o Hf_4 in vari rapporti molarli.

L'assegnazione dei picchi relativi a questi campioni è riportata nella figura 7.2.2. In questi sistemi polimerizzati si rilevano i segnali a: 167 ppm (risonanza del carbonile), 136 ppm e 126 ppm (carbonio vinilico) relativi al silano non polimerizzato. La piccola differenza in *chemical shift* relativa al segnale metilenico legato direttamente al silicio (segnale a circa 9 ppm) indica una variazione di intorno chimico dello stesso.

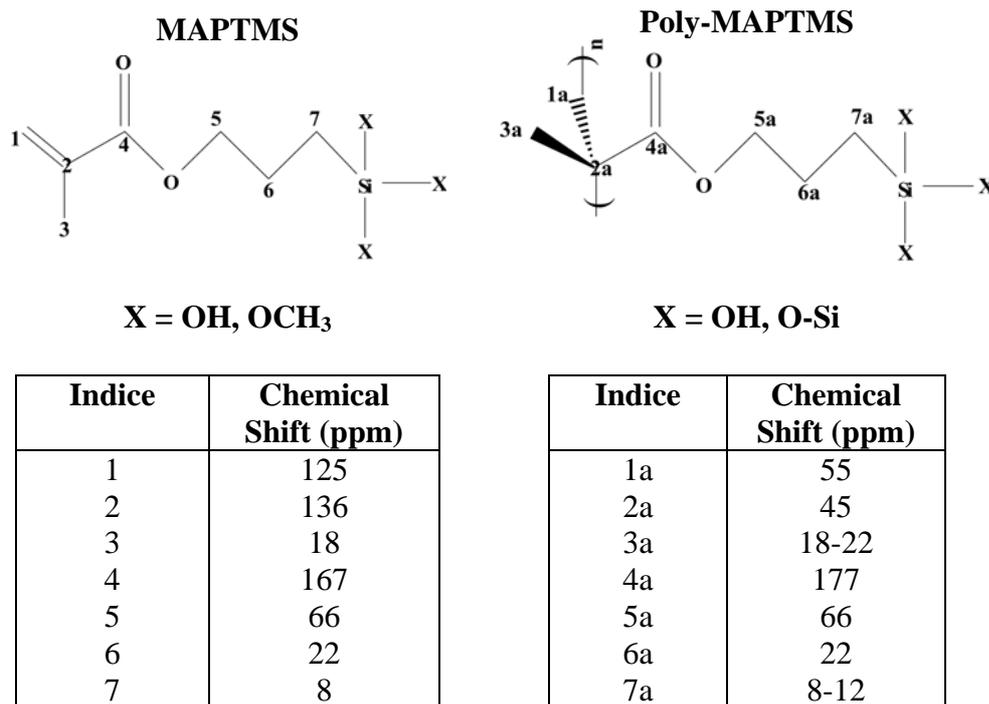


Figura 7.2.2. Assegnazione dei picchi dello spettro ^{13}C NMR del MAPTMS tal quale e come gel-polimero.

In figura 7.2.3 sono riportati gli spettri ^{13}C CP/MAS NMR dei campioni preparati con vari rapporti molari di MAMTES e cluster (Zr_4 o Hf_4) mentre nella figura 7.2.4 sono riportate le assegnazioni dei picchi relative al MAMTES tal quale e come polimero. Il MAMTES polimerizzato presenta un intenso segnale a 55 ppm [Schraml *et al.* (1978), Pham *et al.* (1991)]. L'intensità del picco è dovuta alla sovrapposizione dei segnali di due atomi di carbonio: quello del gruppo metilenico fa da ponte tra il gruppo estereo ed il silicio, e il carbonio metilenico della catena polimerizzata.

In entrambi i casi, l'incorporazione del cluster (Zr_4 o Hf_4) nella matrice polimerica in vari rapporti molari non genera sostanziali variazioni negli spettri ^{13}C CP/MAS NMR rispetto ai silani polimerizzati in assenza di cluster.

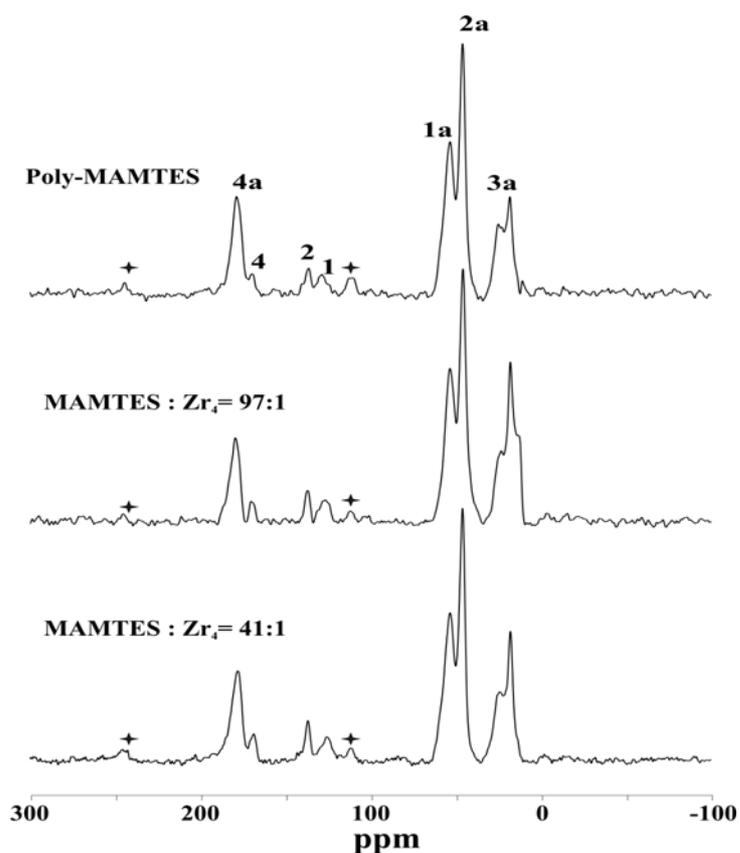


Figura 7.2.3 Spettro ^{13}C NMR del MAMTES polimerizzato e dei derivati contenenti il cluster Zr_4

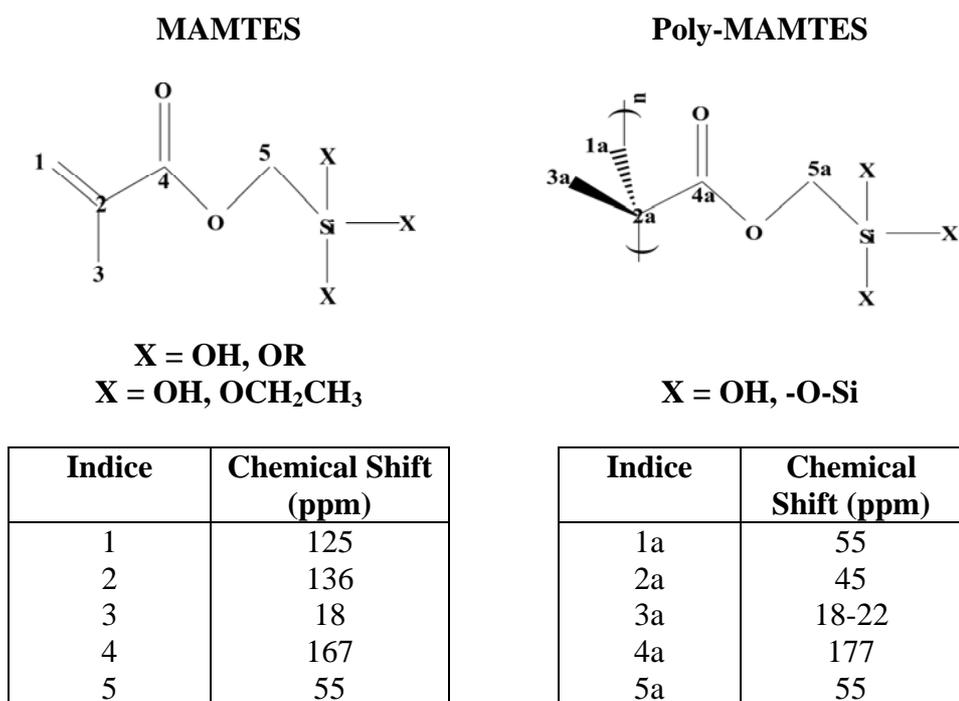


Figura 7.2.4 Assegnazione dei picchi dello spettro ^{13}C NMR del MAMTES non polimerizzato e come polimero

Gli spettri al ^{29}Si CP/MAS NMR di vari campioni di MAPTMS contenenti quantità variabili di cluster (Zr_4 o Hf_4) sono riportati in figura 7.2.5. Nel caso del MAPTMS il segnale del silano non condensato, specie (T^0), si localizza fra -45 e -70 ppm. Il segnale del silano parzialmente condensato, specie (T^1), si localizza a -48 ppm, le specie (T^2) a -56 ppm mentre le specie relative alla completa condensazione (T^3) si localizzano fra -66 e -68 ppm. In generale, la variazione della natura dell'ossigeno legato al silicio induce delle variazioni di *chemical shift*; nel caso in esame, l'aumentare del grado di condensazione delle specie silanoliche induce un progressivo spostamento del segnale a campi più alti.

Il segnale delle specie completamente condensate, T^3 localizzato fra -66 e -68 ppm nei campioni contenenti il cluster, risulta meno intenso rispetto al segnale delle specie T^2 . Questo è attribuibile al basso grado di reticolazione indotto dalla presenza del cluster. L'integrale dei picchi mostra in particolare che il grado di condensazione diminuisce all'aumentare della quantità di cluster introdotta. Questa diminuzione del grado di condensazione del silano può essere attribuita all'ingombro sterico introdotto dal cluster.

In figura 7.2.6 sono riportati gli spettri del MAMTES senza cluster e con cluster Zr_4 in rapporti molari variabili. I segnali delle varie specie presenti sono localizzati a -57 , -66 e -76 ed attribuiti a T^1 , T^2 , T^3 . Uno spostamento a campo alto, di circa 10 ppm, si riscontra per i campioni di MAMTES contenenti cluster rispetto ai corrispondenti campioni di MAPTMS. Questo spostamento può essere ascrivito all'attivazione intramolecolare delle specie silconiche attraverso trasferimento elettronico dal gruppo estereo attraverso il gruppo metilenico [Altmann *et al.* (2003)].

Il campione derivato dalla polimerizzazione del silano MAMTES presenta un intenso segnale T^2 se confrontato con il rispettivo T^3 . Questo indica una non completa condensazione dei gruppi silanoliche. Nei campioni contenenti il cluster Zr_4 , sia a basso che alto rapporto molare, si evidenzia una sensibile variazione nell'intensità relativa dei picchi. In particolare, il segnale T^3 appare molto più intenso, indicando quindi un maggiore grado di condensazione delle specie silanoliche. In tabella 7.2.1 a e b sono riportati i valori di *chemical shift* e gli integrali relativi alle specie T^1 , T^2 , T^3 dei campioni analizzati.

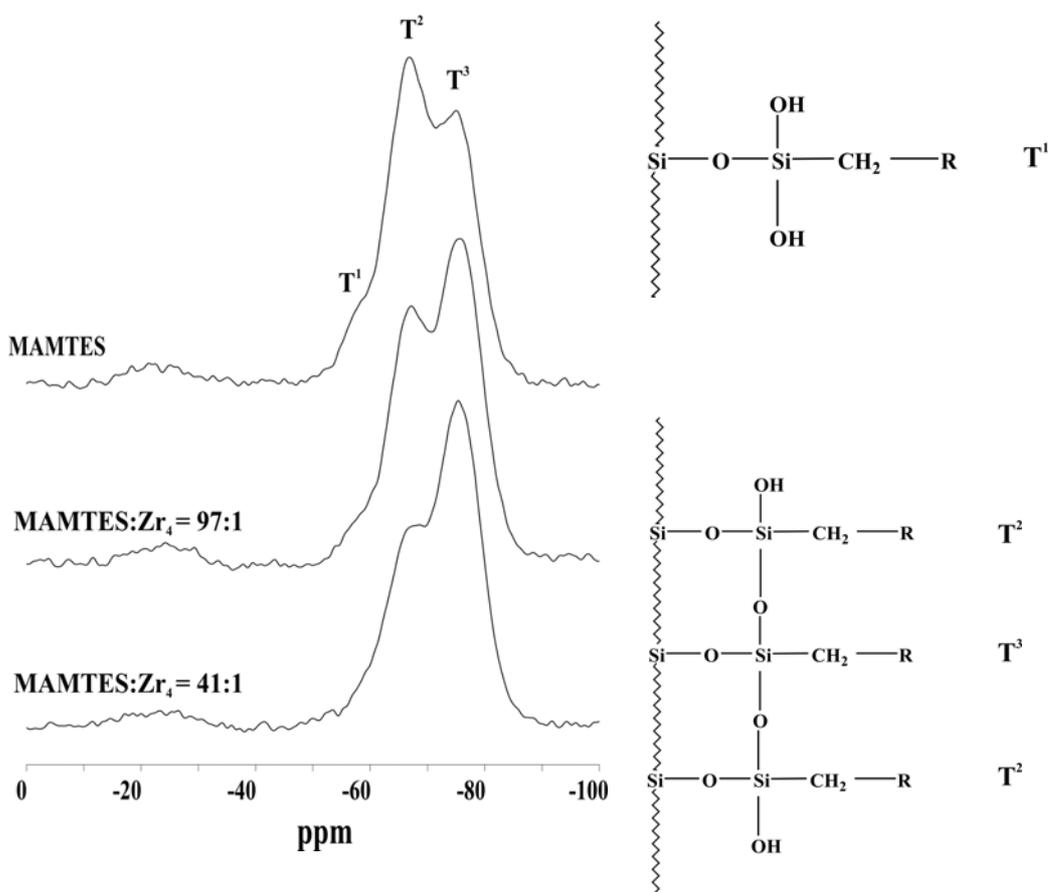


Figura 7.2.5. Spettro ^{29}Si CP/MAS NMR del MAMTES polimerizzato e relativi campioni contenenti il cluster Zr_4 .

Composizione (rapporto molare)	^{29}Si NMR Chemical shifts (ppm)		
	T^1	T^2	T^3
Poly-MAPTMS	-49.96	-56.68	-64.86
MAPTMS: $\text{Hf}_4 = 188:1$	-48.66	-56.36	-65.17
MAPTMS: $\text{Hf}_4 = 55:1$	-49.87	-56.27	-64.93
MAPTMS: $\text{Zr}_4 = 173:1$	-47.86	-56.15	-65.19
MAPTMS: $\text{Zr}_4 = 36:1$	-48.16	-56.21	-65.50
Poly-MAMTES	-57.02	-66.76	-75.84
MAMTES: $\text{Zr}_4 = 97:1$	-57.35	-66.82	-76.00
MAMTES: $\text{Zr}_4 = 41:1$	-55.95	-66.54	-75.82

Tabella 7.2.1a Spostamenti chimici del ^{29}Si NMR (ppm) relativi ai campioni analizzati

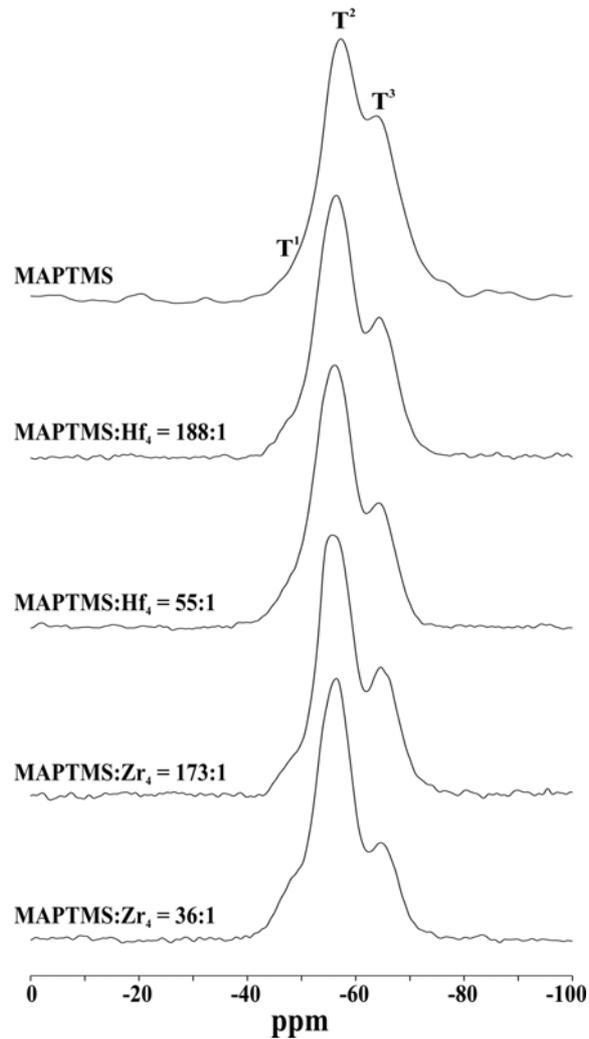


Figura 7.2.6. Spettro ^{29}Si CP/MAS NMR del MAPTMS polimerizzato e dei campioni contenenti il cluster Zr_4 o Hf_4

Composizione (rapporto molare)	^{29}Si NMR Chemical shifts (integrali)		
	T^1	T^2	T^3
Poly-MAPTMS	3.46	100	64.50
MAPTMS: $\text{Hf}_4 = 188:1$	2.64	100	32.49
MAPTMS: $\text{Hf}_4 = 55:1$	10.17	100	28.32
MAPTMS: $\text{Zr}_4 = 173:1$	6.76	100	52.66
MAPTMS: $\text{Zr}_4 = 36:1$	5.68	100	18.94
Poly-MAMTES	5.63	100	62.80
MAMTES: $\text{Zr}_4 = 97:1$	1.84	76.58	100
MAMTES: $\text{Zr}_4 = 41:1$	0.03	69.37	100

Tabella 7.2.1b Integrali relativi alle specie T^1 , T^2 , T^3 , dei vari campioni analizzati

7.3 Analisi termiche

La stabilità termica dei gel ibridi sintetizzati è stata studiata attraverso analisi termogravimetrica (TGA) condotte in aria nell'intervallo di temperatura 20-800° C e con una velocità di riscaldamento pari a 10° C/min.

Sono stati preventivamente registrati i termogrammi dei silani MAMTES e MAPTMS preidrolizzati e successivamente polimerizzati in assenza di cluster.

La figura 7.3.1 riporta i termogrammi dei gel Z10 (MAMTES) e Z22 (MAPTMS) in assenza di cluster.

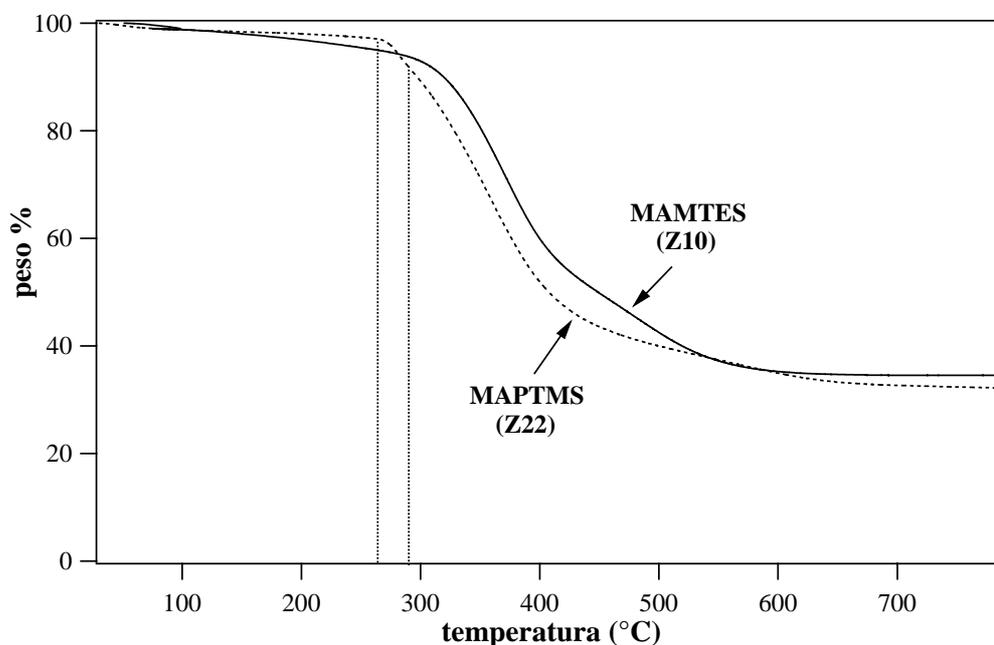


Figura 7.3.1 Termogramma dei campioni Z10 e Z22

Dal termogramma si nota che il gel derivante dalla polimerizzazione del MAMTES è più stabile di quello derivante da MAPTMS di 30° C circa: la decomposizione del MAMTES inizia a circa 290° C mentre quella del MAPTMS inizia a 260° C con un profilo più netto. La stabilità termica di questi gel è inferiore alla temperatura di decomposizione del polimetilmetacrilato (PMMA) che è di 330° C [Wall (1960)].

I profili termici mostrano che la completa decomposizione e la conseguente perdita di peso del 60% avvengono in un intervallo fra 300-600° C. La decomposizione è pressoché lineare; in prossimità dei 400° C si ha una leggera

variazione della pendenza ascrivibile alla decomposizione di una parte più stabile del materiale o ad un riarrangiamento della struttura del sistema. Per temperature superiori a 600° C non si hanno ulteriori perdite di peso e ciò indica che la decomposizione può considerarsi completa.

Il peso percentuale residuo, determinato a 800° C, è pari al 35% per MAMTES e al 33% per MAPTMS. Il calcolo teorico, assumendo che a seguito della completa decomposizione della parte organica si abbia la totale conversione in SiO₂, conduce a 44% per MAMTES e 41% per MAPTMS. I valori teorici sono superiori del 10% circa rispetto ai valori sperimentali. Si può supporre che questa discrepanza sia dovuta alla presenza di solvente residuo.

Nel caso dei gel ibridi contenenti il cluster sono state effettuate analisi TGA dei campioni con rapporto Si/cluster diverso per valutare se la presenza del cluster fosse in grado di influenzare in modo apprezzabile la stabilità termica del materiale. In precedenti studi si è visto come l'incorporazione del cluster in matrici polimeriche quali PMMA o polistirene aumenti la stabilità termica del polimero in modo apprezzabile. Si è inoltre visto come tale effetto aumenti con l'aumento della proporzione di cluster [Gross (2000)]. Tale effetto è dovuto alla reticolazione indotta dai cluster grazie ai dodici gruppi metacrilato sulla sua superficie.

Nella figura 7.3.2 sono riportati i termogrammi dei campioni Z9 (Si:Zr4=41:1), Z10 (solo MAMTES), Z12 (Si:Zr4=64:1) preparati con MAMTES e cluster Zr4.

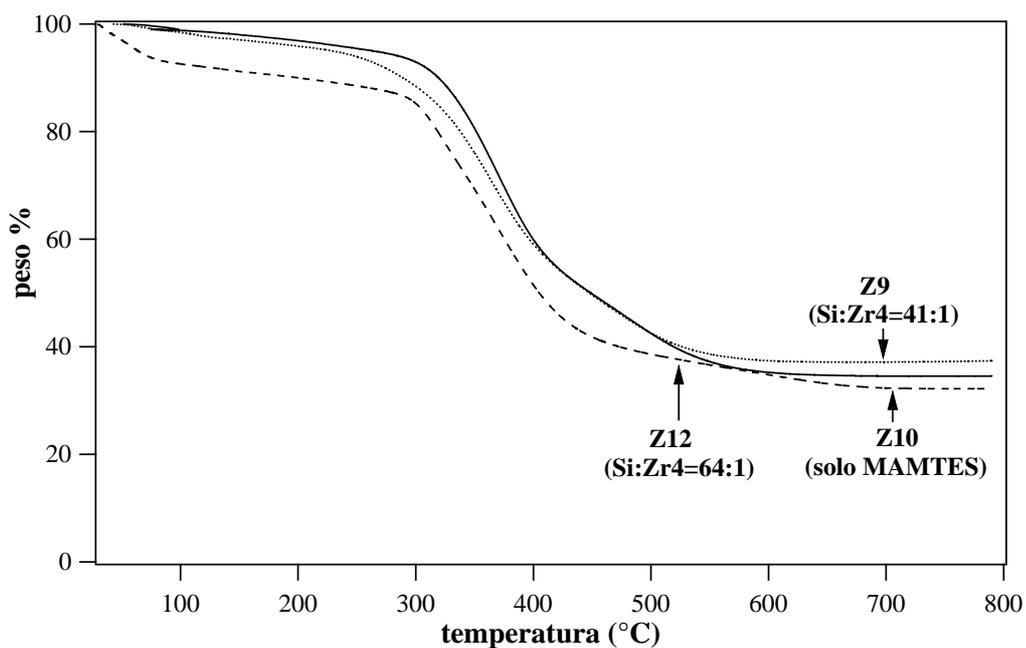


Figura 7.3.2 Termogramma dei campioni Z9, Z10, Z12

Nel termogramma è stato inserito anche il silano polimerizzato senza cluster come riferimento. La curva relativa al campione Z12 presenta nell'intervallo 0-100° C una perdita di peso dell'ordine del 7% attribuibile al solvente residuo inglobato nel materiale. La presenza di solvente residuo, in quantità non trascurabile, suggerisce che per l'eliminazione completa dello stesso si dovrebbe effettuare un trattamento di essiccamento più spinto. Dal confronto delle curve si nota che l'introduzione del cluster nel materiale non altera sensibilmente il profilo termico rispetto al silano polimerizzato senza cluster. Non si notano apprezzabili variazioni nella temperatura di decomposizione, poiché in questo caso la capacità di reticolazione del cluster è molto limitata a causa del reticolo inorganico a base di silossani già preformato a seguito delle reazioni di idrolisi e condensazione. Il reticolo inorganico preformato limita la mobilità delle funzioni metacriliche che risultano vincolate, o poco mobili, in posizioni non adatte alla polimerizzazione con il cluster. Inoltre il MAMTES, avendo un unico metilene come spaziatore, impartisce ulteriore rigidità al sistema, inibendo ulteriormente l'effetto reticolante del cluster. Per il nostro obiettivo questo fatto non ha particolare rilevanza, in quanto il risultato determinante è che il cluster sia ancorato stabilmente alla matrice silicea e che sia uniformemente distribuito all'interno di essa. Il calcolo dei pesi residui, considerando che in seguito al trattamento termico si abbia la completa conversione del silano in SiO_2 e del cluster in ZrO_2 , ha fornito i seguenti risultati: 35% per Z9 e 35% per Z12. I valori ricavati dal termogramma (alla temperatura di 800° C) sono 37% per Z9 e 33% per Z12 (ricalcolato con il peso corretto per la perdita peso dovuta al solvente residuo) che possono considerarsi in buon accordo con quelli calcolati teoricamente. In figura 16 in appendice A è stato riportato il termogramma dei campioni H1 (Si:Hf4=19:1), H3 (Si:Hf4=118:1) con cluster dell'afnio e come riferimento il campione Z10 (solo MAMTES). Il comportamento è analogo a quello appena descritto: non si evidenziano variazioni della temperatura di decomposizione e sostanziali modifiche nel profilo termico a seguito dell'inglobamento di cluster. Anche in questo caso le percentuali residue previste dalla stechiometria di preparazione sono in accordo con i risultati ottenuti dal termogramma.

Nella figura 7.3.3 sono riportati i termogrammi relativi agli ibridi H10 (Si:Hf4=55:1) e H12 (Si:Hf4=188:1) preparati con MAPTMS e cluster di

Hf4.

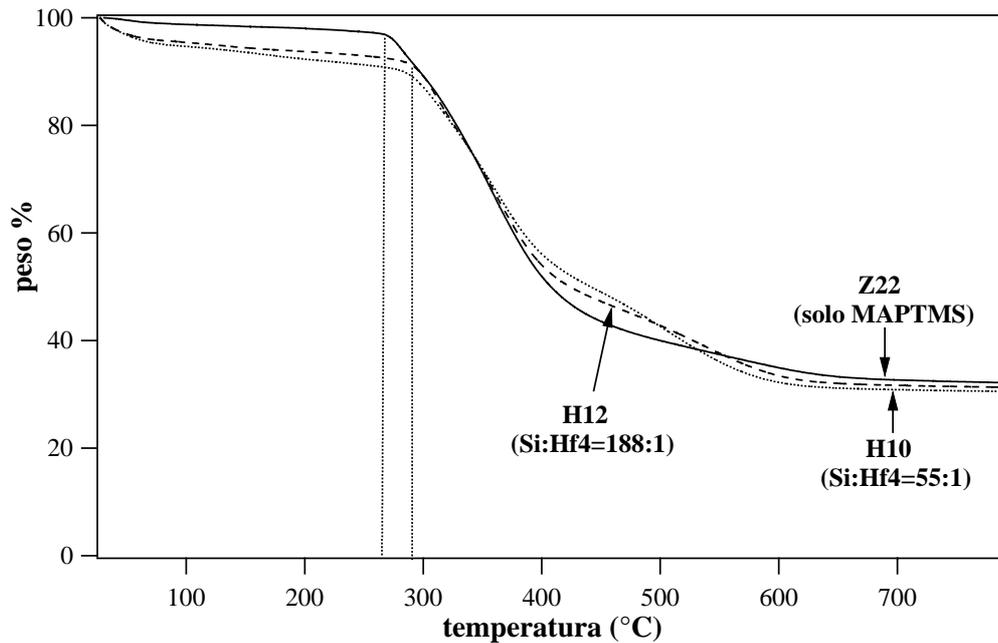


Figura 7.3.3 Termogramma dei campioni Z22, H10, H12

Le curve relative ai campioni H10 e H12 presentano (come già visto in precedenza) una apprezzabile quantità di solvente inglobato nel materiale (quantificabile in un 4% del peso totale) sebbene il gel sia stato seccato in vuoto a 70° C per circa 10 ore.

Dal termogramma riportato in figura si nota che, come nel caso dei gel con MAMTES, la perdita di peso del 60% circa avviene sostanzialmente in un unico stadio nell'intervallo 300-600° C. A differenza dei gel preparati con MAMTES e cluster di Hf4, i gel ibridi preparati con MAPTMS presentano delle variazioni della temperatura di decomposizione. In particolare, in questo secondo caso la presenza del cluster induce un lieve aumento della temperatura di decomposizione dell'ibrido (pari a circa 20° C) rispetto al MAPTMS, polimerizzato senza il cluster. Il lieve incremento di stabilità termica può essere spiegato in termini di maggior reticolazione nel gel-polimero indotta dal cluster, considerato che il MAPTMS, avendo uno spaziatore propilenico, è più flessibile e questo può favorire l'interazione fra i gruppi metacrilati del cluster e del silano stesso. Dal profilo non si nota alcuna variazione della stabilità termica in funzione della quantità di cluster e i due campioni contenenti quantità di cluster molto diverse presentano il medesimo andamento. Le percentuali di peso residuo determinate dal termogramma, corrette dal contributo del solvente risultano essere del 32% per

H10 e del 33% per H12. I valori calcolati in base alla stechiometria di preparazione invece forniscono 37% per H10 e 39 % per H12, che non sono in buon accordo con i risultati sperimentali. Tale discrepanza può essere attribuita ad alla presenza di solvente residuo.

Sono state effettuate anche analisi DSC che hanno confermato le analisi termogravimetriche. Nella figura 7.3.4 si riportano i profili DSC dei campioni preparati con MAPTMS e cluster di Hf4: H10 (Si:Hf4=55:1), H12 Si:Hf4=188:1) e come riferimento il campione Z22 (MAPTMS polimerizzato senza cluster).

Si evidenzia che la presenza del cluster modifica in modo apprezzabile la stabilità termica degli ibridi poiché il picco esotermico del MAPTMS polimerizzato da solo è sensibilmente spostato a temperature più basse indicando che la degradazione termica è anticipata rispetto agli ibridi contenenti il cluster Hf4. Sulla curva DSC del MAPTMS spicca un picco esotermico a circa 280° C che nel campione H12 si sposta a circa 310° C per poi scomparire nel campione H10, contenente la maggiore quantità di cluster. In parallelo si ha la formazione di un picco esotermico molto allargato intorno ai 550° C. Questo può essere ascritto proprio alla presenza del cluster che favorisce la reticolazione attraverso la polimerizzazione dei gruppi metacrilici rimasti liberi, con il risultato di aumentare la temperatura di degradazione termica dell'ibrido.

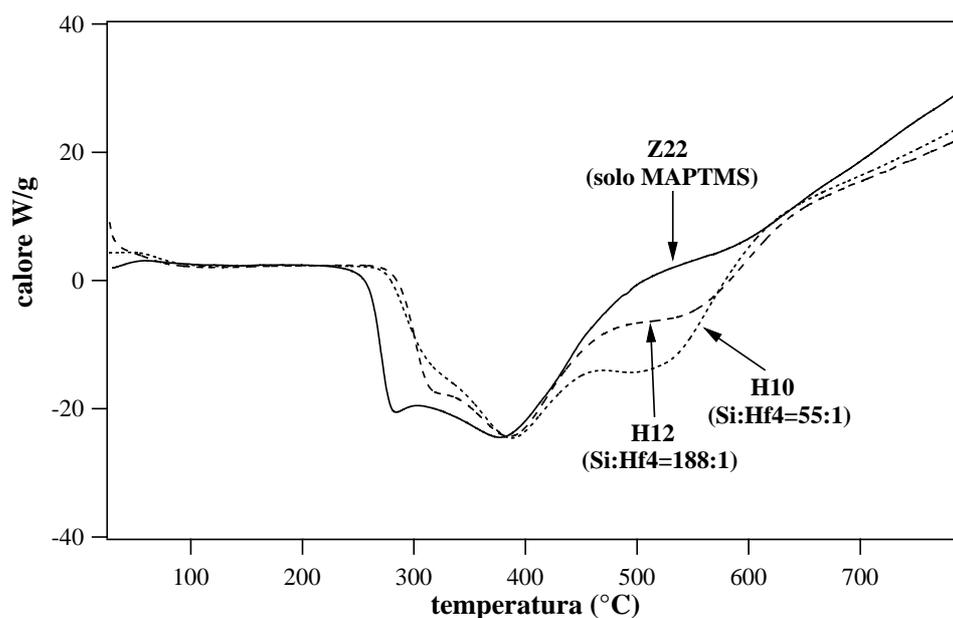


Figura 7.3.4 Curve DSC dei campioni Z22, H10 e H12 (transizioni esotermiche rivolte verso il basso)

In figura 17 in appendice A sono state riportate le curve DSC dei campioni Z10, H1 e H3. Le curve presentano la stessa forma e non ci sono modifiche significative passando dal MAMTES polimerizzato agli ibridi contenenti il cluster Hf4.

7.4 Analisi XRD dei gel calcinati

Ossidi a base di zirconio

Come per i film sottili, sono stati effettuati trattamenti termici successivi per poter valutare l'evoluzione strutturale del sistema in funzione della temperatura di trattamento. Il ciclo termico effettuato sui campioni da analizzare consiste in un primo trattamento ad 800° C per 3 ore e due successivi trattamenti a 1000° C di 5 ore ciascuno.

Come visto nel caso dei film, per la zirconia pura, la transizione di fase da amorfa a tetragonale avviene intorno ai 400° C. A 800-900° C si ha una parziale trasformazione da fase tetragonale a monoclinico, mentre nell'intervallo 1000-1200° C si verifica una completa conversione da tetragonale a monoclinico. Come già evidenziato nel caso dei film, queste considerazioni valgono per il sistema puro; nel caso in cui sia presente un'altra specie come SiO₂, le temperature di transizione si innalzano notevolmente. In particolare, nel caso della zirconia in matrice silicea la transizione di fase da amorfa a tetragonale avviene intorno a 800-900°C, mentre la totale conversione a ZrO₂ monoclinico avviene solo a temperature al di sopra dei 1200° C [Nogami *et al.* (1986), Moon *et al.* (1997)]. Questo effetto di innalzamento della temperatura è in relazione alla composizione; al diminuire della concentrazione della specie in esame si ha come effetto un aumento della temperatura di transizione di fase.

Dai dati riportati in letteratura effettuando trattamenti termici limitati ad una temperatura massima di 1000° C, si può prevedere la presenza di ZrO₂ tetragonale ed escludere la presenza di ZrO₂ monoclinico [Neumayer *et al.* (2001), Nogami *et al.* (1986)].

Dagli spettri registrati emerge che, a seguito del trattamento termico a 800° C, non si evidenzia cristallizzazione di ZrO₂; è evidente solo una banda allargata a circa 22° attribuibile alla silice alla matrice amorfa.

Dopo il trattamento a 1000° C, il diffrattogramma cambia notevolmente ed evidenzia i picchi caratteristici di ZrO₂, mentre la presenza di fasi cristalline di silicati di zirconio e di ZrO₂ monoclinico sono escluse (figura 7.4.1).

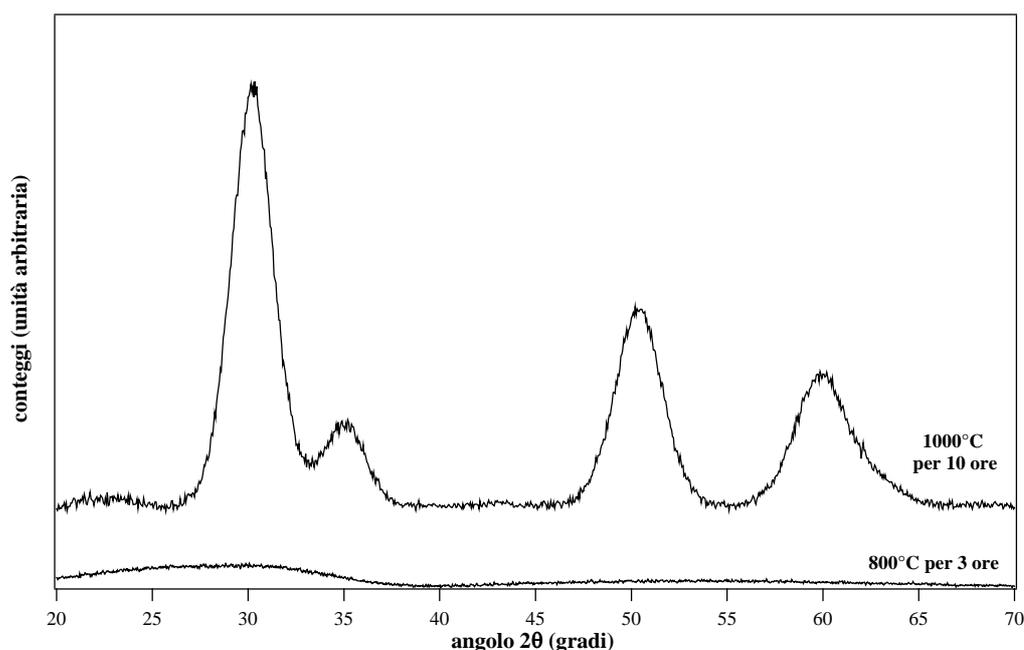


Figura 7.4.1 Spettro XRD del gel Z30 trattato a varie temperature

Le posizioni e le intensità dei picchi corrispondono con quelle della fase tetragonale di ZrO₂.

Dall'ampiezza del picco più intenso, utilizzando la formula di Scherrer, si è calcolata una dimensione media dei cristalliti di 4 nm in accordo con la presenza di nanoparticelle di ZrO₂ nella matrice silicea.

Ossidi a base di afnio

Le specie ZrO₂ e HfO₂ sono molto simili chimicamente.

Per quanto riguarda il comportamento termico, le temperature di transizione di HfO₂ sono superiori. La transizione da fase amorfa a quella tetragonale per sistemi contenenti silice sale a circa 1000° C, in funzione della concentrazione della specie, mentre la transizione tetragonale-monoclinica si ha solo a temperature superiori a 1200° C [Neumayer *et al.* (2001)].

Nella figura 7.4.2 viene riportato lo spettro relativo al campione H1 (Si:Hf4=19:1) registrato dopo il secondo trattamento termico a 1000° C.

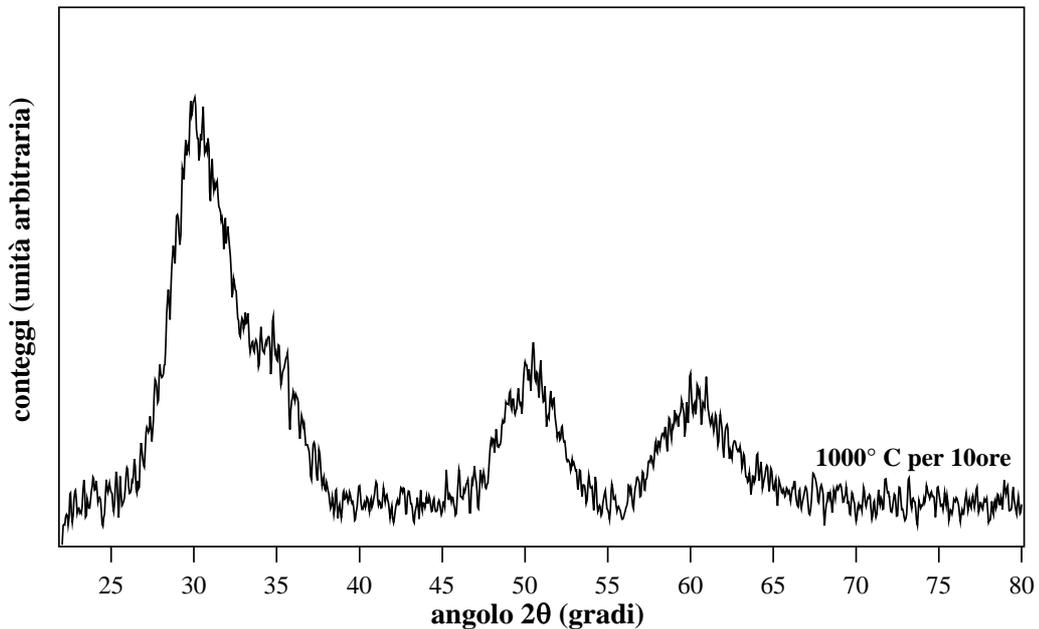


Figura 7.4.2 Spettro XRD del gel H1 dopo trattamento termico a 1000° C per 10 ore

Lo spettro registrato per il campione H1 dopo trattamento termico a 1000° C riporta 3 picchi ben evidenti ma allargati. Questo allargamento può essere dovuto a vari fattori (come già citato nella parte relativa ai film): piccola dimensione dei cristalliti, scarsa cristallizzazione. Del confronto fra le posizioni dei tre picchi più intensi dello spettro sperimentale con i valori di riferimento è stato possibile escludere la presenza di HfO₂ monoclinico (del resto, la fase monoclinica dovrebbe cristallizzare a temperature superiori a 1200° C). Anche la presenza di silicati è stata esclusa. Il miglior accordo fra le posizioni dei picchi e le relative intensità è stato ottenuto con il cartellino relativo allo HfO₂ ortorombico [ICSD cartellino n. 83-0808]. I valori delle posizioni angolari ricavate dallo spettro, per i tre picchi più intensi sono: 30.3°, 50.2°, 60.9° mentre, quelle riportate nel cartellino relativo all'HfO₂ ortorombico sono: 30.6°(211), 50.1°(022), 60.5°(213) rispettivamente, che possono ritenersi in buon accordo anche considerando l'intensità relativa.

In letteratura [Neumayer *et al.* (2001)] si riporta che la fase cristallina ottenuta per trattamento termico a circa 1000° C risulta essere quella tetragonale; questo risultato non coincide con quello ottenuto in questo lavoro in cui si assegna una fase cristallina ortorombica all'HfO₂ ottenuto per trattamento termico a 1000° C. Non avendo a disposizione il cartellino della fase tetragonale del HfO₂ non è stato

possibile confrontarlo con i risultati sperimentali e con i dati riportati in letteratura. Si può supporre che le posizioni dei picchi e le intensità relative nelle due fasi siano molto simili e che per un'assegnazione più sicura sia necessario avere a disposizione uno spettro più risolto.

Il calcolo per la determinazione della dimensione media dei cristalliti è stato effettuato sul picco a 50.2° e, non riferendosi a quello più intenso, poichè questo risulta molto allargato a causa della presenza di una spalla evidente a circa 35° . La dimensione media dei cristalliti determinata con la formula di Scherrer fornisce un valore di 4 nm, che è in linea con le previsioni fatte e con il risultato ottenuto per gli ossidi contenenti ZrO_2 .

7.5 Analisi EXAFS

Le analisi EXAFS sono state effettuate, alla soglia dello Zr (17998 eV), sia sul cluster tal quale, sia sui materiali ibridi ottenuti dalla polimerizzazione del cluster inorganico con il silano. Mediante spettroscopia EXAFS sono stati studiati in particolare i campioni Zr4, Z4 (Si:Zr4 41:1) e Z5 (Si:Zr4 70:1).

Gli spettri sono stati acquisiti nell'intervallo di k (vettore d'onda) tra 3.0 - 12.0 \AA^{-1} . I risultati delle misure effettuate sul cluster inorganico tal quale non sono perfettamente corrispondenti a quelli ottenuti precedentemente. In ogni caso i primi due gusci elettronici corrispondono a quelli del cluster Zr4 [Kickelbick *et al.* (2002)], mentre non è evidente il contributo del terzo.

Le misure effettuate mostrano che i campioni analizzati contengono il cluster e che i parametri dei campioni sono in accordo con quelli del cluster tal quale.

Dall'esame degli spettri ottenuti si può infatti osservare che nei campioni ibridi il cluster inorganico conserva la propria struttura, anche dopo la reazione di polimerizzazione, seppure subisca piccole variazioni nel numero di coordinazione e delle distanze interatomiche imputabili al limite di precisione delle misure.

In figura 7.5.1 sono riportate la funzione EXAFS e la sua trasformata di Fourier del cluster inorganico tal quale, mentre in figura 7.5.2 è riportato lo spettro del campione Z4 in cui è stato inglobato il cluster. È evidente la somiglianza sia tra le funzioni EXAFS che tra le loro rispettive trasformate di Fourier, che rappresentano di fatto le distribuzioni radiali degli atomi primi vicini all'atomo di

zirconio. In particolare, nelle figure 7.5.1 e 7.5.2, il picco a 2.1 Å corrisponde all'atomo di ossigeno legato all'atomo di zirconio. In appendice A sono riportati in dettaglio gli altri spettri EXAFS (con relative trasformate di Fourier) ed i dati strutturali ricavati dall'analisi delle funzioni EXAFS.

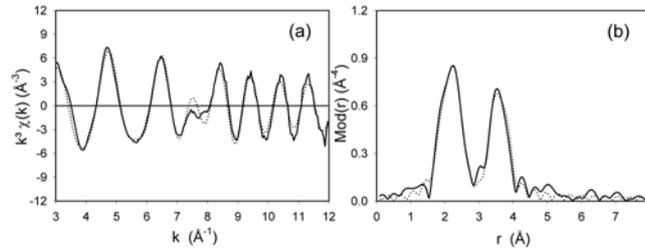


Figura 7.5.1 Funzione EXAFS e trasformata di Fourier del cluster Zr4 tal quale

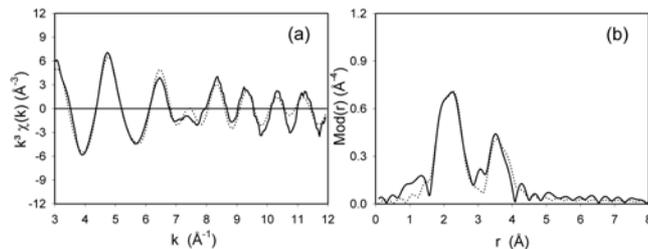


Figura 7.5.2 funzione EXAFS e trasformata di Fourier del campione Z4

L'analisi EXAFS è stata effettuata anche sui campioni calcinati a 800° C sia di afnio che di zirconio. Dai dati preliminari (la elaborazioni sono tuttora in corso) si evidenzia la formazione di ossido di zirconio ed afnio rispettivamente, seppure non sia possibile individuare in modo univoco alcuna fase cristallina. Questo in accordo con i dati XRD che ad 800° C non hanno evidenziato alcun picco di cristallizzazione. Non è stato inoltre possibile evidenziare la presenza di legami misti M-O-Si (M = Hf, Zr).

7.6 Comportamento di *swelling*

Gli esperimenti di *swelling* sono stati condotti su alcuni campioni di gel essiccati al fine di valutare come la quantità di cluster introdotto influenzi il grado di reticolazione nel materiale ibrido.

Una campione compatto di gel essiccato viene pesato accuratamente e lasciato immerso per 72 ore in etilacetato. Successivamente si recupera il gel imbevuto di etilacetato e se ne determina peso.

Purtroppo, non è stato possibile determinare un indice di *swelling* attendibile in quanto i gel si presentano come piccoli grani che si frammentano ulteriormente in acetato di etile. Non è stato quindi possibile effettuare una pesata attendibile e univoca del gel imbevuto di solvente.

Va inoltre considerato come, a differenza dei materiali ibridi a base di PMMA e cluster ossometallici (dove è stata ottenuta una relazione fra indice di *swelling* e quantità di cluster) [Trimmel *et al.* (2001)], nel nostro caso la matrice non è completamente organica bensì in prevalenza inorganica essendo costituita da un reticolo di silice che impartisce notevole rigidità strutturale al materiale.

A questo si aggiunge il fatto che la reticolazione indotta dal cluster è notevolmente impedita: il gruppo metacrilato è infatti ancorato al reticolo di silice (relativamente rigido) già preformato e questo, come osservato all'IR e con NMR di stato solido, inibisce una completa polimerizzazione del silano con il cluster e riduce quindi il grado di reticolazione del materiale.

CAPITOLO 8

Parte sperimentale

Considerata l'elevata sensibilità degli alcossidi e dei cluster di Hf e Zr verso l'umidità dell'aria, la preparazione delle soluzioni di partenza è stata condotta in atmosfera di argon in tubi Schlenk i quali permettono di lavorare in condizioni di atmosfera inerte (argon) con l'ausilio di una linea da vuoto. Prima dell'utilizzo, la vetreria è stata anidrificata in vuoto per ridurre umidità presente sul vetro.

8.1 Sintesi del cluster Zr₄ (Zr₄O₂(OMc)₁₂)

Ad una soluzione di 1.73 g (3.6 mmol) di Zr(n-OBu)₄ all'80% in n-butanolo si aggiungono lentamente 2.04 g (24 mmol) di acido metacrilico (99.5%). La soluzione è quindi lasciata a temperatura ambiente per un giorno. Dopo 24 ore si osserva la separazione di 1.09 g di cristalli incolori, con una resa dell' 86%. I cristalli si utilizzano dopo decantazione dalle acque madri ed eliminazione del solvente residuo in moderato vuoto [Trimmel *et al.* (2001)].

8.2 Sintesi del cluster Hf₄ (Hf₄O₂(OMc)₁₂)

Ad una soluzione di 3.23 g (6.9 mmol) di Hf(n-OBu)₄ al 95% in n-butanolo, si aggiungono lentamente 2.38 g (28 mmol) di acido metacrilico (99.5%). La soluzione ottenuta si lascia a riposo e dopo 3-4 giorni si separano i cristalli incolori del cluster Hf₄. Dopo decantazione dalle acque madri si elimina il solvente residuo in moderato vuoto si ottengono, 2.1 g di cristalli con una resa finale del 70% [Gross *et al.* (2003)].

8.3 Sintesi dei film sottili

I film sottili ibridi inorganici- organici sono stati preparati seguendo lo schema di sintesi descritto dal diagramma di flusso illustrato qui sotto:

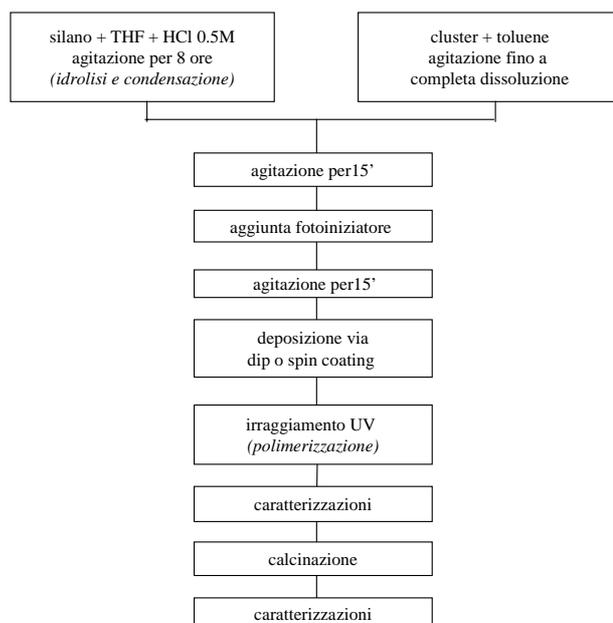


Figura 8.1 Diagramma di flusso riassuntivo della preparazione dei film sottili.

La procedura si articola in due fasi:

- preparazione della soluzione dei precursori (cluster e silano) e preidrolisi del silano
- deposizione e polimerizzazione dei film sottili

8.3.1 Preparazione della soluzione di partenza per i film sottili

In un tubo Schlenk, preventivamente anidrificato, si pone il silano MAMTES, si aggiunge THF anidro sotto agitazione e successivamente si aggiunge l'ammontare desiderato di H₂O e HCl (soluzione acquosa di HCl), sempre sotto agitazione, in modo da ottenere una composizione molare tipica MAMTES:THF:H₂O:H⁺

1:4:4:0.04. I rapporti utilizzati per la preparazione dei diversi campioni realizzati sono riportati nella tabella 8.1. L'aggiunta della soluzione acquosa di HCl innesca le reazioni di idrolisi e condensazione del silano; dopo l'aggiunta, la soluzione si riscalda sensibilmente. Si lascia il tutto sotto agitazione per circa 8 ore, tempo ottimizzato sulla base dei risultati ottenuti via NMR relativi alla condensazione delle specie silanoliche. In un tubo Schlenk a parte si procede alla preparazione della soluzione, a concentrazione nota (dell'ordine di 0.2 g/ml), di cluster (Zr₄ o Hf₄) in toluene anidro, agitando vigorosamente. Si procede poi al prelievo di una quantità nota di quest'ultima e la si aggiunge alla soluzione del silano preidrolizzata. In questa fase si aggiunge anche l'iniziatore fotochimico (1-idrossi-cicloesil-fenil-chetone) I184. L'iniziatore è stato introdotto, nei vari campioni, in quantità tale da avere un rapporto dell'1% (p/p) rispetto al silano. Si agita per circa 15' in modo da omogeneizzare la soluzione e sciogliere l'iniziatore. La soluzione così ottenuta si presenta limpida o leggermente opalescente in funzione della quantità di cluster in essa contenuta. Come si evidenzia dalle tabelle 8.1 a e b, per la preparazione dei campioni sono stati variati alcuni parametri di sintesi. La tabella 8.1 riassume i rapporti molari dei campioni preparati variando: a) il tipo di cluster (Zr₄ o Hf₄), b) il rapporto silano:cluster, c) il rapporto di idrolisi. Sono state preparate anche alcune soluzioni del silano senza cluster per depositare i film da utilizzare come riferimento.

	MAMTES	THF/Si	H₂O/Si	H⁺/Si	Si/cluster
Z18(F)	1	4	4	0.04	/
Z19(F)	1	5	4	0.04	20
Z20(F)	1	5	4	0.04	69
Z21(F)	1	5	4	0.04	82

Tabella 8.1a Tabella riassuntiva dei film sottili preparati con MAMTES e cluster Zr₄

	MAMTES	THF/Si	H₂O/Si	H⁺/Si	Si/cluster
H4(F)	1	4	6	0.05	22
H5(F)	1	5	6	0.05	44
H6(F)	1	5	6	0.05	41
H7(F)	1	5	5	0.05	156
H8(F)	1	4	4	0.04	/
H9(F)	1	4	4	0.04	97

Tabella 8.1b Tabella riassuntiva dei film sottili preparati con MAMTES e cluster Hf₄

8.3.2 Deposizione dei film sottili

I film sono stati depositati su vari substrati in funzione delle caratterizzazioni e dei trattamenti termici da effettuare successivamente. I substrati usati sono stati: vetrini di silice Herasil (8x20x1 o 10x10x1 mm³, Heraeus), vetrini soda lime (8x20x1 o 10x10x1 mm³, Agar Scientific), silicio (Si (100)). Prima della deposizione i vari substrati sono stati accuratamente puliti secondo una metodologia [Armelaio *et al.* (1998)] già adottata per questo tipo di deposizioni e che consiste nel lavare più volte il substrato secondo il seguente schema:

- lavaggio con detergente liquido
- risciacquo abbondante con acqua deionizzata
- lavaggio con isopropanolo
- asciugatura all'aria

La deposizione dei film è stata effettuata via *dip-coating* utilizzando il *dip-coater* disponibile in laboratorio. Per ottimizzare le condizioni di deposizione, sono state fatte prove preliminari utilizzando soluzioni a composizione analoga a quella dei campioni. Le condizioni di lavoro adottate per la deposizione dei campioni sono: velocità di immersione ed emersione 10 cm/min, tempo di immersione 15", temperatura ambiente e umidità relativa del 30-40%. In alcuni casi si è resa necessaria la filtrazione della soluzione con un filtro Millipore da 0.2 µm per evitare che impurezze creassero inomogeneità nel film.

Per la polimerizzazione, il film è stato irraggiato con radiazione UV utilizzando una lampada da 100 W per 10 minuti. I film ottenuti apparivano trasparenti, densificati, omogenei. Tali risultati sono stati ottenuti per tutte le diverse tipologie di substrato utilizzate.

8.4 Sintesi dei film misti

8.4.1 Preparazione della soluzione di partenza per i film misti

La procedura per la preparazione della soluzione dei film misti differisce leggermente da quella adottata per i film con un unico cluster. La soluzione del silano è stata preparata con la stessa modalità, lo stesso tempo di idrolisi e con gli stessi rapporti molari visti in precedenza, utilizzando però il silano MAPTMS. In questo caso i cluster sono stati introdotti nella soluzione del silano preidrolizzata senza previa solubilizzazione in toluene, lasciando poi agitare vigorosamente per 30'. La tabella 8.2 riassume i rapporti molari dei campioni preparati variando il rapporto silano:cluster.

	THF/Si	H ₂ O/Si	H ⁺ /Si	Si/Zr4	Si/Hf4	Hf4/Zr4	Si/(Zr4+Hf4)
ZH4(F)	4	5	0.04	87	88	0.987	44
ZH5(F)	4	4	0.04	298	297	1.003	149
ZH6(F)	4	4	0.04	92	100	0.923	48
ZH7(F)	4	4	0.04	233	331	0.702	137
ZH4(F)	4	5	0.04	87	88	0.987	44
ZH5(F)	4	4	0.04	298	297	1.003	149
ZH6(F)	4	4	0.04	92	100	0.923	48
ZH7(F)	4	4	0.04	233	331	0.702	137

Tabella 8.2 Tabella riassuntiva dei film misti preparati con MAPTMS e cluster di Hf4 e Zr4

8.4.2 Deposizione dei film misti

I substrati per la deposizione dei film sono quelli già elencati in precedenza. Sono inoltre stati utilizzati supporti di acciaio inossidabile. La deposizione è stata effettuata via *spin coating*, utilizzando uno *spin-coater* (model 6708D 8" desk-top precision spin coating system). Per le deposizioni è stato utilizzato un programma rappresentato in figura 8.1, preventivamente ottimizzato in funzione della soluzione utilizzata, che prevede vari stadi di durata e velocità di rotazione diverse come riportato in tabella 8.3.

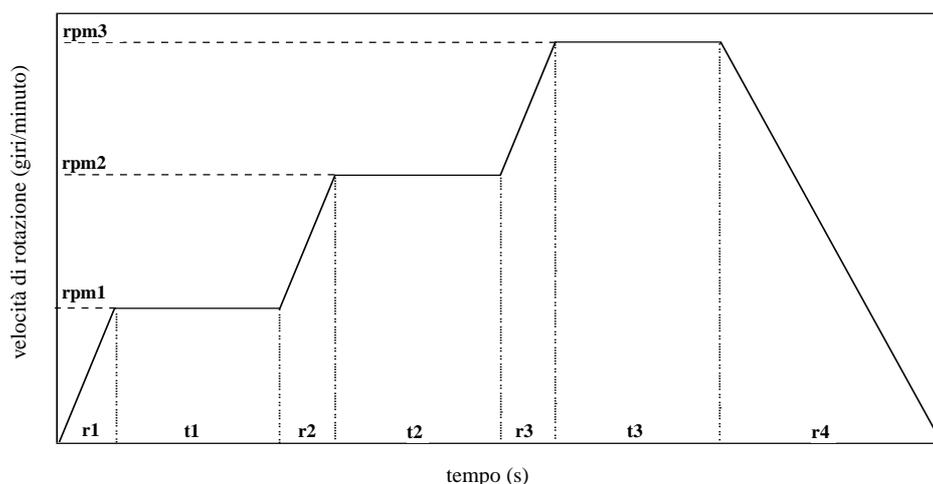


Figura 8.1 Diagramma rappresentativo del ciclo di programmazione dello spin-coating

	r1	rpm1	t1	r2	rpm2	t2	r3	rpm3	t3	r4
Ciclo A	1	100	5	10	1000	5	15	3000	30	15
Ciclo B	1	100	5	10	1500	5	15	5000	20	10

Tabella 8.3 Tabella riassuntiva dei parametri strumentali per la deposizione via dip-coating

Il ciclo di deposizione è suddiviso in tre stadi (contrassegnati con 1, 2, 3) ognuno dei quali caratterizzato da un tempo, indicato con r e misurato in secondi, nel quale la velocità si porta al valore dello stadio successivo; da una velocità di rotazione relativa allo stadio, indicata con rpm (in giri/minuto) e da un tempo di permanenza a tale velocità indicato con t e quantificato sempre in secondi. Con r4 si indica il tempo necessario per portarsi dalla velocità rpm3 a velocità nulla, che coincide con la fine del ciclo. Per i campioni ZH4 e ZH5 è stato utilizzato il ciclo A, per i campioni ZH6 e ZH7 il ciclo B. Le soluzioni per la deposizione sono state filtrate, prima di essere utilizzate, con un filtro Millipore da 0.2 μm .

La polimerizzazione del film via radiazione ultravioletta è stata condotta con un tempo di irraggiamento di 10'. I film ottenuti si presentavano trasparenti, omogenei, adesi al substrato e ben densificati.

Trattamenti termici sui film sottili

Sia i film misti che quelli con singolo cluster visti in precedenza, depositati su silice e silicio, sono stati sottoposti a trattamenti termici di calcinazione (in forno tubolare, in aria, alla temperatura di 800°C per 3 ore) in modo da eliminare il residuo organico e promuovere la densificazione della matrice e la formazione delle specie ossido. Su alcuni di essi sono stati effettuati ulteriori trattamenti termici nelle medesime condizioni a 1000°C per studiare l'evoluzione della struttura e della composizione in funzione della temperatura.

8.5 I gel

La procedura sperimentale per la preparazione dei gel è riassunta nel diagramma di flusso che segue:

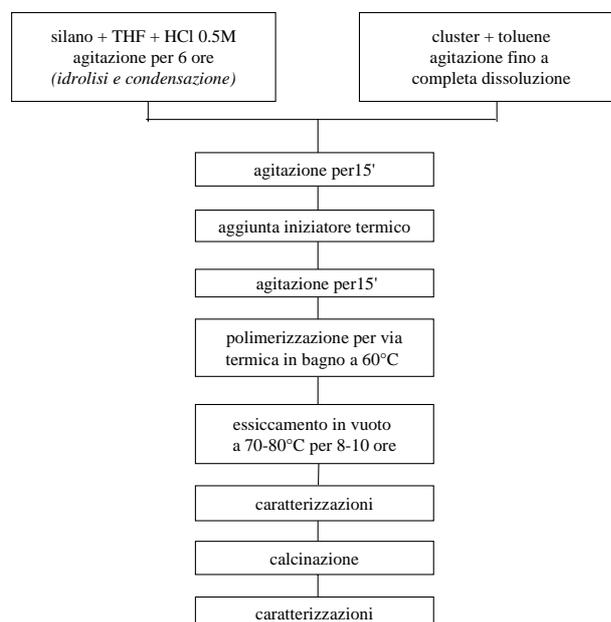


Figura 8.3 Diagramma di flusso riassuntivo della preparazione dei gel

Come nel caso dei film sottili, la procedura di preparazione dei gel può essere suddivisa in due fasi:

- preparazione della soluzione dei precursori e preidrolisi
- fase di gelazione e trattamenti sul gel

Nella prima fase il silano (MAMTES o MAPTMS) viene disciolto in THF anidro e a questa soluzione vengono aggiunti H₂O e HCl (soluzione acquosa di HCl 0.5 M). La composizione tipica di riferimento è silano THF:H₂O:H⁺ 1:4:4:0.04. Anche in questo caso, come per i film, sono stati preparati campioni variando i rapporti di idrolisi, il tempo di idrolisi–condensazione del silano e il tipo di silano. Separatamente è stata preparata la soluzione del cluster (Hf₄ o Zr₄) solubilizzando in toluene anidro una determinata quantità di cluster (in funzione del rapporto silano:cluster che si voleva conseguire) in modo da ottenere una soluzione con una concentrazione dell'ordine di 0.2 g/ml. Una volta stabilito il rapporto silano:cluster, si preleva un'aliquota di soluzione del cluster e la si aggiunge al silano preidrolizzato agitando per 15'. Successivamente si aggiunge l'iniziatore termico, perossido di benzoile (BPO), agitando fino a completa dissoluzione per circa 15'. La soluzione così ottenuta, in genere trasparente o leggermente opalescente, si pone in bagno ad olio alla temperatura di 60°C per attivare l'iniziatore che, decomponendosi, produce radicali che innescano la polimerizzazione radicalica dei gruppi metacrilati. Dopo un tempo (variabile da campione a campione) si ha la formazione di un gel che risulta essere trasparente o opalescente in funzione della composizione della soluzione di partenza. Il solvente in eccesso viene eliminato dal gel tirando a secco in vuoto, alla temperatura di 70-80°C per 8-10 ore. Il materiale finale è caratterizzato da consistenza vetrosa e abbastanza resistente alla triturazione e si presenta trasparente nei campioni con minore quantità di cluster, leggermente opaco in quelli contenenti una maggior quantità di cluster. La tabella 8.4 riporta le composizioni dei gel preparati in rapporti molari (eccetto l'iniziatore che viene riportato in %(p/p) rispetto al silano):

	THF/Si	H ₂ O/Si	H ⁺ /Si	Si/Zr4	I184 (% p/p)	Preidrolisi (ore)	Gelazione (minuti)
Z4	3	3	0.04	41	5	4	<120
Z5	3	4	0.04	70	5	4	<120
Z6	3	3	0.04	117	5	4	<120
Z7	5	1	0.04	42	4	1	<120
Z8	6	2	0.01	53	5	1	<120
Z9	5	4	0.01	41	3	1	<120
Z10	5	4	0.03	/	3	4h 15'	25
Z11	6	4	0.04	23	3	4h 15'	60
Z12	5	3	0.03	64	3	4h 30'	55
Z13	5	4	0.03	126	3	4h 30'	50
Z14	5	6	0.05	/	1	7	20
Z15	5	5	0.05	25	1	7	45
Z16	5	5	0.05	97	1	7	45
Z17	5	5	0.05	148	1	7	50

Tabella 8.4a Tabella riassuntiva dei gel preparati con MAMTES e cluster Zr4

	THF/Si	H ₂ O/Si	H ⁺ /Si	Si/Zr4	I184 (% p/p)	Preidrolisi (ore)	Gelazione (minuti)
Z22	4	4	0.04	/	1	6	10
Z23	4	4	0.04	36	1	6	10
Z24	4	4	0.04	85	1	6	12
Z25	4	4	0.04	173	1	6	12
Z26	5	4	0.04	/	1	6	13
Z27	5	4	0.04	44	1	6	15
Z28	4	4	0.04	158	1	6	10
Z29	4	4	0.04	22	1	6	10
Z30	4	4	0.04	10	1	6	10
Z31	4	4	0.04	8	1	6	15

Tabella 8.4b Tabella riassuntiva dei gel preparati con MAPTMS e cluster Zr4

	THF/Si	H ₂ O/Si	H ⁺ /Si	Si/Hf4	I184 (% p/p)	Preidrolisi (ore)	Gelazione (minuti)
H1	5	5	0.04	19	1	6	50
H2	5	4	0.04	69	1	6	40
H3	5	5	0.04	118	1	6	40

Tabella 8.4c Tabella riassuntiva dei gel preparati con MAMTES e cluster Hf4

	THF/Si	H ₂ O/Si	H ⁺ /Si	Si/Hf4	I184 (% p/p)	Preidrolisi (ore)	Gelazione (minuti)
H10	3	4	0.04	55	1	6	30
H11	3	3	0.03	83	1	6	30
H12	3	4	0.04	188	1	6	15

Tabella 8.4d Tabella riassuntiva dei gel preparati con MAPTMS e cluster Hf4

Trattamenti termici sui gel

Dopo una serie di caratterizzazioni sul materiale tal quale, una parte dello stesso è stata calcinata ad 800°C per 3 ore per eliminare la componente organica. Ulteriori trattamenti termici sono stati condotti su alcuni campioni alla temperatura di 1000°C per 5 ore, per studiare l'evoluzione della struttura e della composizione del materiale in funzione della temperatura.

8.6 I gel misti

La preparazione dei gel misti differisce leggermente da quella precedentemente descritta per i gel con singolo cluster. La preparazione della soluzione del silano è stata condotta seguendo la medesima procedura sperimentale e lasciando preidrolizzare per 6 ore. I cluster di Hf4 e Zr4 non sono stati preventivamente sciolti in toluene, bensì pesati e introdotti direttamente nella soluzione preidrolizzata del silano. Contestualmente al cluster, viene anche aggiunto il fotoiniziatore in quantità pari all'1% (p/p) rispetto al silano. La soluzione viene lasciata agitare vigorosamente per circa 30 minuti, sufficienti per la completa dissoluzione. Le fasi successive di polimerizzazione ed essiccazione sono le stesse descritte in precedenza per i gel con cluster singolo. La tabella 8.4 riporta le composizioni molari dei gel misti preparati:

	THF/Si	H ₂ O/Si	H ⁺ /Si	Si/Hf4	Si/Hf4	Hf4/Zr4	Si/(Zr4+Hf4)
ZH1	4	4	0.04	168	147	1.1	78
ZH2	3	4	0.04	107	87	1.2	48
ZH3	4	4	0.04	305	381	0.8	169

Tabella 8.5 Tabella riassuntiva dei gel misti preparati con MAPTMS e cluster Hf4 e Zr4

Anche per i gel misti, dopo una serie di caratterizzazioni sul materiale tal quale, una parte degli stessi è stata calcinata ad 800°C per 3 ore in forno tubolare in aria e successivamente caratterizzata.

CONCLUSIONI E PROSPETTIVE

Questo lavoro di tesi ha avuto come obiettivo la sintesi di materiali ibridi inorganici-organici e di ossidi multicomponente ZrO_2-SiO_2 , HfO_2-SiO_2 , $HfO_2-ZrO_2-SiO_2$ sia in forma di film sottili che come polveri.

La strategia di sintesi qui adottata è stata basata sulla preparazione dei materiali ibridi inorganici-organici a partire da opportuni precursori bifunzionali e da oxocluster di zirconio e/o afnio. Successivamente i materiali ibridi, sottoposti, a trattamento termico ad elevata temperatura, hanno portato alla formazione degli ossidi misti desiderati.

L'utilizzo di un simile approccio si è fondato sulla necessità di conseguire, sin dalle prime fasi della sintesi, un'elevata omogeneità composizionale, omogeneità che può essere ottenuta con un metodo sintetico di tipo *bottom-up*, partendo quindi da unità elementari come precursori per la sintesi delle nanostrutture ibride.

In questo contesto, i materiali ibridi sono stati ottenuti attraverso reazioni di polimerizzazione radicalica tra gli oxocluster di zirconio o afnio, funzionalizzati con gruppi metacrilato, e due diversi silani funzionalizzati anch'essi con gruppo metacrilato. L'ancoraggio chimico del cluster al silano, preventivamente idrolizzato e condensato, ha permesso di conseguire un'omogenea incorporazione dell'oxocluster all'interno della matrice di silice formatasi a seguito del processo sol-gel.

L'ottenimento di materiali caratterizzati da omogeneità microscopica ha tuttavia richiesto una preliminare ottimizzazione dei parametri di sintesi. A questo scopo il decorso delle reazioni sol-gel è stato studiato mediante spettroscopie NMR in soluzione e ATR, al fine di stabilire le condizioni più idonee per ottenere il grado di condensazione ottimale in funzione anche della successiva fase di polimerizzazione radicalica. Anche per quanto concerne la polimerizzazione radicalica sono state effettuate prove preliminari di polimerizzazione via IR per determinare, nel caso dei film sottili, un tempo di irraggiamento sufficiente per la polimerizzazione dei gruppi metacrilato.

I film ed i gel, prima e dopo la calcinazione, sono stati caratterizzati da un punto di vista composizionale, morfologico, microstrutturale e funzionale.

Per quanto riguarda i gel, le analisi EXAFS hanno evidenziato come le condizioni scelte per le reazioni sol-gel siano adeguate a preservare la stabilità del cluster,

che conserva la sua struttura integra nell'ibrido polimerizzato. Le analisi IR hanno inoltre mostrato come la procedura adottata sia in grado di determinare un buon grado di condensazione della matrice silicea già in fase di gel non calcinato. Nei materiali ottenuti, il cluster non modifica in modo apprezzabile il grado di reticolazione, mentre ha un solo un lieve effetto di stabilizzazione termica (nel caso degli ibridi preparati a partire da MAPTMS).

Particolarmente importanti, in vista di possibili applicazioni in campo ottico ed elettronico, sono i risultati riguardanti i film sottili. Le analisi XPS e SIMS hanno rivelato una distribuzione molto omogenea sia dei cluster all'interno della matrice ibrida sia, in seguito alla calcinazione, delle nanoparticelle di ossido di zirconio ed afnio, o di entrambi gli ossidi, nella silice. In particolare, la distribuzione degli elementi zirconio e/o afnio nei film ibridi si è dimostrata molto omogenea sia a livello superficiale che su tutto lo spessore del film, indicando come l'approccio scelto consenta di conseguire un'elevata omogeneità del materiale. Va inoltre rilevato come, per i film calcinati è stata evidenziata anche l'assenza di contaminazioni e la scomparsa pressoché totale del carbonio organico dopo il trattamento termico.

Da un punto di vista strutturale, sia per i film che per le polveri è stata evidenziata, in seguito ai trattamenti termici effettuati, la cristallizzazione di ZrO_2 e/o HfO_2 con cristalliti nanometrici di dimensione compresa tra 4-10 nm. Questo indica come l'ancoraggio del cluster alla matrice già in parte condensata rappresenti un metodo efficace per confinare la particella di ossido formatasi a seguito della calcinazione e "limitarne" dunque la crescita.

Questi risultati evidenziano come l'utilizzo di cluster ben strutturati in fase di sintesi sia efficace per l'ottenimento di nanoparticelle di zirconia o afnia omogeneamente distribuite nelle matrice di silice.

Va inoltre posto in rilievo come i sistemi preparati in questo lavoro di tesi rappresentino, sulla base dei dati disponibili in letteratura, il primo ed unico esempio di ossido multicomponente HfO_2 - ZrO_2 - SiO_2 preparato finora.

In vista di possibili applicazioni di tali materiali, in particolare quelli su strato sottile, sono state anche effettuate alcune preliminari caratterizzazioni funzionali. In particolare sono state valutate, su alcuni campioni selezionati, le proprietà dielettriche, di adesione e morfologiche. Mentre le prime rivestono un significato notevole per possibili applicazioni in microelettronica di tali strati sottili a base di

ossidi misti (in particolare per la realizzazione di *transistor*), gli studi relativi all'adesione ed alla morfologia possono dare utili indicazioni per l'utilizzo di questi materiali come rivestimenti funzionali.

Da un punto di vista non solo funzionale, ma anche strutturale, un'importante caratterizzazione dei materiali preparati in forma di strato sottile riguarda lo studio delle proprietà dielettriche dei film contenenti il cluster di afnio (analisi riportate in Appendice B). Le analisi, effettuate in un ampio spettro di temperature (-140° C- +150° C) e di frequenze (10^4 - 10^6 Hz), sia su un campione privo di cluster (H8) che su un campione incorporante il cluster (H9) hanno consentito di evidenziare che la presenza del cluster altera in modo evidente la struttura e di conseguenza la permittività dielettrica del film. Infatti, mentre nel caso del campione privo di cluster (da silano tal quale) la permittività risulta inferiore essendo compresa nell'intervallo 7.5-9.5, in quello contenente il cluster questi variano nell'intervallo 6.4-7.4. Questo risultato può essere ascritto al fatto che la componente inorganica impartisce una certa rigidità alla struttura, rendendo dielettrico il materiale.

Da un punto di vista strutturale, l'analisi ha permesso di evidenziare i rilassamenti α (associato all'ossatura del reticolo tridimensionale inorganico-organico) e β (associato alle dinamiche dei frammenti molecolari laterali attaccati allo scheletro dell'ossatura reticolare stessa) nel campione costituito da solo silano, mentre in quello contenente l'afnio si osserva l'inibizione del rilassamento β , sempre ascritta alla presenza del cluster. In questo ultimo campione è stata inoltre rivelata una netta transizione di fase vetrosa della componente silossanica a -110° C.

Su questi stessi campioni sono state effettuate prove di adesione su un substrato silice. L'adesione dei film si è dimostrata ottima in quanto il valore medio ottenuto è stato di 650 ± 100 N/m² per H8 e 690 ± 54 N/m² per H9. In alcuni campioni durante il test si è verificata addirittura la rottura del supporto di silice, indicando una perfetta adesione del film calcinato al substrato. Non si nota una sostanziale differenza (considerando l'errore sperimentale) fra il valore ottenuto per il campione con cluster e quello privo di cluster. La forte adesione del film al substrato può essere attribuita alla calcinazione che ha come effetto quello di saldare il film (a base di silice) alla matrice silicea del supporto sottostante.

Sempre nell'ambito delle caratterizzati funzionali, per alcuni campioni in strato sottile non calcinati è stata studiata la morfologia e la "topografia" di superficie attraverso un microscopio a forza atomica.

Ad esempio, micrografie relative al campione ibrido H5 (Si:Hf4 44:1) acquisite in zone diverse del campione prima della calcinazione hanno evidenziato una notevole uniformità laterale. Questi risultati preliminari indicano inoltre la formazione di film molto omogenei, privi di fratture superficiali ed estremamente piatte e levigate, con una rugosità media inferiore ai 2 nm. A seguito della calcinazione si formano invece delle crepe sulla superficie, ascrivibili a tensioni sviluppatesi all'interno del film a seguito della decomposizione della parte organica e della densificazione delle silice.

Questo lavoro di tesi si colloca all'interno di un lavoro molto più ampio ed articolato riguardante la sintesi di materiali innovativi su scala nanometrica. L'approccio sintetico ed analitico sviluppato si è rivelato efficace nella sintesi e nella caratterizzazione dei materiali studiati, consentendo anche di conseguire una più completa comprensione dello stretto rapporto struttura-proprietà che caratterizza questi nanosistemi. Proprio per questo motivo sono state utilizzate tecniche analitiche diverse che fornissero informazioni complementari riguardanti la composizione, la microstruttura e le proprietà funzionali dei materiali.

Il metodo adottato ed ottimizzato in questo lavoro di tesi dischiude inoltre interessanti prospettive anche per una futura implementazione di questi sistemi. In particolare, i silani utilizzati potranno essere copolimerizzati con oxocluster diversi, costituiti ad esempio da altri metalli di transizione (ad esempio Ti, Ta) o con cluster misti contenenti più metalli (ad esempio Ti-Hf, Ti-Zr-Hf, ecc) al fine di sintetizzare nanocompositi ibridi diversi e, in una fase successiva, i relativi ossidi incorporati nella matrice silicea. Potranno inoltre essere sintetizzati materiali ibridi diversi variando i rapporti molari silano:cluster inorganico in modo da poter studiare la variazione delle proprietà dei materiali in funzione della quantità di cluster introdotto. Questa variabilità di parametri sperimentali consente anche di esplorare la possibilità di conseguire proprietà diverse (in particolare chimiche, meccaniche) in funzione del tipo di cluster inglobato, del tipo di silano utilizzato e del loro rapporto molare all'interno del materiale.

Conclusioni e prospettive

In definitiva si può affermare che la strategia di sintesi adottata si rivela adatta per la preparazione sia di materiali ibridi che per la preparazione di ossidi misti con elevato grado di omogeneità.

APPENDICE A

Gel	Si/cluster	Silano	Cluster
Z4	41	MAMTES	Zr4
Z5	70	MAMTES	Zr4
Z6	117	MAMTES	Zr4
Z7	42	MAMTES	Zr4
Z8	53	MAMTES	Zr4
Z9	41	MAMTES	Zr4
Z10	/	MAMTES	
Z11	23	MAMTES	Zr4
Z12	64	MAMTES	Zr4
Z13	126	MAMTES	Zr4
Z14	/	MAMTES	
Z15	25	MAMTES	Zr4
Z16	97	MAMTES	Zr4
Z17	148	MAMTES	Zr4
Z22	/	MAPTMS	
Z23	36	MAPTMS	Zr4
Z24	85	MAPTMS	Zr4
Z25	173	MAPTMS	Zr4
Z26	/	MAPTMS	
Z27	44	MAPTMS	Zr4
Z28	158	MAPTMS	Zr4
Z29	22	MAPTMS	Zr4
Z30	10	MAPTMS	Zr4
Z31	/	MAPTMS	
H1	19	MAMTES	Hf4
H2	69	MAMTES	Hf4
H3	118	MAMTES	Hf4
H10	55	MAPTMS	Hf4
H11	83	MAPTMS	Hf4
H12	188	MAPTMS	Hf4
ZH1	78	MAPTMS	Hf4+Zr4
ZH2	48	MAPTMS	Hf4+Zr4
ZH3	169	MAPTMS	Hf4+Zr4

Figura 1 Tabella riassuntiva gel preparati

Film	Si/cluster	Silano	Cluster
Z18(F)	/	MAMTES	
Z19(F)	20	MAMTES	Zr4
Z20(F)	69	MAMTES	Zr4
Z21(F)	82	MAMTES	Zr4
H4(F)	22	MAMTES	Hf4
H5(F)	44	MAMTES	Hf4
H6(F)	41	MAMTES	Hf4
H7(F)	156	MAMTES	Hf4
H8(F)	/	MAMTES	
H9(F)	97	MAMTES	Hf4
ZH4(F)	44	MAPTMS	Hf4+Zr4
ZH5(F)	149	MAPTMS	Hf4+Zr4
ZH6(F)	48	MAPTMS	Hf4+Zr4
ZH7(F)	137	MAPTMS	Hf4+Zr4

Figura 2 Tabella riassuntiva dei film preparati

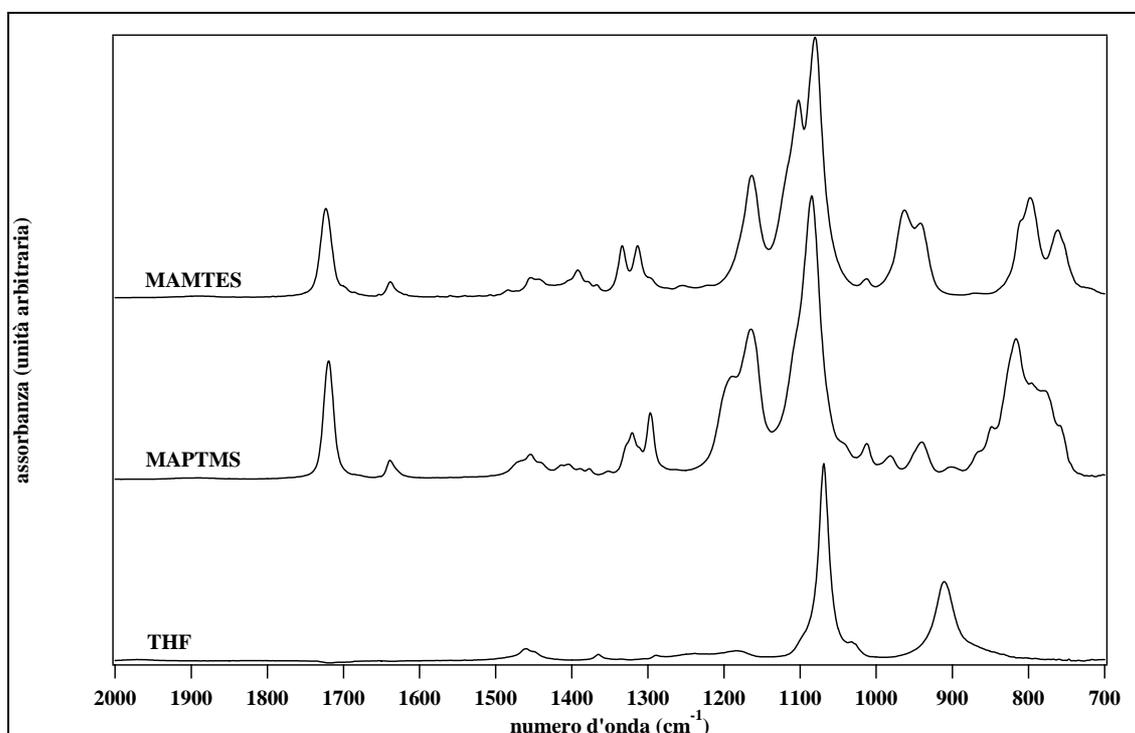


Figura 3 Spettri ATR (700-2000 cm⁻¹) dei silani puri (MAPTMS e MAMTES) e del THF usati nelle sintesi

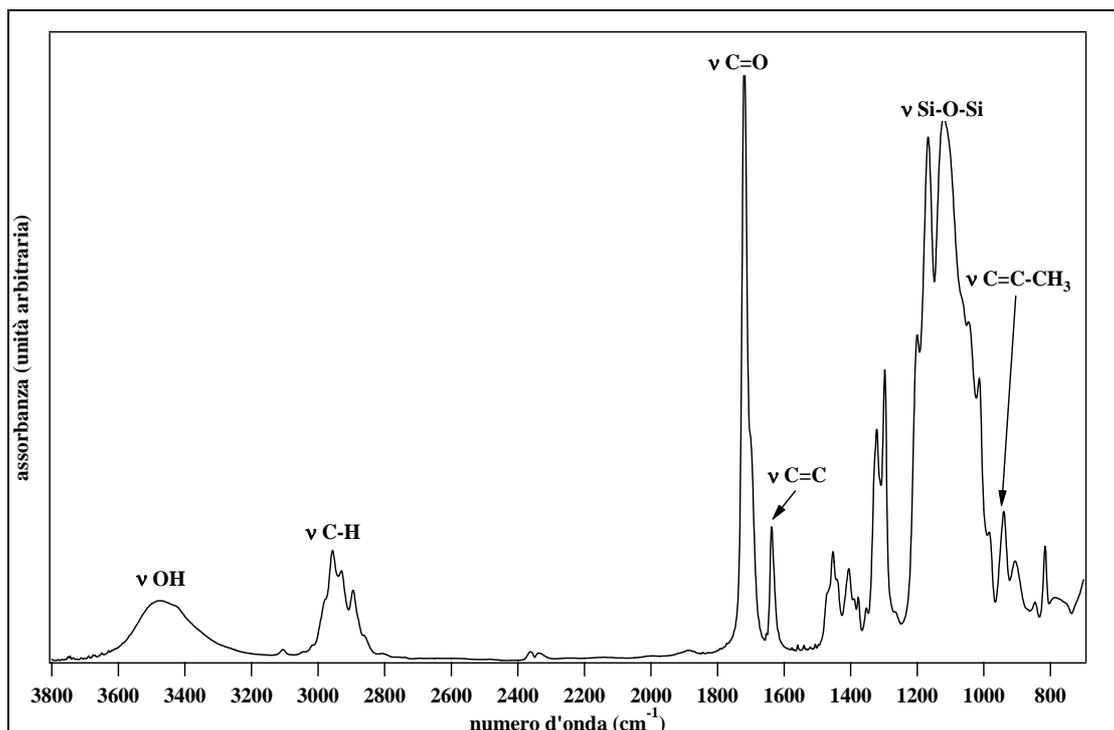


Figura 4 Spettro IR ottenuto seccando a 80° C il residuo della reazione di idrolisi-condensazione del MAPTMS

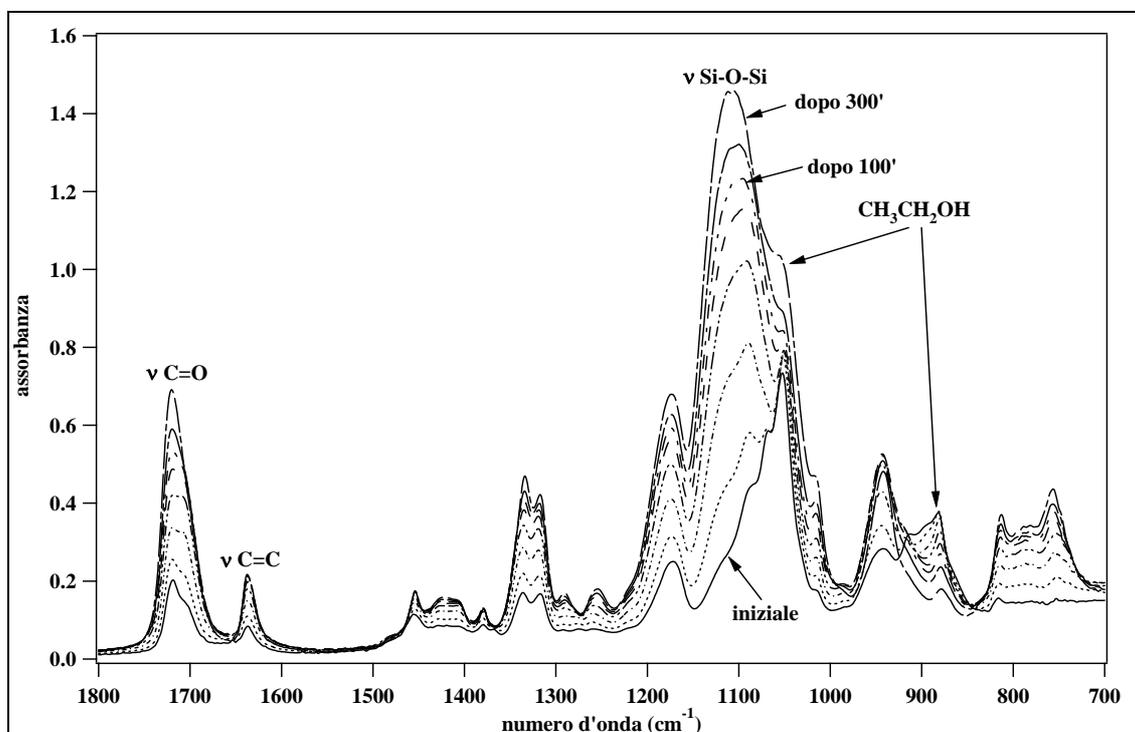


Figura 5 Spettri ATR dell'evoluzione temporale della reazione di idrolisi-condensazione del MAMTES

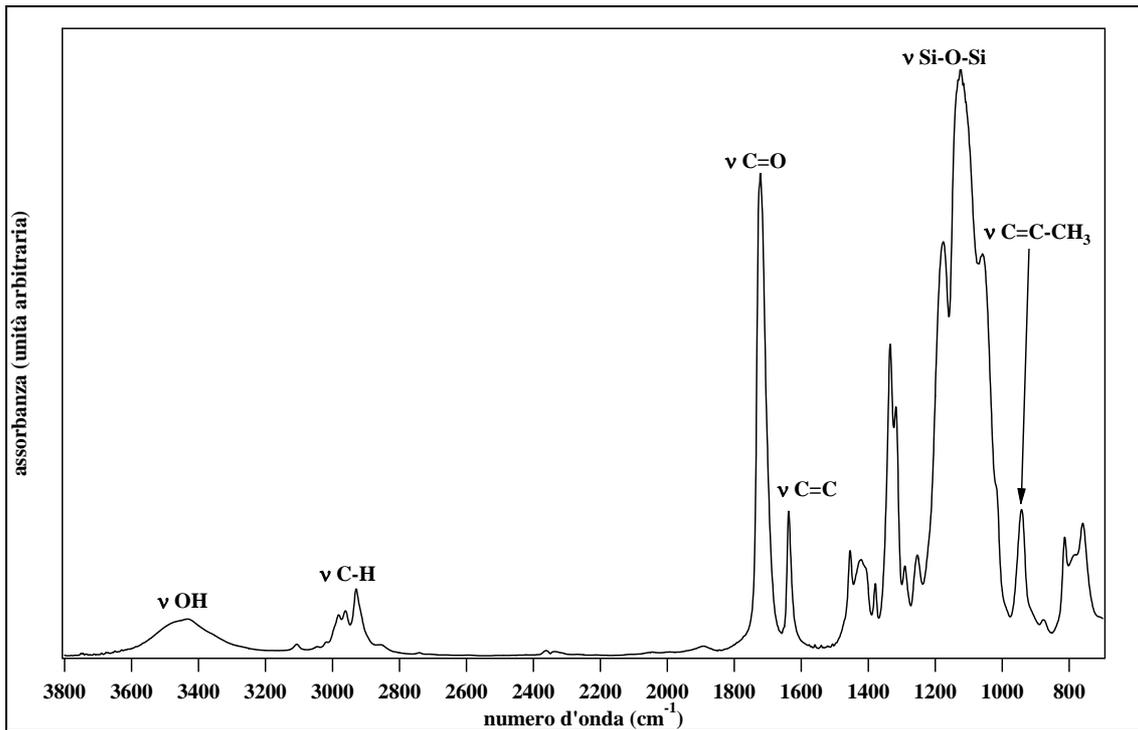


Figura 6 Spettro ATR ottenuto seccando a 80° C il residuo della reazione di idrolisi-condensazione del MAMTES

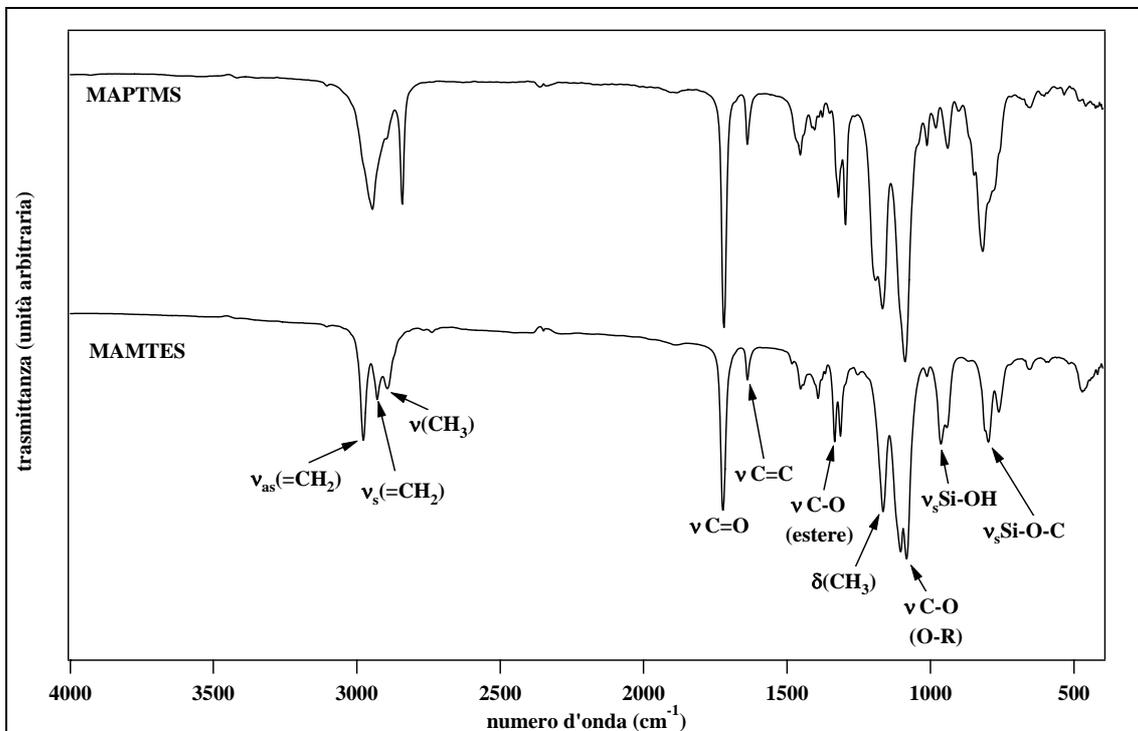


Figura 7 Spettri IR del MAMTES e del MAPTMS puri (in finestre di KBr)

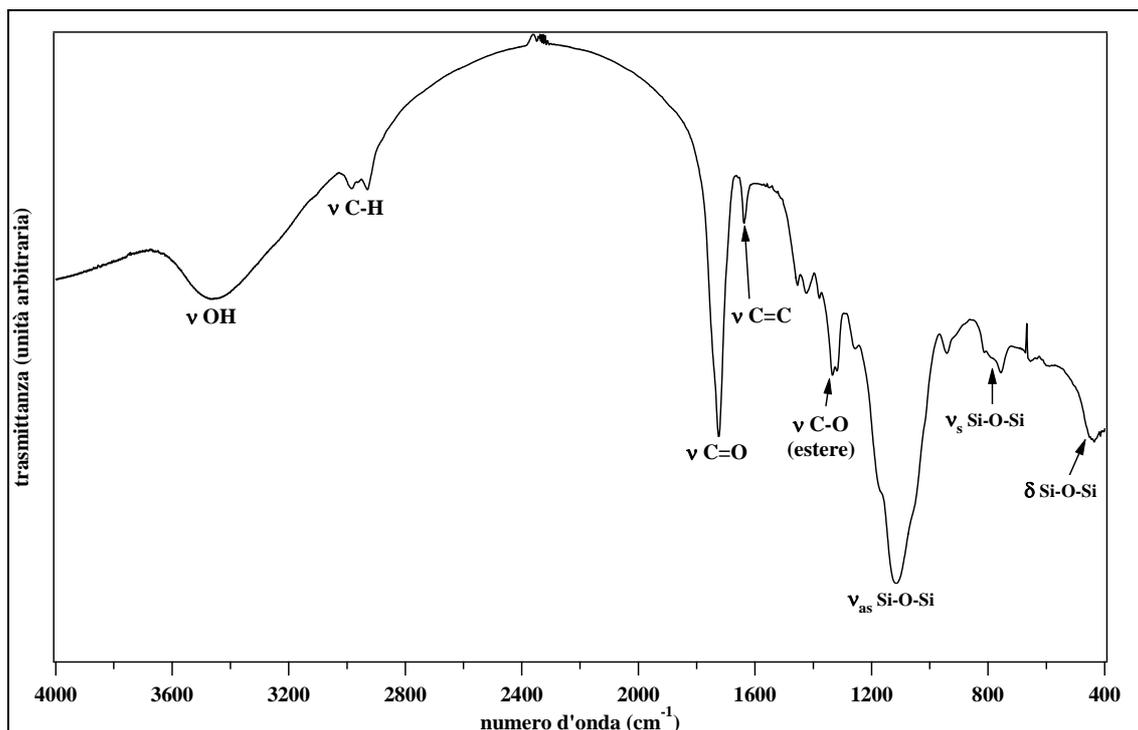


Figura 8 Spettro IR del film H6 preparato con MAMTES e cluster Hf4 (Si:Hf4=41:1)

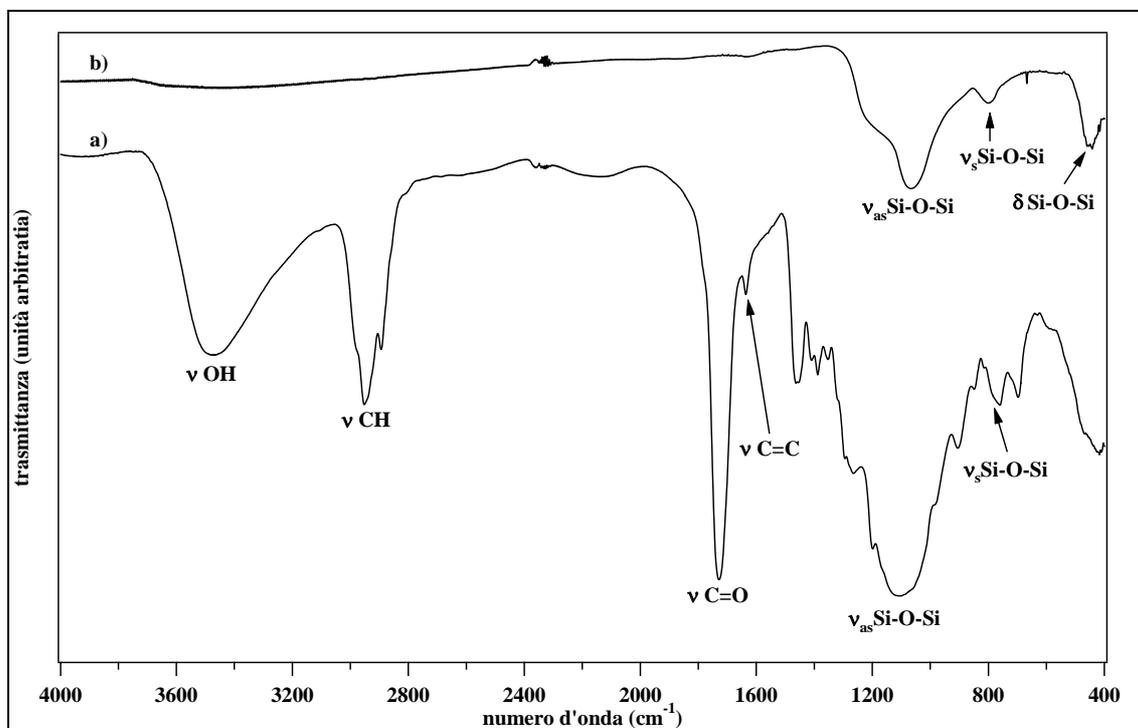


Figura 9 Spettro IR del film misto ZH7 preparato con MAPTMS e con cluster di Hf e Zr (Si:(Hf4+Zr4)=137:1), a) non calcinato, b) calcinato

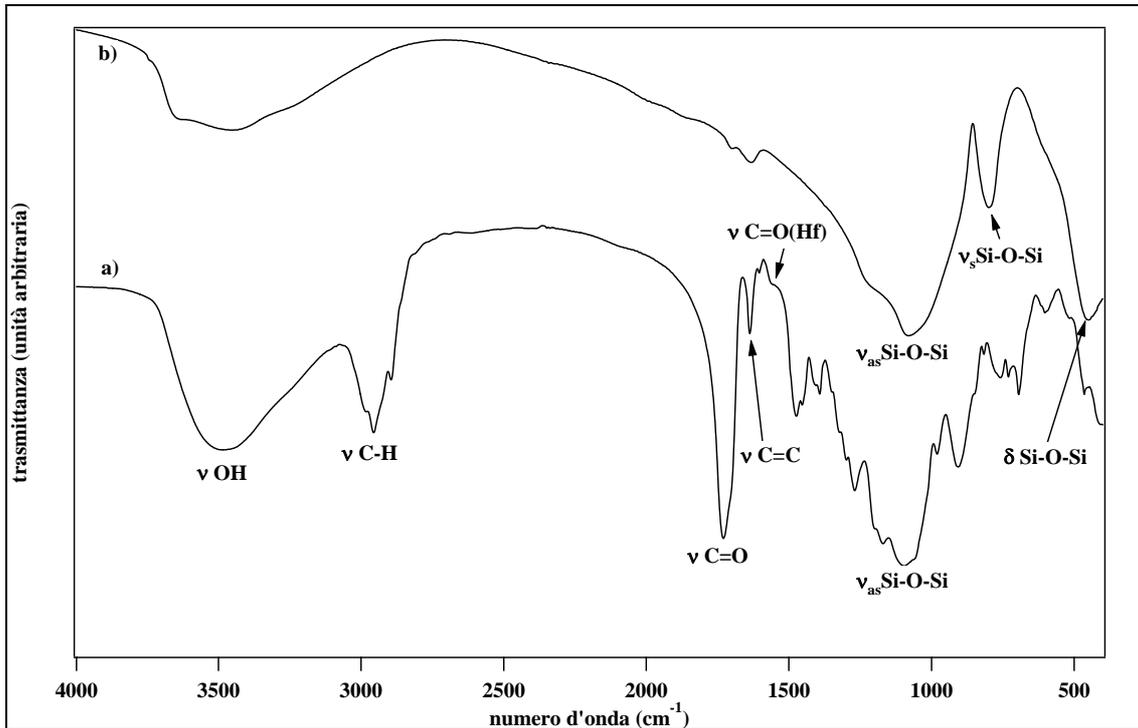


Figura 10 Spettro IR del gel H11 preparato con MAPTMS e cluster Hf4 (Si:Hf4=83:1)

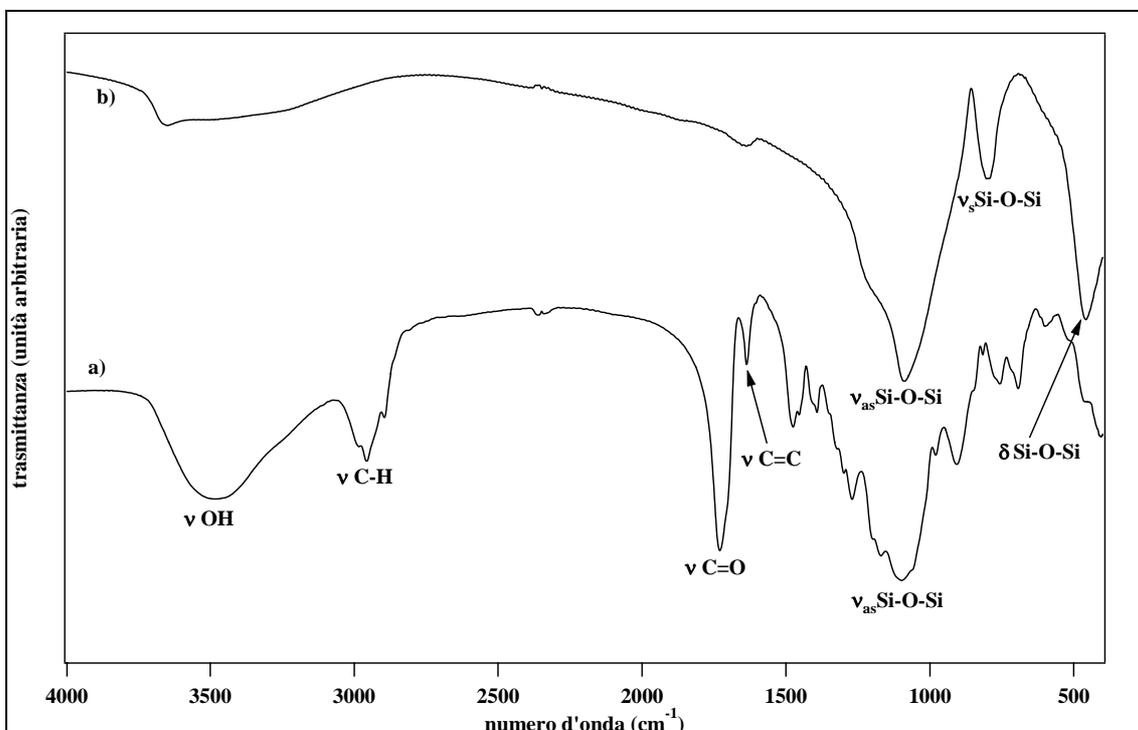


Figura 11 Spettro IR del gel misto ZH3 preparato con MAPTMS e con cluster di Hf e Zr (Si:(Hf4+Zr4)=169:1), a) non calcinato, b) calcinato

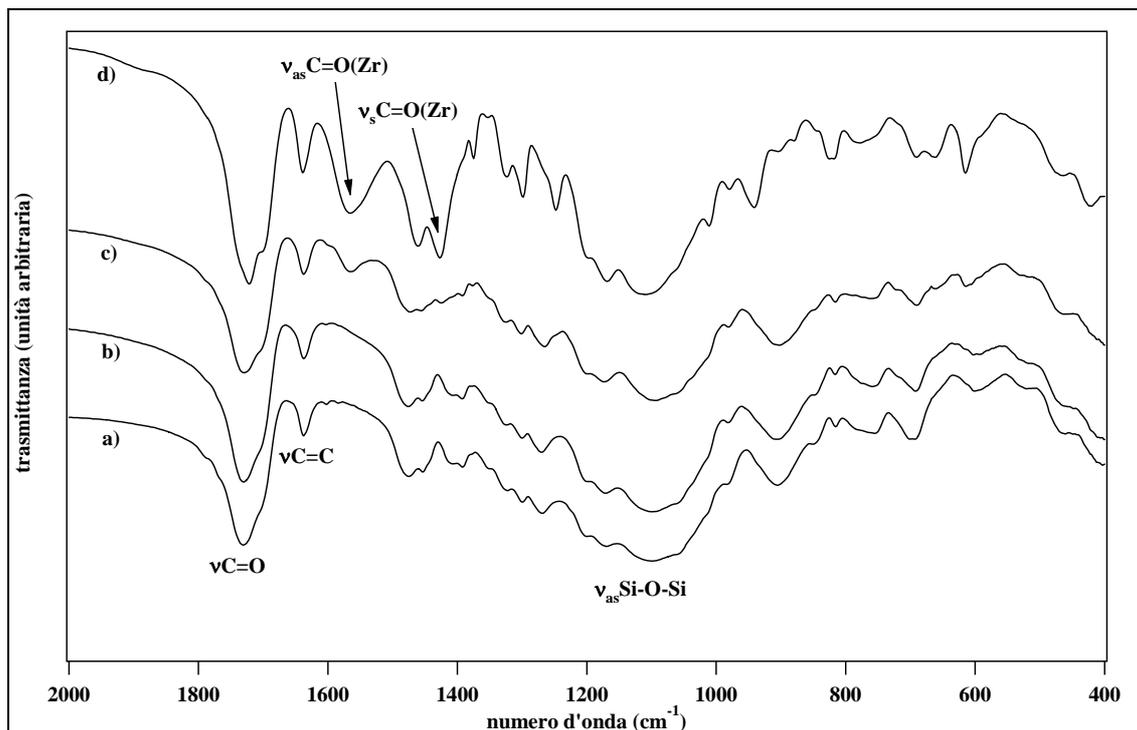


Figura 12 Spettri dei gel Z31 (a), Z28 (b), Z27 (c), Z30 (d) preparati con MAPTMS e diverse quantità di cluster (rapporto Si:Zr4 senza cluster, 158, 44, 10, rispettivamente)

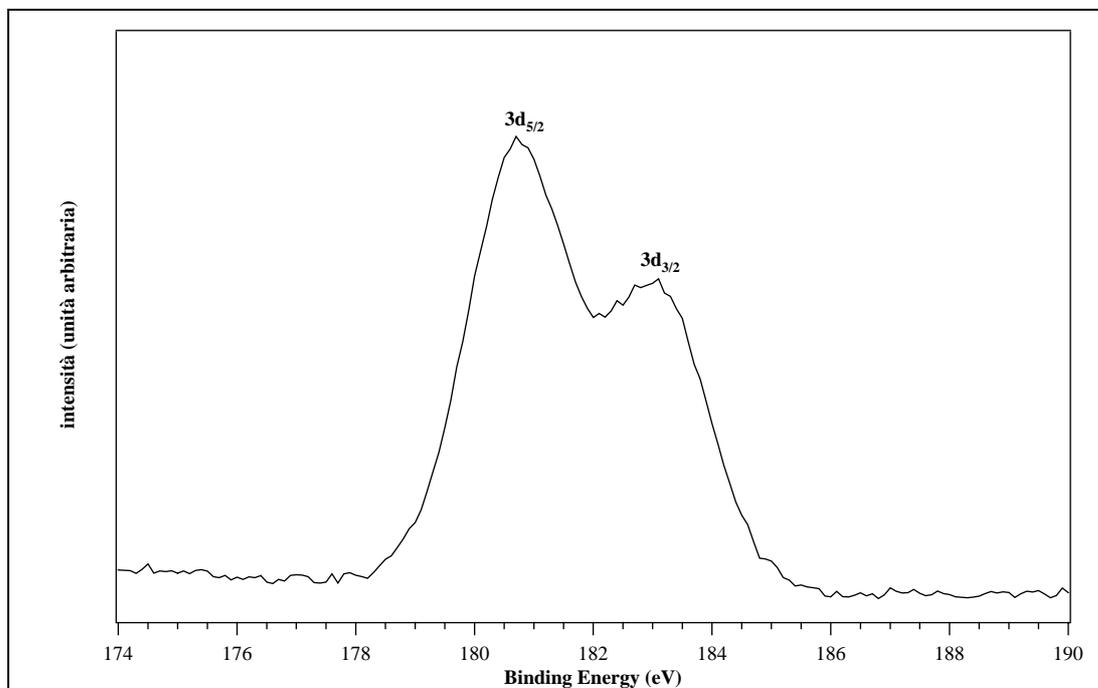


Figura 13 Picco Zr3d relativo al campione Z20 calcinato e dopo alcuni cicli di erosione

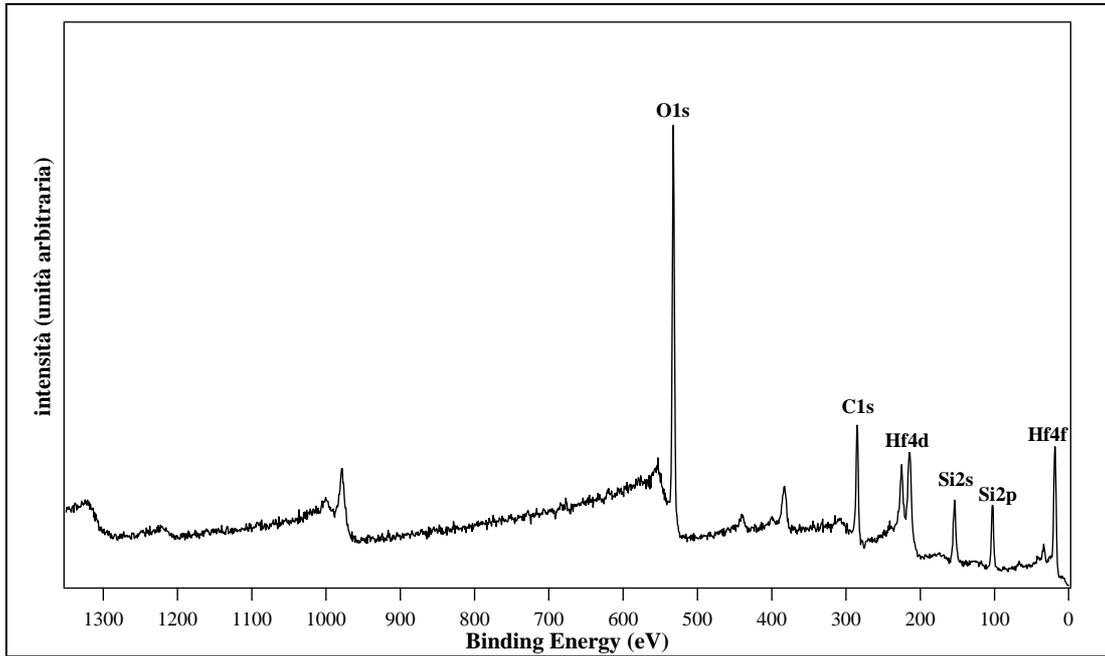


Figura 14 Survey del campione H5 non calcinato dopo alcuni cicli di erosione

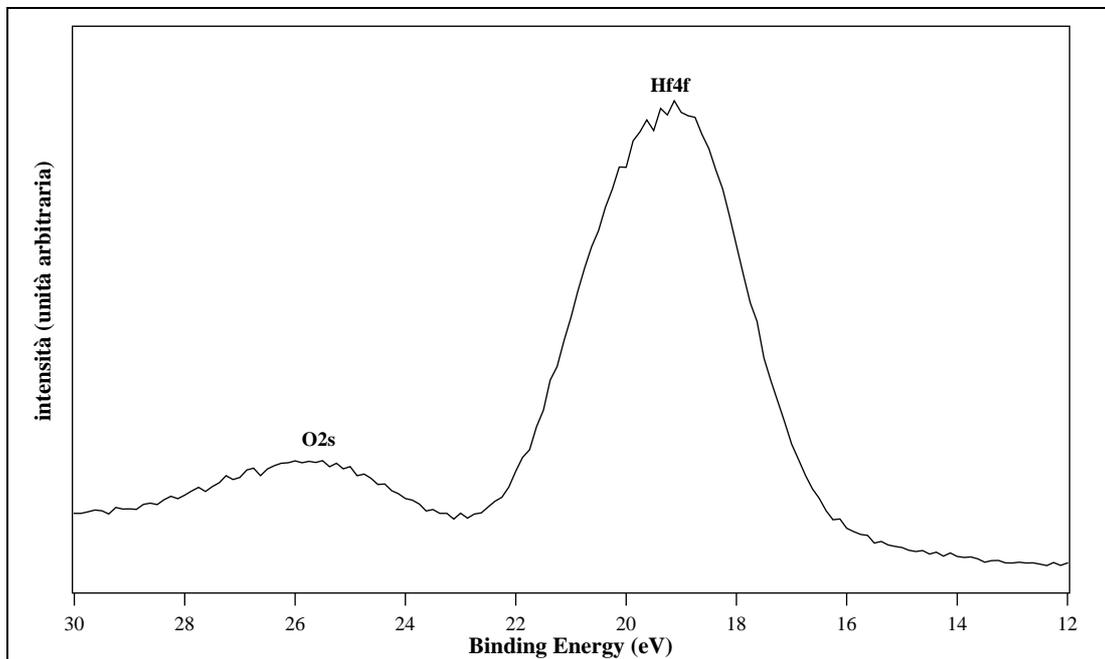


Figura 15 Picco Hf4f del campione H5 calcinato, dopo 3 minuti di erosione

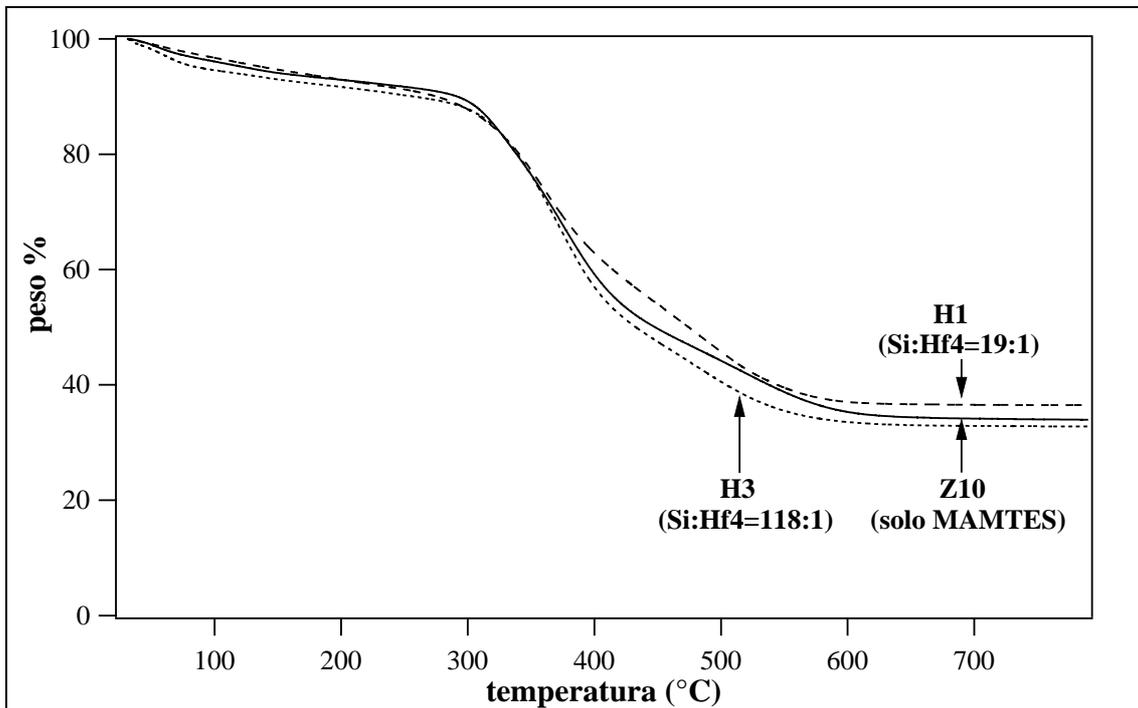


Figura 16 Termogramma dei campioni preparati con MAMTES e con diverse quantità di cluster: Hf4 (H1 (Si:Hf4=19:1), H3 (Si:Hf4=118:1), Z10 (senza cluster))

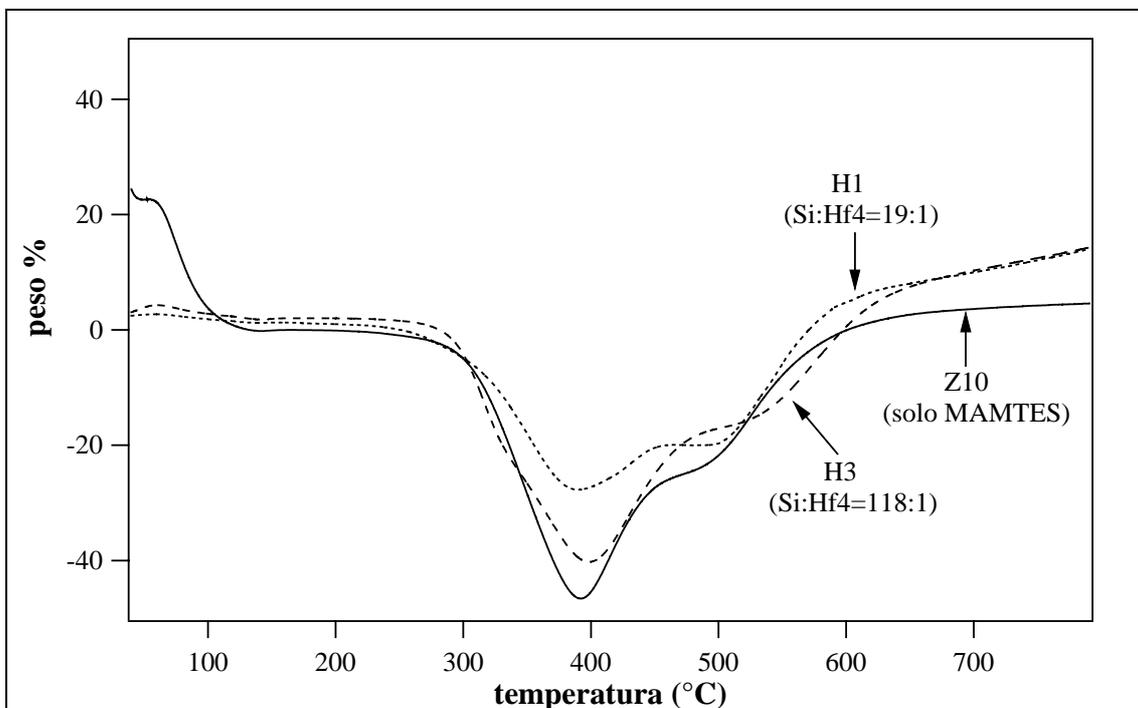


Figura 17 Curve DSC dei campioni preparati con MAMTES e con diverse quantità di cluster Hf4 (H1 (Si:Hf4=19:1), H3 (Si:Hf4=118:1), Z10 (senza cluster))

COMPOSTO	SIGLA	FORMULA MINIMA	DENSITÀ (g/ml)	PM	PE (°C)	MARCA
metacrilossimetil-trietossisilano	MAMTES	C ₁₁ H ₂₂ O ₅ Si		262.38	65	Gelest
metacrilossipropil-trimetossisilano	MAPTMS	C ₁₀ H ₂₀ O ₅ Si	1.045	248.35	190	Gelest
acido metacrilico	MMA	C ₄ H ₆ O ₂	1,015	86,69		Aldrich
zirconio tetrabutossido all'80% in n-butanolo		C ₁₆ H ₃₆ O ₄ Zr	1,049	383.68	260	Aldrich
hafnio tetrabutossido al 95% in n-butanolo		C ₁₆ H ₃₆ O ₄ Hf		470.95	280	Gelest
toluene anidro		C ₇ H ₈	0.865	92.14	110	Carlo Erba
tetraidrofurano anidro	THF	C ₄ H ₈ O	0.889	72.11	65-67	Carlo Erba
acetato di etile		C ₄ H ₈ O ₂	0.900 20°/4°	88.06	77.1	Carlo Erba
alcol isopropilico		C ₃ H ₈ O	0.910 20°/4°	60.06	82.3	Carlo Erba
acido cloridrico 37%		HCl	1,186	36.46		Carlo Erba
dibenzoil perossido 75%	BPO	C ₁₄ H ₁₀ O ₄	82.30.910 20°/4°	242.63		ACROS
irgacure 184	I184	C ₁₃ H ₁₀ O ₂		198.08		CIBA
etanolo deuterato (d6) 99%	EtOH(d6)	C ₂ d ₆ O		52.12	78-79	ACROS

Figura 18 Tabella reagenti usati in questo lavoro di tesi

Spettri EXAFS e dati strutturali ricavati dall'analisi delle funzioni

Cluster Zr4

Caratteristiche del campione

Descrizione	: Zr4 Cluster
Stato	: Polveri
Formula	: Zr 0.2520 O 0.3090 C 0.3980
Elemento / soglia	: Zr / K-edge
Energia	: 17998 eV
Analizzato alla	: Beamline X1, HASYLAB, Amburgo nel mese di Luglio 2003

Spettro EXAFS e trasformata di Fourier

EXAFS simulation software	: EXCURV92 module of CERIU ²
Metodo di correzione del fondo	: AUTOBK 2.61
Approssimazione di stato fondamentale	: XALPHA
Approssimazione di scambio	: XALPHA
Teoria	: Curved wave theory
Fattore di peso	: k^3
Fattore di ampiezza	: impostato a 0.8

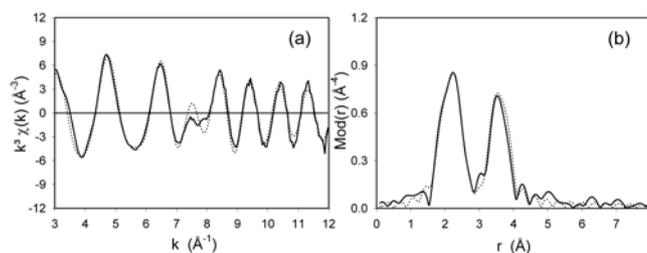


Figura 1 Spettro EXAFS e trasformata di Fourier del cluster Zr4 grafico con analisi non iterata

(a) Funzioni EXAFS sperimentale (linea continua) e teorica (linea tratteggiata)

(b) Trasformata di Fourier della funzione EXAFS sperimentale (linea continua) e teorica (linea tratteggiata).

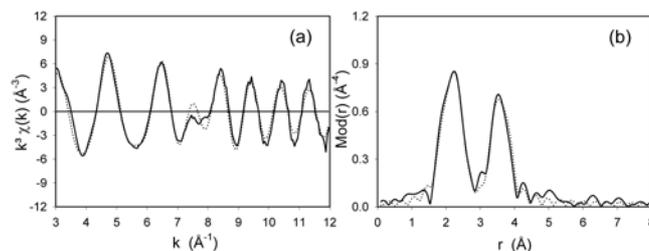


Figure 2 Spettro EXAFS e trasformata di Fourier del cluster Zr4 con analisi iterata

(a) Funzioni EXAFS sperimentale (linea continua) e teorica (linea tratteggiata)

(b) Trasformata di Fourier della funzione EXAFS sperimentale (linea continua) e teorica (linea tratteggiata).

Tabella 1: dati relativi al cluster Zr4

Caso	A-Bs ^a	N ^b	r ^c [Å]	σ ^d [Å]	ΔE ₀ ^e [eV]	Intervallo di k [Å ⁻¹]	Fit-Index
Non-iterato	Zr – O	2	2.10 ± 0.02	0.050 ± 0.005	19.70	3.0 - 12.0	20.92
	Zr – O	6	2.26 ± 0.03	0.081 ± 0.012			
	Zr – Zr	4	3.52 ± 0.04	0.077 ± 0.021			
Iterato	Zr – O	1.9 ± 0.2	2.10 ± 0.02	0.050 ± 0.005	19.64	3.0 - 12.0	20.84
	Zr – O	5.8 ± 0.7	2.26 ± 0.03	0.081 ± 0.012			
	Zr – Zr	3.7 ± 0.5	3.52 ± 0.04	0.077 ± 0.021			

^a atomo assorbente(A) – backscatterers (Bs), ^b numero di coordinazione N, ^c distanza interatomica r, ^d fattore di Debye-Waller σ e la sua deviazione calcolata, ^e delta a energia di soglia ΔE₀.

Campione Z4**Caratteristiche del campione**

Descrizione	: Si/Zr (mol) : 50
Stato	: Polvere
Formula	: Zr 0.0355 Si 0.3642 C 2.0523 O 3.3289 H 8.5521
Element / soglia	: Zr / K-edge
Energia	: 17998 eV
Analizzato alla	: Beamline X1, HASYLAB, Amburgo nel mese di Luglio 2003

Spettro EXAFS e trasformata di Fourier

EXAFS simulation software : EXCURV92 module of CERIUSt²

Metodo di correzione del fondo : AUTOBK 2.61

Approssimazione dello stato fondamentale : XALPHA

Approssimazione di scambio : XALPHA

Teoria : Curved wave theory

Fattore di peso : k^3

Fattore di ampiezza : impostato a 0.8

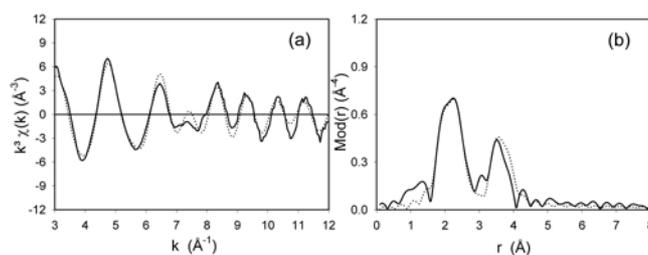


Figura 3 Spettro EXAFS e trasformata di Fourier del campione Z4 con analisi non iterata

(a) Funzioni EXAFS sperimentale (linea continua) e teorica (linea tratteggiata)

(b) Trasformata di Fourier della funzione EXAFS sperimentale (linea continua) e teorica (linea tratteggiata)

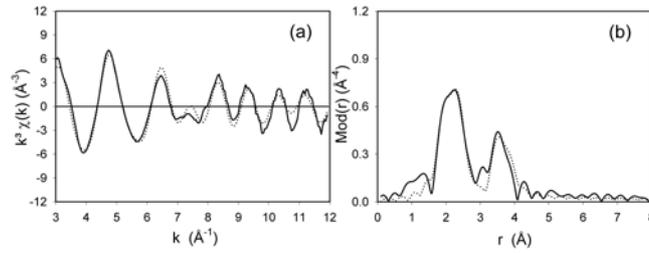


Figura 4 Spettro EXAFS e trasformata di Fourier del campione Z4 con analisi iterata

(a) Funzioni EXAFS sperimentale (linea continua) e teorica (linea tratteggiata)

(b) Trasformata di Fourier della funzione EXAFS sperimentale (linea continua) e teorica (linea tratteggiata)

Tabella 2: dati relativi al campione Z4

Caso	A-Bs ^a	N ^b	r ^c [Å]	σ ^d [Å]	ΔE ₀ ^e [eV]	k-range [Å ⁻¹]	Fit-Index
Non-iterated	Zr – O	2	2.09 ± 0.02	0.059 ± 0.006	19.34	3.0 - 12.0	27.39
	Zr – O	6	2.26 ± 0.03	0.092 ± 0.016			
	Zr – Zr	4	3.56 ± 0.04	0.095 ± 0.028			
Iterated	Zr – O	2.1 ± 0.2	2.08 ± 0.02	0.059 ± 0.006	19.57	3.0 - 12.0	26.51
	Zr – O	6.2 ± 0.7	2.25 ± 0.03	0.092 ± 0.016			
	Zr – Zr	3.5 ± 0.5	3.56 ± 0.04	0.095 ± 0.028			

^a atomo assorbente (A) – backscatterers (Bs), ^b numero di coordinazione N, ^c distanza interatomica r, ^d fattore di Debye-Waller σ e la sua deviazione calcolata, ^e delta a energia di soglia ΔE₀.

Campione Z5**Caratteristiche del campione**

Descrizione	: Si/Zr (mol) : 100
Stato	: Polvere
Formula	: Zr 0.0219 Si 0.3828 C 2.0565 O 3.3583 H 8.7505
Elemento / Soglia	: Zr / K-edge
Energia	: 17998 eV
Analizzato alla	: Beamline X1, HASYLAB, Hamburg Luglio 2003

Spettro EXAFS e trasformata di Fourier

EXAFS simulation software : EXCURV92 module of CERIOUS²

Metodo di correzione del fondo : AUTOBK 2.61

Approssimazione dello stato fondamentale : XALPHA

Approssimazione di scambio : XALPHA

Teoria : Curved wave theory

Fattore di peso : k^3

Fattore di ampiezza : impostato a 0.8

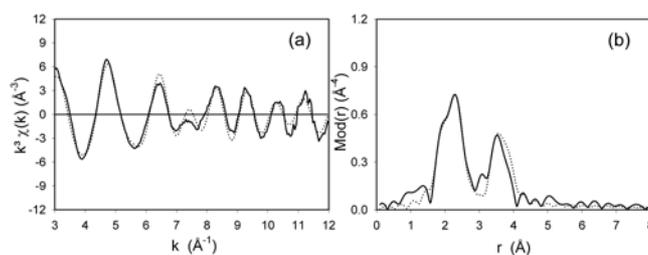


Figura 5 Spettro EXAFS e trasformata di Fourier del campione con analisi non iterata

(a) Funzioni EXAFS sperimentale (linea continua) e teorica (linea tratteggiata)

(b) Trasformata di Fourier della funzione EXAFS sperimentale (linea continua) e teorica (linea tratteggiata)

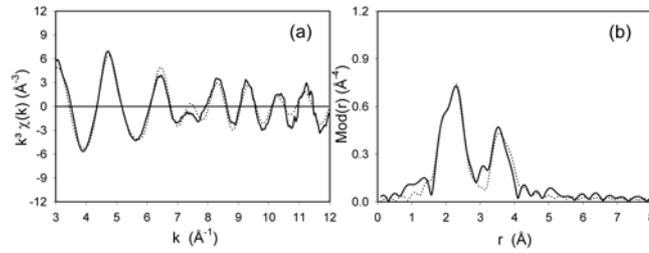


Figura 6 Spettro EXAFS e trasformata di Fourier del campione Z5 con analisi iterata

(a) Funzioni EXAFS sperimentale (linea continua) e teorica (linea tratteggiata)

(b) Trasformata di Fourier della funzione EXAFS sperimentale (linea continua) e teorica (linea tratteggiata)

Tabella 3: dati relativi al campione Z5

Caso	A-Bs ^a	N ^b	r ^c [Å]	σ ^d [Å]	ΔE ₀ ^e [eV]	k-range [Å ⁻¹]	Fit-Index
Non-iterato	Zr – O	2	2.09 ± 0.02	0.063 ± 0.006	19.47	3.0 - 12.0	27.04
	Zr – O	6	2.26 ± 0.03	0.089 ± 0.014			
	Zr – Zr	4	3.56 ± 0.04	0.095 ± 0.028			
Iterato	Zr – O	2.1 ± 0.2	2.08 ± 0.02	0.063 ± 0.006	19.69	3.0 - 12.0	26.41
	Zr – O	6.2 ± 0.7	2.26 ± 0.03	0.089 ± 0.014			
	Zr – Zr	3.5 ± 0.5	3.56 ± 0.04	0.095 ± 0.028			

^a atomo assorbente(A) – backscatters (Bs), ^b numero di coordinazione N, ^c distanza interatomica r, ^d fattore di Debye-Waller σ e la sua deviazione calcolata, ^e delta a energia di soglia ΔE₀.

APPENDICE B

Studi di spettroscopia dielettrica a banda larga

La risposta elettrica dei films ibridi H8 ed H9 è stata studiata mediante spettroscopia dielettrica a banda larga da 40 Hz a 10 MHz e nell'intervallo di temperatura da -140°C a 150°C . Per evidenziare le eventuali transizioni secondarie caratterizzanti i materiali polimerici a base di siliconica sotto indagine, si è preferito misurare gli spettri della permittività dielettrica da -140°C fino a 150°C . Le figure 1 a e b e 2 a e b mostrano gli spettri della componente reale ed immaginaria della permittività dielettrica rispettivamente dei campioni H9 (Si:Hf4 = 97:1) e H8 (senza cluster di Hf4).

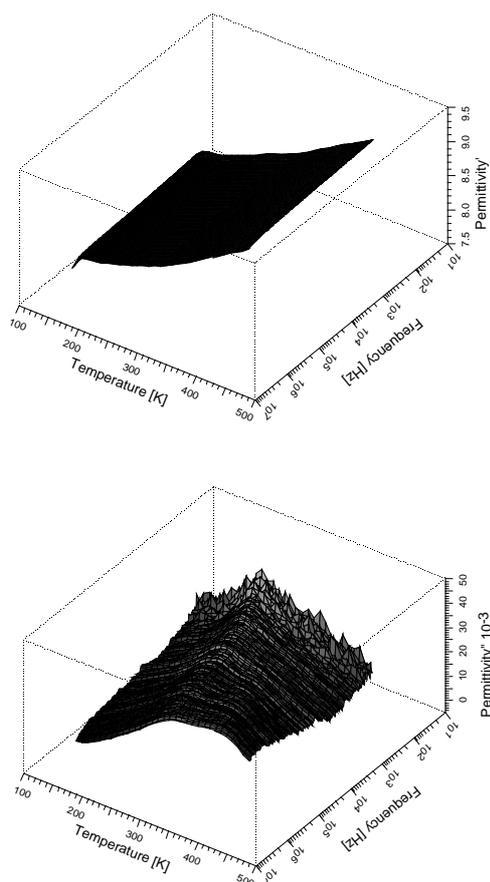


Figura 1 Dipendenza dalla temperatura degli spettri della componente reale (a) ed immaginaria (b) della permittività dielettrica del materiale H8

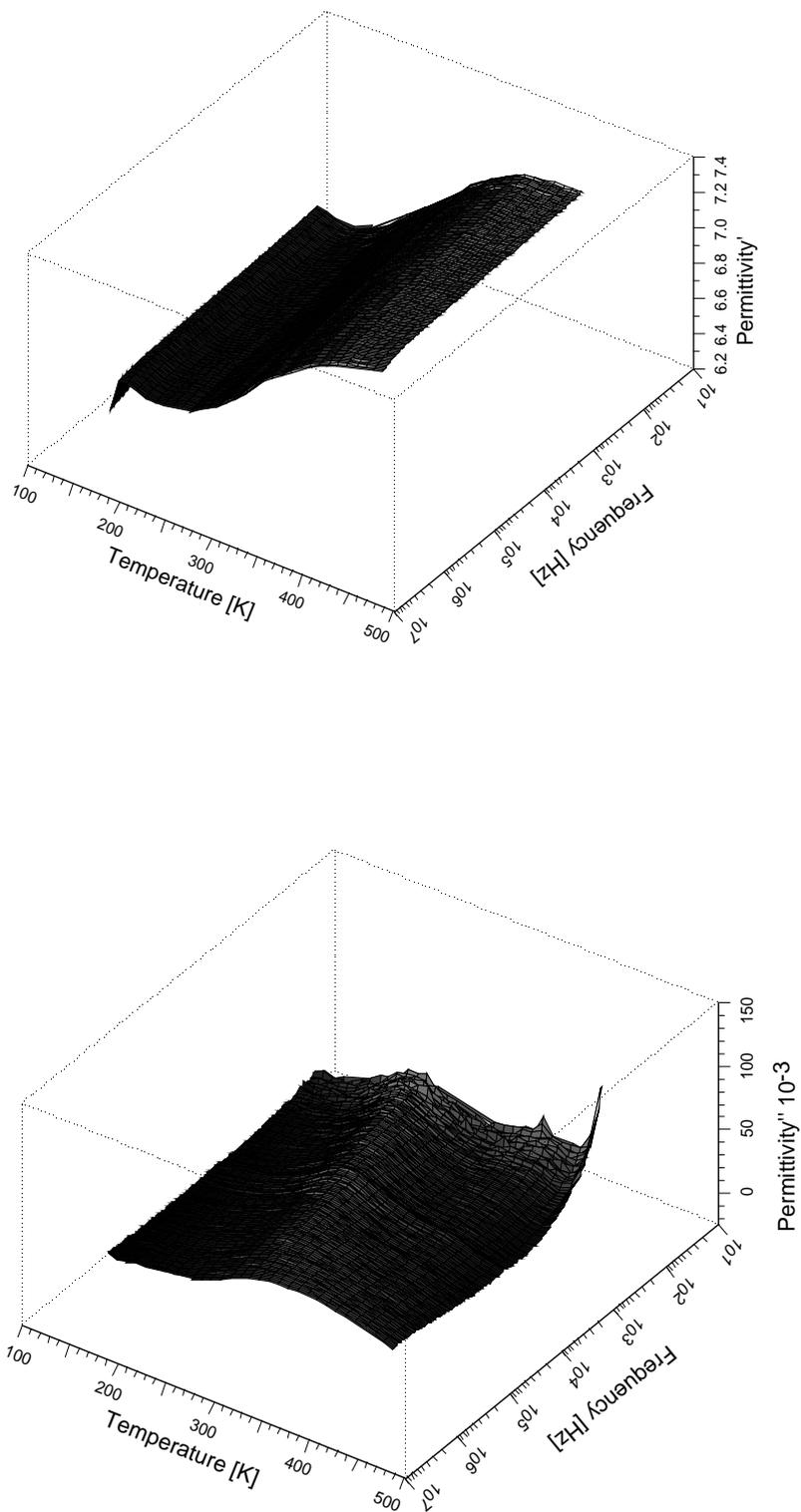


Figura 2 Dipendenza dalla temperatura degli spettri della componente reale (a) ed immaginaria (b) della permittività dielettrica del materiale H9

Si può osservare che per il campione H8 i valori di $\varepsilon^*(\omega)$ variano da 7.5 a 9.5 mentre per il sistema H9 da 7.2 a 7.4.

La presenza dei due salti registrati nei profili di $\varepsilon^*(\omega)$ al variare della temperatura suggerisce che la risposta elettrica di H8 e H9 è modulata da due diversi modi di rilassamento molecolare. In H9, i valori di $\varepsilon^*(\omega)$ risultano sempre essere inferiori rispetto a quelli misurati nel campione H8. Tali evidenze mettono in risalto che la presenza dei clusters di Hf nelle matrici polimeriche ibride migliorano il comportamento dielettrico del materiale.

I profili di $\varepsilon^*(\omega)$ mostrano chiaramente che in H8 e H9 sono presenti due rilassamenti molecolari. Come ci si aspetta per materiali a base silionica, i picchi che caratterizzano tali rilassamenti, presentano un'ampiezza a metà altezza molto larga e si spostano a frequenza più alta al crescere della temperatura. Il confronto delle figure 1b e 2b evidenzia che il rilassamento registrato a temperature più alte viene inibito nel campione H9. Inoltre, una dettagliata analisi delle figure 1 e 2 mostra che gli spettri dielettrici dei campioni H8 e H9 sono contraddistinti da due diverse caratteristiche spettrali:

- A basse frequenze si rivela la tipica risposta elettrica crescente attribuita ai fenomeni di conduzione nel materiale σ_{dc} . Tali fenomeni sono generati dalla diffusione di specie a basso peso molecolare.
- Alle frequenze maggiori di 1 kHz, le curve di $\varepsilon^*(\omega)$ presentano i tipici profili associati ai rilassamenti molecolari. La componente reale ed immaginaria di $\varepsilon^*(\omega)$ mostrata in figura 1 e 2 è stata simulata facilmente mediante l'equazione empirica generale [Jonschen, 1983]

$$\varepsilon^*(\omega) = -i \left(\frac{\sigma_{dc}}{\varepsilon_0 \omega} \right)^s + \sum_{i=1}^N \left[\frac{\Delta \varepsilon_i}{(1 + (i\omega\tau_i)^{\alpha_i})^{\beta_i}} + \varepsilon_{\infty,i} \right] \quad (1)$$

dove $\omega = 2 \pi f$ (f è in Hz), $\varepsilon_0(\omega)$ è la permittività del vuoto, σ_{ac} è la conducibilità dc, $\Delta \varepsilon_i$ è lo “ *strength* “ del rilassamento, τ_i è il tempo di rilassamento associato al i -esimo modo, α_i e β_i sono parametri di forma.

Essi descrivono l'allargamento simmetrico e asimmetrico del i -esimo picco di rilassamento e $\varepsilon_{\infty,i}$ è il valore di $\varepsilon'(\omega)$ a frequenza infinita.

Modulando i parametri α_i e β_i , l'equazione (1) permette di descrivere tutti i tipi di rilassamenti molecolari che solitamente si riscontrano nei materiali polimerici (Debye, Cole-Cole, Cole-Davidson).

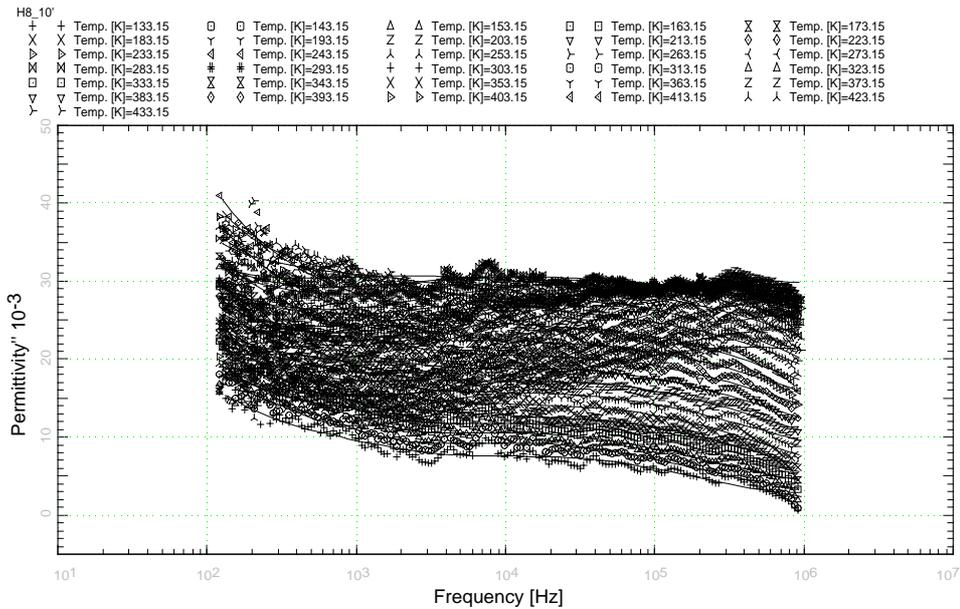


Figura 3a Interpolazione (linea continua) della componente immaginaria della permittività dielettrica $\varepsilon^*(\omega)$ mediante l'equazione (1) del campione H8

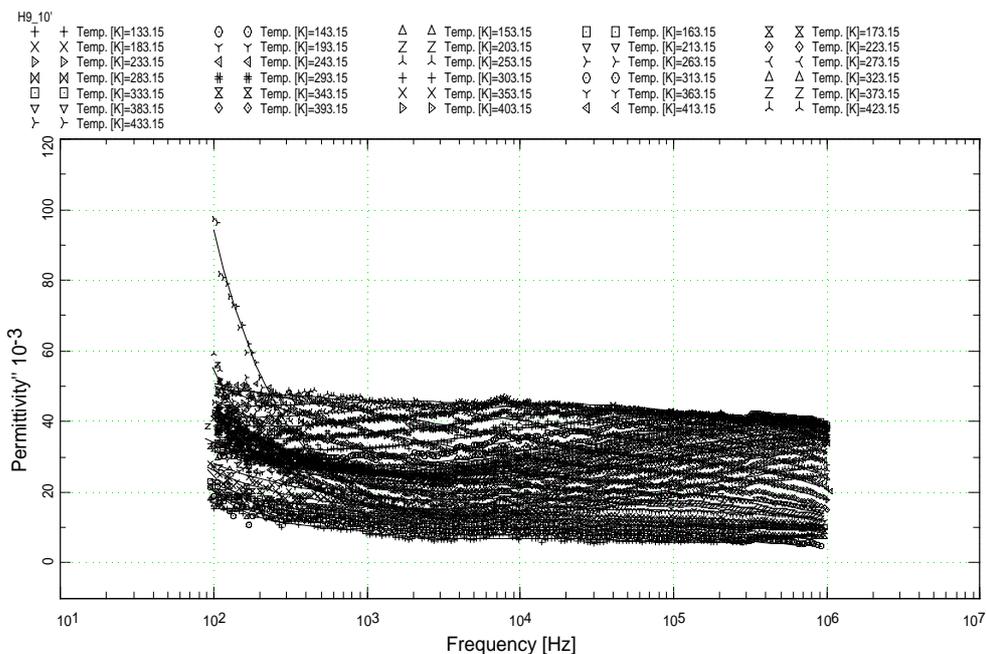


Figura 3b Interpolazione (linea continua) della componente immaginaria della permittività dielettrica $\varepsilon^*(\omega)$ mediante l'equazione (1) del campione H9.

La figura 4 a e b riporta τ_i in funzione dell'inverso della temperatura rispettivamente per H8 e H9. A prima vista l'analisi di questi diagrammi non è molto facile. Infatti, come hanno dimostrato le indagini termogravimetriche, nei film sono inglobate piccole percentuali di THF che complicano il quadro dei rilassamenti molecolari.

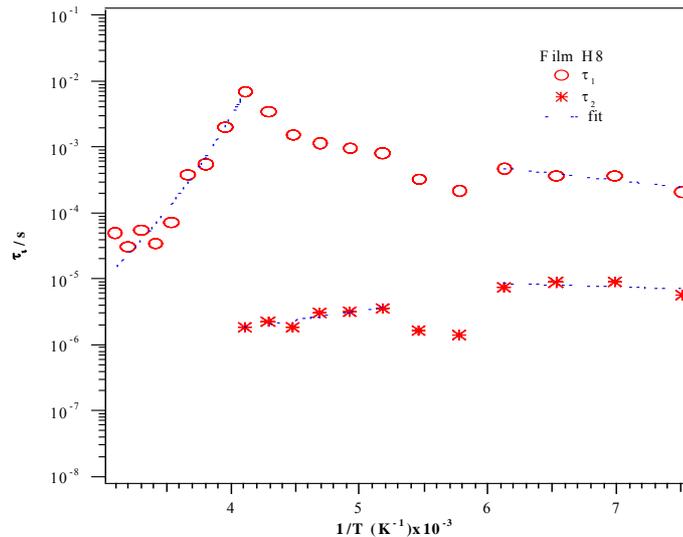


Figura 4a Dipendenza dall'inverso della temperatura dei tempi di rilassamento τ_1 e τ_2 del campione H8

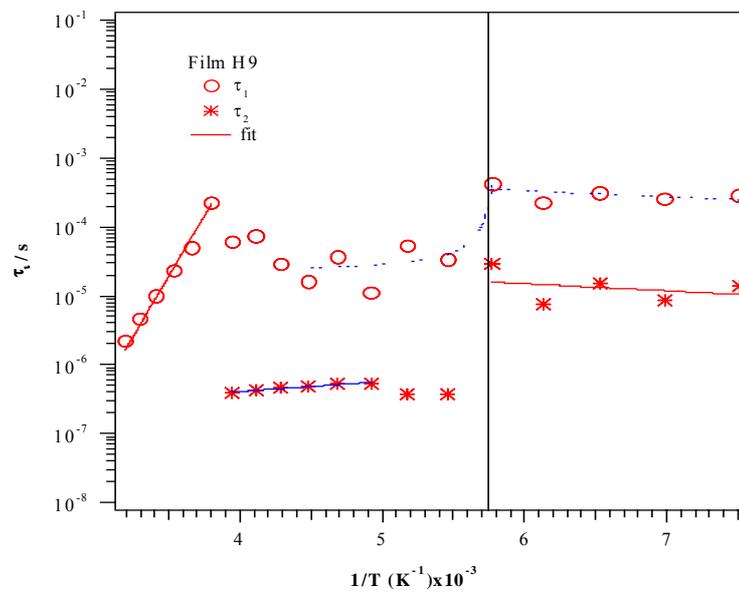


Figura 4b Dipendenza dall'inverso della temperatura dei tempi di rilassamento τ_1 e τ_2 del campione H9.

Si può osservare che a valori di temperatura inferiori a 163 K, i rilassamenti 1 e 2 risultano essere indipendenti dalla temperatura per entrambe i campioni, probabilmente a causa della totale assenza di movimento dei frammenti molecolari silossanici sotto la T_g . La T_g dei materiali siliconici si registra a 150 K, mentre i valori di T_g determinati sulla curva del rilassamento τ_1 risultano essere pari a 163 K sia per il campione H8 che H9.

Nell'intervallo di temperatura da 263 a 163 K per il rilassamento 1 si rivela un andamento non regolare ed in contraddizione con quanto solitamente atteso nei materiali polimerici (figure 4a e 4b). Tale situazione è comprensibile se si considera che il sistema è fortemente eterogeneo e se si identifica il tempo di rilassamento τ_1 con il modo di rilassamento α attribuito alle dinamiche dei movimenti segmentali dell'ossatura reticolata dell'ibrido inorganico-organico.

Il rilassamento a frequenza più alta è facilmente attribuito ai rilassamenti β che caratterizzano la dinamica dei frammenti molecolari laterali legati al reticolo tridimensionale che costituisce lo scheletro del materiale ibrido.

Per il rilassamento β , rilassamento τ_2 , l'intervallo di temperatura sopra discusso si estende da 203 K a 163 K.

A valori di temperatura superiori a 263 K, il rilassamento α per i campioni H8 e H9 segue un andamento tipo Vogel-Fulcher-Tamman-Hesse (VFTH), $\tau_\alpha = \tau_{\alpha,0} e^{E_a/R(T-T_0)}$, dove E_a è l'energia di attivazione, T_0 è la temperatura ideale di transizione vetrosa e $\tau_{\alpha,0}$ è un fattore pre-esponenziale variabile da 10^{-10} – 10^{-14} s. Queste evidenze confermano l'assegnazione precedentemente fatta per questo rilassamento e permettono di ottenere:

- a) una E_a di 11.6 ± 0.1 kJ/mol e una T_0 di 142 ± 3 K per H8; e
- b) una E_a di 17.04 ± 0.1 kJ/mol e una T_0 di 140 ± 1 K per H9.

I risultati ottenuti dimostrano che il rilassamento α è associato alla dinamica dei segmenti molecolari silossanici costituenti il reticolo ibrido e che nel materiale reticolato con i clusters di Hf tale rilassamento coinvolge un'energia di attivazione più alta.

Lo studio del rilassamento β conferma le informazioni ricavate dall'analisi dei profili di τ_1 . Inoltre, a $T > 203$ K si osserva il tipico andamento tipo-Arrhenius,

$\tau_{\beta} = \tau_{\beta,0} e^{E_a/RT}$, che caratterizza i rilassamenti β . Si precisa che i rilassamenti β sono attribuiti alle dinamiche che coinvolgono i frammenti molecolari laterali legati al reticolo ibrido inorganico-organico di base.

Le energie di attivazione ricavate a $T > 203$ K risultano essere:

- a) 5.43 ± 0.1 kJ/mol per H8,
- b) 2.76 ± 0.3 kJ/mol per H9.

I risultati così ottenuti indicano chiaramente che la barriera energetica: a) per la dinamica associata ai gruppi laterali è più bassa nell'ibrido a base di clusters di Hf, probabilmente a causa di un più elevato volume libero generato dalla presenza dei clusters reticolati; b) per la dinamica associata al moto segmentale è più alta nell'ibrido a base di clusters per la rigidità che questi ultimi impartiscono alla struttura reticolare del materiale.

Infine, il confronto dei valori di $\tan\delta$ riportati in figura 5 a e b mostra che anche ad alte frequenze i materiali studiati presentano un basso assorbimento di energia ($\tan\delta < 0.008$). Tali considerazioni permettono di affermare che i sistemi studiati in questa tesi sono dei promettenti materiali da usare come isolanti elettrici.

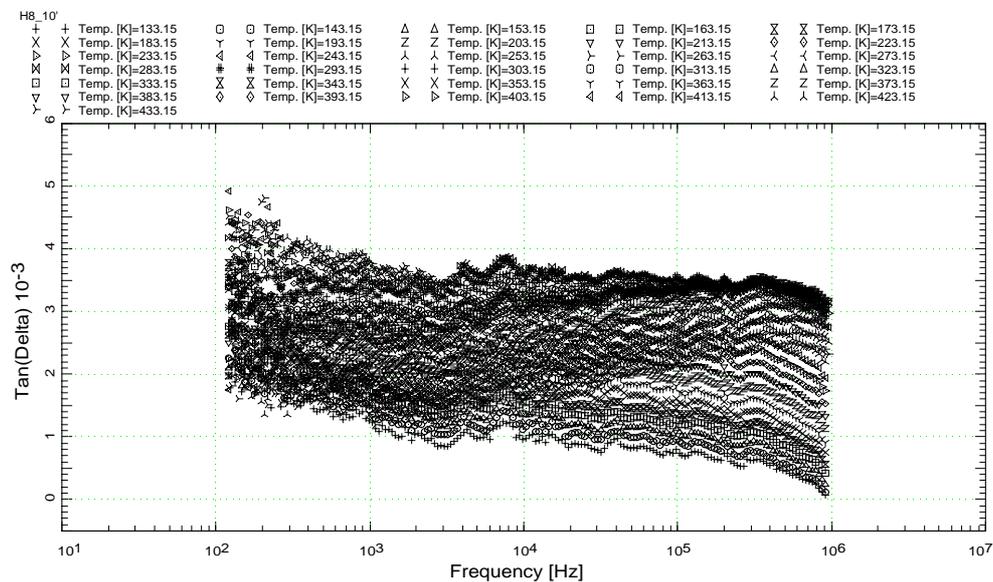


Figura 5a Spettri della $\tan\delta$ a diverse temperature del campione H8

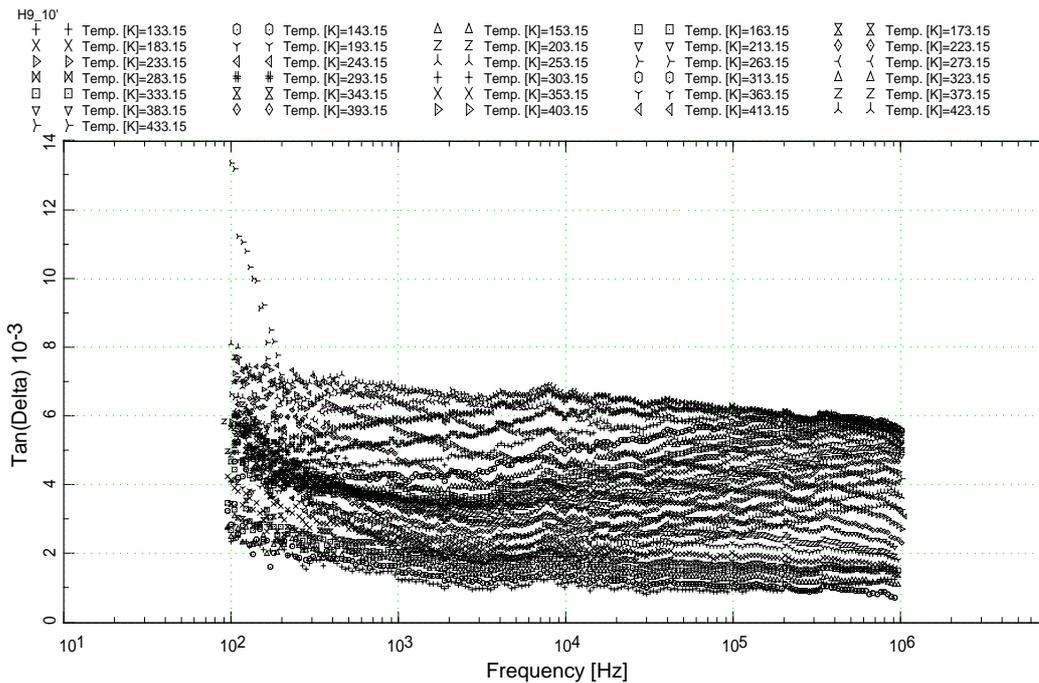


Figura 5b Spettri della $\tan\delta$ a diverse temperature del campione H9

Parte sperimentale

Misure spettroscopiche dielettriche a larga banda

Le misure degli spettri di permittività complessa da 40Hz a 10MHz sono state determinate mediante uno spettrometro dielettrico costruito in laboratorio [Di Noto *et al.* (2004); Di Noto (2002)]

I deboli segnali elettrici di risposta del materiale dielettrico sono rivelati dallo strumento attraverso un “*charge amplifier*” collegato ad un sistema di acquisizione dati analogico-digitale.

Le misure sono state effettuate su films depositati su di un elettrodo circolare di acciaio di 13 mm di diametro avente spessore di $6.321 \cdot 10^{-2}$ mm per H8 e $6.481 \cdot 10^{-2}$ mm per H9.

La temperatura dei campioni è stata modulata nell'intervallo da -140 °C a 150 °C mediante un sistema criostatico a flusso di N_2 . La temperatura è stata misurata e controllata con un'accuratezza inferiore a ± 0.05 °C. Lo spessore dei films è stato misurato con un micrometro di precisione.

BIBLIOGRAFIA

Alivisatos, A.P.; Barbara, P.F.; Welford Castleman, A.; Chang, J.; Dixon, D.A.; Klein, M.L.; McLendon, G.L.; Miller, J.S.; Ratner, M.A.; Rossky, P.J.; Stupp, S.I.; Thompson, M.E. (1998) *Adv. Mater.* **10**: 1297

Allen, G.; Bevington, J.C. (1961) *Comprehensive Polymer Science- The synthesis, characterization, reactions and application of polymers*, Vol. 2 "Polymer properties" Volume editors: C. Booth and C. Price Pergamon Press

Altmann, S.; Pfeiffer J. (2003) *Monatshefte für Chemie* **134**: 1081

Alvisatos, A.P. (1996) *Science* **271**: 933

Armelao, L.; Bertoncello, R.; Coronaro, S.; Glisenti, A. (1998) *Sci. Tech. Cult. Herit.* **7**: 41

Birringer, R. (1989) *Mater. Sci. Eng. A* **117**: 33

Bornside, D.E.; Macosko, C.W.; Scriven, L.E. (1987) *J. Imaging Tech.* **13**: 122

Briggs, D.; Seah, M.P. (1990) *Practical Surface Analysis - Second Edition*, ed. J. Wiley & Sons, New York, 543

Brinker, C.J.; Scherer, G.W. (1990) *Sol-Gel Science – The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, New York

Brus, L. (1983) *J. Chem. Phys.* **79**: 5566

Carpenter, J.P.; Lukehart, C.M.; Milne, S.B.; Henderson, D.O.; Mu, R.; Stock, S.R. (1997) *Chem. Mater.* **9**: 3164.

Chan, C.K; Chu, I..M. (2001) *Polymer* **42**: 6823

Corriu, R. (2003) *J. Organomet. Chem.* **686**: 32

Cosnier, V.; Olivier, M.; Theret, G.; André, B. (2001) *J. Vac. Sci. Technol.* **19**: 2267

Decker, C.; Bendaikha, T.J. (1998) *Appl. Polym. Sci.* **70**: 2269

Di Noto, V.; Zago, V. (2004) *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A224

Di Noto, V. (2002) *J. Phys. Chem.B*, **106** III 39

- Einstein, A. (1905) *Ann. Phys.* **17**: 132
- Ertl, G.; Küppers, J. (1985) *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*, VCH, Weinheim, Germany
- Feldman, L.C.; Mayer J.W. (1986) *Fundamentals of Surface and Thin Films Analysis*, North Holland
- Gleiter, H. (1992) *Adv. Mater.* **4**: 474.
- Gross, S. (2000) *Tesi di Dottorato in Scienze Chimiche (XIII Ciclo)*, Università degli Studi di Padova
- Gross, S.; Kickelbick, G.; Puchberger, M.; Schubert, U. (2003) *Monatshefte für Chemie* **134**: 1053
- Gross, S.; Trimmel, G.; Schubert, U.; Di Noto, V. (2002) *Polym. Adv. Technol.* **13**: 254
- Hench, L.L.; West, J.K. (1990) *Chem. Rev.* **90**: 33.
- Henglein, A. (1997) *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 101
- Hook, R.J. (1996) *J. Non-Cryst. Solids* **1**: 15
- Innocenzi, P. (2003) *J. Non-Cryst. Solids* **316**: 309
- Innocenzi, P. ; Brusatin, G. ; Licoccia, S.; Di Vona, M.L.; Babonneau, F.; Alonso, B. (2003) *Chem. Mat.* **15**: 4790
- Innocenzi, P.; Falcaro, P.; Grosso, D. (2003) *J. Phys. Chem. B* **107**: 4711
- Itoh, M.; Hattori, H.; Tanabe, K.J. (1974) *J. Catalysis* 35: 225
- Jang, J.; Park, H. (2002) *J. Appl. Polym. Sci.* **10**: 2074
- Jonschen, A.K. (1983) *Dielectric Relaxation in Solids*, Chelsea Dielectrics Press, London
- Kickelbick, G. (2003) *Prog. Polym. Sci.* **28**: 83
- Kickelbick, G.; Schubert, U. (1999) *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1301
- Kickelbick, G.; Feth, M.; Bertagnolli, H.; Puchberger, M.; Holzinger, D.; Gross, S. (2002) *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 389
- Klug, H.P.; Alexander, L.E. (1954) *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*, John Wiley & Sons, New York

- Maissel, L.I.; Glang, R. (1983) *Handbook of Thin Film Technology*, Mc Graw-Hill Book Company
- Maria, J.P. ; Wickaksana, D.; Parrette, J.; Kingon, A.I. (2002) *J. Mater. Res.* **17**: 1571
- Mark, J.E. (1996) *Heterog. Chem. Rev.* **3**: 307
- Mayer, C.R.; Thouvenot, R.; Lalot, T. (2000) *Chem. Mat.* **12**: 257
- Miller, J.B.; Ko, E.I. (1996) *J. Catalysis* **58**: 159
- Minnaja, N. (1991) *I rivestimenti ceramici: sviluppo ed applicazioni*, Seminario Scientifico Tecnico di Lecce, 18° corso
- Moon, S.C.; Fujino, M.; Yamashita, H.; Anpo, M. (1997) *J. Phys. Chem.* **101**: 369
- Moraru, B.; Gross, S.; Kickelbick, G.; Trimmel, G.; Schubert, U. (2001) *Monatshefte für Chemie* **132**: 993
- Moulder, J.M.; Stickle, W.F.; Sobol, P.E.; Bomben, K.D. (1978) *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* (Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, MN, 1992)
- Nass, R.; Schmidt, H. (1990) *SPIE Sol-Gel Optics* **1328**: 258
- Neumayer, D.A.; Cartier, E. J. (2001) *Appl. Phys.* **90**: 1801
- Nogami, M.; Tomozawa, M.J. (1986) *J. Am. Chem. Soc.* **69**: 99
- Novak, B.M. (1993) *Adv. Mater.* **5**: 422
- Park, O.K.; Jung, J.I.; Bae, B.S. (2001) *J. Mater. Res.* **16**: 2143
- Paul, A. (1977) *J. Mater. Sci.* **12**: 2246
- Pauthe, M.; Phalippou, J.; Corriu, R.; Declercq, D.; Vioux, A. (1989) *J. Non-Cryst. Solids* **113**: 21
- Pham, Q.T.; Petiand, R.; Waton, H. (1991) *Proton and Carbon NMR Spectra of Polymers*, Penton Press ltd, London, 50
- Rupp, W.; Hüsing, N.; Schubert, U. (2002) *J. Mater. Chem.* **12**: 2594
- Sakka, S.; Kamiya, K. (1980) *J. Non-Cryst. Solids* **42**: 38
- Sanchez, C.; In, M.J. (1992) *J. Non Cryst. Solids* **147-148**: 1
- Saravanamuttu, K.; Xin Min, D.; Najafi, S.I.; Andrews, M. P. (1998) *Can. J. Chem.* **76**: 1717

- Schraml, J.; Chuy, N.D.; Novak, P.; Chvalovsky, V.; Mägi, M.; Lippmaa, E. (1978) *Collection Czechoslov Chem. Commun.* **43**: 3202
- Schubert, U. (2001) *Chem. Mat.* **13**: 3487
- Schubert, U.; Hüsing, N. (2002) *Synthesis of inorganic materials*, Wiley-VCH, Weinheim
- Shipway, A.N.; Katz, E.; Wilner, I. (2000) *Chem. Phys. Chem.* **1**: 18
- Simhan, R.G. (1983) *J. Non-Cryst. Solids* **54**: 335
- Soppera, O.; Croutxè-Barghorn, C.; Carrè, C.; Blanc, D. (2002) *Appl. Sur. Sc.* **186**: 91
- Spencer, J.T. (1994) *Progr. Inorg. Chem.* **41**: 145.
- Teo, B.K. (1980) *Acc. Chem. Res.* **13**: 412
- Terry, K.W.; Lugmair, C.G.; Tilley, T.D (1997) *J. Am. Chem. Soc.* **119**: 9745
- Trimmel, G.; Gross, S.; Kickelbick, G.; Schubert, U. (2001) *Applied Organometallic Chemistry* **15**: 410
- Turner, M.R.; Duguet, E.; Labrugere, C. (1997) *Surf. Interf. Anal.* **25**: 917
- Wall, L.A. (1960) *SPE J.* **16**: 810