



**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA**

**FACOLTÀ DI SCIENZE MM.FF.NN.**

**CORSO DI LAUREA IN CHIMICA**

**DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE**

**TESI DI LAUREA**

**STUDIO DEL PERIDROPOLISILAZANO COME PRECURSORE PER  
LA SINTESI DI FILM PROTETTIVI DI SILICE SU SUPERFICI DI  
ALLUMINIO**

RELATORE: PROF. BERTONCELLO RENZO

CONTRORELATORE: DOTT. BARBON ANTONIO

LAUREANDO: MONTI MATTEO

ANNO ACCADEMICO 2007 – 2008



*Alla mia Famiglia.*



## Indice

<b>Capitolo 1</b>	<b>Introduzione</b>	pag. 1
1.1.	Il percorso di ricerca	pag. 1
1.2.	Obiettivo e articolazione del lavoro di tesi	pag. 2
<b>Capitolo 2</b>	<b>Alluminio</b>	pag. 5
2.1.	Introduzione	pag. 5
2.2.	Proprietà chimico-fisiche	pag. 7
<b>Capitolo 3</b>	<b>Fenomeni corrosivi sull'alluminio</b>	pag. 9
3.1.	Introduzione	pag. 9
3.2.	L'ambiente marino	pag. 9
3.3.	La corrosione sull'alluminio	pag. 11
3.4.	Stadi del processo di <i>pitting</i> favorito da ioni cloruro	pag. 13
3.5.	La protezione dell'alluminio	pag. 15
3.6.	<i>Coatings sol-gel</i> applicati all'alluminio	pag. 16
<b>Capitolo 4</b>	<b>I polisilazani</b>	pag. 19
4.1.	Introduzione	pag. 19
4.2.	Sviluppo storico dei silazani	pag. 20
4.3.	Metodi di sintesi dei polisilazani	pag. 20
4.3.1.	Polimerizzazione via ammonolisi e amminolisi	pag. 20
4.3.2.	Reazione di <i>decoupling</i>	pag. 22

## **Capitolo 5 Il peridropolisilazano** pag. 23

- 5.1. Descrizione generale pag. 23
- 5.2. Sintesi del peridropolisilazano pag. 24
- 5.3. Studio sulla conversione del peridropolisilazano a SiO<sub>2</sub> pag. 25
- 5.4. Il prodotto utilizzato pag. 26
- 5.5. La conversione del peridropolisilazano a SiO<sub>2</sub> pag. 26

## **Capitolo 6 Tecniche di indagine** pag. 31

- 6.1. L'approccio multi-tecnica pag. 31
- 6.2. Microscopia Ottica pag. 31
  - 6.2.1. Descrizione generale pag. 31
  - 6.2.2. Le tecniche di analisi pag. 32
- 6.3. *X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)* pag. 33
  - 6.3.1. Principi Fisici pag. 33
  - 6.3.2. L'apparato strumentale pag. 35
  - 6.3.3. La misura XPS pag. 37
  - 6.3.4. L'effetto *Auger* pag. 38
  - 6.3.5. Lo strumento utilizzato pag. 39
- 6.4. Spettrometria di Massa di Ioni Secondari (SIMS) pag. 40
  - 6.4.1. Aspetti generali pag. 40
  - 6.4.2. L'apparato strumentale pag. 41
  - 6.4.3. Le analisi SIMS pag. 42
- 6.5. Spettroscopia di Assorbimento Infrarosso (IR) pag. 42
  - 6.5.1. Principio fisico di funzionamento pag. 42
  - 6.5.2. Classificazione delle vibrazioni molecolari pag. 43
  - 6.5.3. La strumentazione e le analisi pag. 44

## **Capitolo 7 Parte sperimentale** pag. 45

- 7.1. Introduzione pag. 45
- 7.2. Il precursore pag. 45

7.3.	La tecnica di deposizione.	pag. 47
7.4.	Il substrato	pag. 48
7.5.	Preparazione dei campioni <i>soda-lime</i>	pag. 50
7.6.	Preparazione dei campioni su <i>wafer</i> di Si	pag. 51
7.7.	Preparazione dei campioni su alluminio	pag. 51

## **Capitolo 8 Analisi dei dati e Discussione** pag. 53

8.1.	I substrati <i>soda-lime</i>	pag. 53
8.2.	Monitoraggio della conversione peridropolisilazano-silice	pag. 59
8.3.	I profili di profondità sui campioni <i>soda-lime</i>	pag. 62
8.4.	I substrati di alluminio	pag. 69
8.5.	Discussione	pag. 77

## **Capitolo 9 Conclusioni e prospettive future** pag. 81

9.1.	Conclusioni	pag. 81
9.2.	Prospettive future	pag. 82

## **Bibliografia** pag. 83





# 1. Introduzione.

## 1.1. Il percorso di ricerca.

Il lavoro di tesi è stato ispirato da una richiesta presentata dal professor Capobianco che esprimeva il bisogno di ricercare un metodo innovativo per la protezione dell'alluminio impiegato in ambienti caratterizzati da fenomeni corrosivi particolarmente aggressivi. La tecnica "sol-gel" ha suscitato subito un grande interesse, dato che numerose esperienze precedenti nell'ambito dei *coatings* protettivi, avevano offerto risultati soddisfacenti. Servendosi di questa tecnica è possibile realizzare rivestimenti con peculiarità altamente rilevanti. Film sottili resistenti all'abrasione, alla corrosione o all'usura, che non alterano le qualità chimico-fisiche del metallo sono prodotti ottenibili, in modo relativamente facile, mediante *sol-gel*. Gli studi sono stati mirati prevalentemente all'ottenimento di un film di silice amorfa, SiO<sub>2</sub>, che sembra il candidato principale per la prevenzione dei fenomeni corrosivi. Questa scelta, però, ha portato all'incontro con numerose problematiche operative. La difficile adesione substrato-film e l'elevata probabilità di fessurazione sono i due principali ostacoli che impediscono l'applicazione della silice come ricoprimento sui metalli. L'indagine è stata dunque traghettata verso l'impiego di precursori ibridi organici-inorganici, contraddistinti da uno scheletro di silicio e ossigeno funzionalizzato con sostituenti organici. Operando in questo modo è permessa la realizzazione di un film che mantiene le qualità della silice amorfa, ma più resistente a fessurazione o esfoliazione. La parte organica introdotta consente, infatti, di disperdere meglio gli stress causati dagli shock a cui il film può essere sottoposto.

L'esperienza che sarà presentata s'inserisce all'interno di un percorso d'investigazione ampio, atto allo studio del comportamento di ricoprimenti "sol-gel" e non, realizzati su superfici di alluminio. I metodi considerati hanno un aspetto comune che non può essere tralasciato: l'assenza di trattamenti termici. Film sottile e substrato esibiscono, infatti, coefficienti di espansione termica diversi, che rendono impossibile l'attuazione di processi di riscaldamento per promuovere la condensazione del *network* "sol-gel". L'evoluzione del deposito deve avvenire, dunque, a temperatura ambiente, così da evitare la formazione di difetti superficiali causati dallo shock termico.

In principio sono stati esaminati film sottili creati con l'utilizzo di tetraetilortosilicato (TEOS) come precursore, seguendo la metodica del *sol-gel* "classico". Immediatamente

vengono avvalorate le informazioni acquisite in letteratura, infatti i risultati raggiunti non soddisfano le aspettative. Analisi quantitative e qualitative della superficie evidenziano fenomeni di fessurazione. L'approccio "classico" è stato quindi scartato e lo studio si è spostato su una tipologia di composti denominata ORMOSol-Gel (ORganically MODified *Sol-Gel*). Sfruttando questo tipo di precursori si è tentata la creazione di ricoprimenti più compatti e meno fragili. In particolare sono stati testati due tipi di precursore, il Feniltrietossisilano (PTS) e il Difenildietossisilano (DDOS); entrambi assicurano una maggiore flessibilità grazie ai sostituenti organici legati al silicio. Le prove sperimentali però non hanno dato buon esito. Anche in questo caso, come per il metodo "classico", le deposizioni rivelano un grado di fessurazione che non garantisce un'adeguata protezione dei substrati metallici.

A questo punto parte il lavoro di tesi che verrà descritto nelle pagine seguenti. Durante la ricerca di una via alternativa alle precedenti, si è notato come i polisilazani siano dei potenziali candidati come precursori per la sintesi di film di silice. Alcuni lavori presentati in letteratura, descrivevano una metodica con la quale era possibile la creazione di film sottili di SiO<sub>2</sub>, senza l'ausilio di alcun trattamento termico. Sfruttando l'elevata affinità verso le reazioni di idrolisi del peridropolisilazano (PHPS) è possibile l'ottenimento di ricoprimenti di silice omogenei, con un grado di adesione notevole e con una stabilità chimico-fisica considerevole. Le indagini sono state concentrate su questa innovativa metodologia sperimentale per cercare di approfondire la conoscenza del comportamento di questi composti e la loro applicabilità nel settore della prevenzione dei fenomeni corrosivi.

## **1.2. Obiettivo e articolazione del lavoro di tesi.**

L'obiettivo del lavoro che si è in procinto di presentare è la realizzazione di un *coating* di silice applicato all'alluminio, per la protezione dell'alluminio metallico in ambiente marino dalla corrosione favorita dagli ioni cloruro. Per cercare di raggiungere questa finalità ci si è avvalsi di una tecnica altamente innovativa e poco studiata che prevede la deposizione di un film di peridropolisilazano e la conseguente conversione a silice mediante un trattamento con vapori ammoniacali. La peculiarità principale che deve essere evidenziata è la totale assenza di un trattamento termico. Mentre le comuni tecnologie *sol-gel* necessitano di un adeguato riscaldamento per la realizzazione di prodotti pregevoli, in questo processo non è necessario.

Possiamo distinguere una prima parte di sperimentazione su vetro e una seconda parte in cui il *coating* viene applicato a substrati di alluminio. Inizialmente si è scelto di studiare il comportamento su vetro, dato che appare come un substrato di facile impiego. Vengono analizzati tutti i fattori che concorrono alla conversione del precursore e nella fase conseguente queste conoscenze sono sperimentate su supporti metallici.

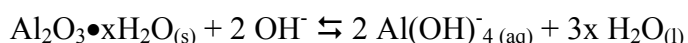


## 2. Alluminio.

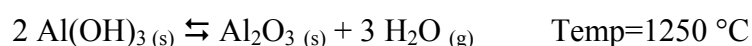
### 2.1. Introduzione.

L'alluminio è un metallo fortemente elettronegativo e possiede un'elevata affinità per l'ossigeno. Il suo nome deriva dall'allume, un bisolfato con formula  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ , il quale veniva impiegato come medicinale astringente nell'antica Grecia e a Roma. E' un costituente di molti minerali comuni come lo spinello,  $MgAl_2O_4$ , il berillo, i feldspati e le miche. Il minerale più importante dal punto di vista commerciale è la bauxite  $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ ; si origina dal dilavamento di silico-alluminati e si trova distribuita in un'ampia fascia geografica che comprende le regioni tropicali e subtropicali. Nonostante l'alluminio sia uno dei principali elementi che costituiscono la crosta terrestre (8.3% in peso [Greenwood *et al.* 1991]), non è mai stato completamente isolato prima del XIX secolo. I più importanti studi riguardanti l'estrazione dell'alluminio vennero effettuati attorno al 1850, quando R. Bunsen e H. Deville in maniera indipendente, misero a punto il metodo elettrolitico. La produzione industriale però, cominciò solo nei primi anni del '900.

Attualmente l'alluminio viene estratto dalla bauxite, principalmente in Australia e Giamaica. I silicati e gli alluminati presenti nella bauxite vengono separati mediante un trattamento con una soluzione concentrata di NaOH. I silicati precipitano, mentre l'alluminio resta in soluzione.



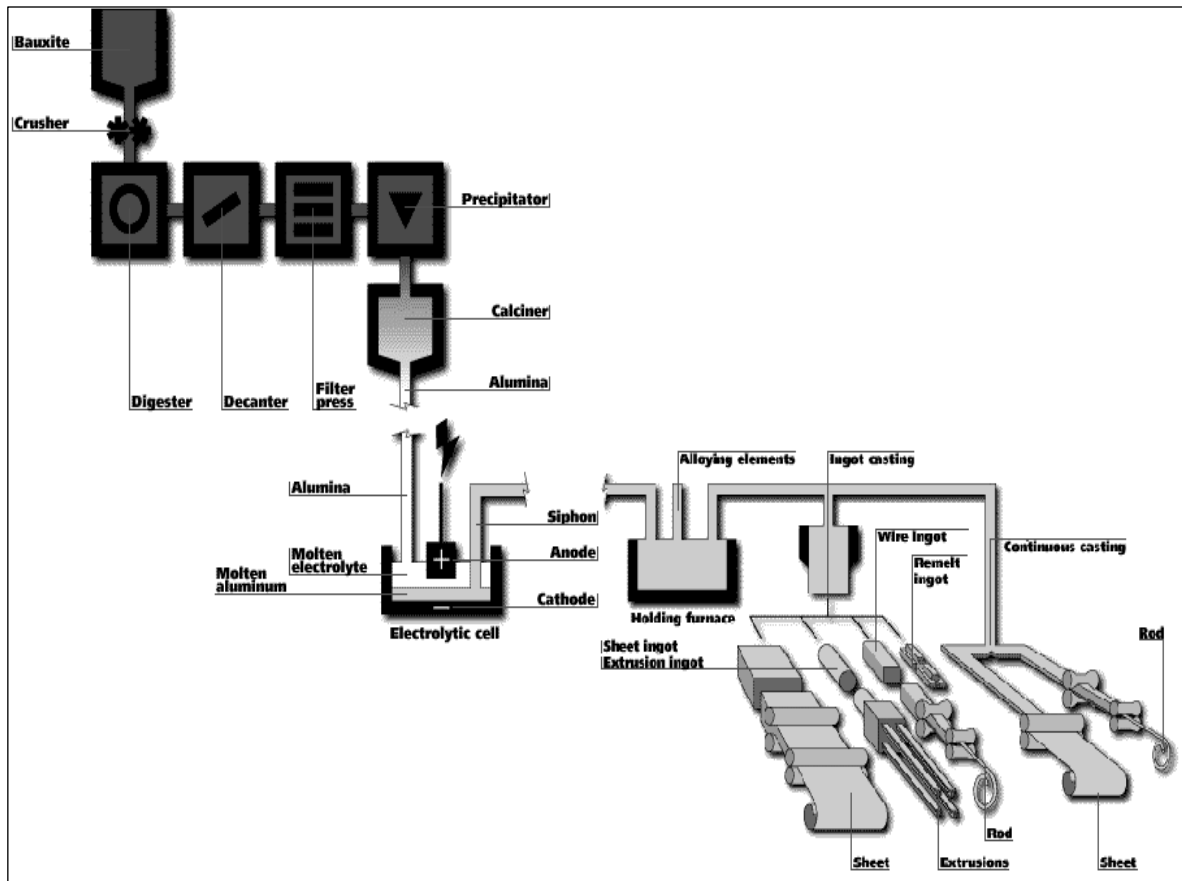
Applicato un secondo trattamento con  $CO_2$  si abbassa il pH e si favorisce la precipitazione dell'alluminato. L'idrossido si converte ad ossido (allumina) attraverso riscaldamento:



L'ultimo passaggio per l'estrazione del metallo è il processo Hall che consiste nell'elettrolisi dell'allumina, in fusi di criolite,  $Na_3AlF_6$ . Questa via, sfruttata dall'industria moderna, richiede un'ingente quantità di energia elettrica, che si ripercuote nel costo finale del materiale. Negli ultimi anni si stanno affermando

tecnologie che prevedono il riciclaggio dell'alluminio e che permettono un notevole risparmio di energia, circa il 40%.

Le tre peculiarità che caratterizzano maggiormente il metallo sono la bassa densità, le buone proprietà meccaniche e la discreta capacità di resistere alla corrosione. Le proprietà meccaniche dell'elemento possono essere migliorate con l'aggiunta di



**Figura 2.1** Schema riassuntivo sulla produzione dell'alluminio.

particolari metalli alliganti, mediante processi di fonderia. Commercialmente esistono sette principali gruppi in cui possono essere suddivise le leghe dell'alluminio: puro, con rame, manganese, silicio, magnesio, magnesio e silicio, zinco. Queste leghe leggere ad alta resistenza vengono solitamente impiegate in applicazioni architettonico-strutturali in cui si deve impedire l'insorgenza di fenomeni corrosivi. Proprietà meccaniche e resistenza al degrado corrosivo sono due caratteristiche spesso incompatibili, per questo si preferisce praticare trattamenti superficiali sul metallo piuttosto che modificarne la struttura cristallina.

L'alluminio commerciale viene adottato per la realizzazione di prodotti per l'imballaggio, il trattamento e lo stoccaggio degli alimenti. Le sue leghe, in particolare con Si, Mg, Cu, Zn e Mn, sono impiegate nelle costruzioni civili e industriali, dato l'elevato rapporto resistenza-peso.

## **2.2. Proprietà chimico-fisiche.**

L'alluminio puro è un metallo bianco argenteo, leggero, non tossico e può essere curato in modo da fornirgli una notevole lucentezza. Ha conducibilità termica ed elettrica elevate, non è magnetico e non produce scintille. L'alluminio è secondo solo all'oro come grado di malleabilità ed è un metallo molto duttile.

L'alluminio è un elemento metallico appartenente al tredicesimo gruppo, ha numero atomico 13, e la sua configurazione elettronica è  $[\text{Ne}]3s^23p^1$ . La struttura cristallina è di tipo f.c.c. (face-centered cubic); ogni Al è circondato da 12 atomi ad una distanza di 286 pm. Esibisce un tipico comportamento metallico, ma a volte presenta caratteristiche simili al boro, un non metallo.

Per riscaldamento, l'alluminio si combina con la maggior parte degli elementi non metallici, formando composti come AlN,  $\text{Al}_2\text{S}_3$ ,  $\text{AlX}_3$ , e forma anche composti intermetallici con tutti i gruppi della tavola periodica. L'alluminio metallico, finemente polverizzato, esplose a contatto con ossigeno liquido, ma campioni di elevate dimensioni si ricoprono di una pellicola protettiva. Lo strato di ossido che si forma può essere rimosso mediante amalgamazione con Hg o in seguito a trattamento con soluzioni di sali di metalli elettropositivi. L'alluminio si scioglie a caldo in HCl concentrato ed in NaOH o KOH acquosi a temperatura ambiente, con sviluppo di  $\text{H}_2$ .

Composti molto importanti dell'alluminio sono gli ossidi e gli idrossidi.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  si trova in forma cristallina anidra che prende il nome di corindone ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). È caratterizzato da un'elevata durezza, alto punto di fusione, inerzia chimica e buone

proprietà isolanti. Queste particolarità portano il corindone ad essere impiegato come componente per paste abrasive o per materiali ceramici e refrattari. I cristalli trasparenti, possono contenere ioni metallici che conferiscono loro varie colorazioni. Dal corindone, drogato naturalmente o artificialmente da ioni, derivano le più importanti gemme, come il rubino, lo smeraldo orientale, lo zaffiro e l'ametista. I rubini, per esempio, sono cristalli di corindone contenenti tracce di  $\text{Cr}^{3+}$  che impartisce un colore rosso brillante.

L'allumina si trova anche in una seconda forma cristallina chiamata  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , che può essere preparata disidratando l'idrossido ad una temperatura inferiore di  $450^\circ\text{C}$ . A differenza del corindone, si scioglie in soluzioni acide, e grazie alla sua elevata porosità trova largo impiego nel campo della cromatografia o come supporto nella catalisi eterogenea.

L'alluminio esibisce una chimica molto estesa. Tra i composti di maggior importanza sono annoverati gli idruri adoperati come forti agenti riducenti, gli alogenuri ottimi reagenti in sintesi organica, e gli organometallici che trovano ampia applicazione nella chimica di polimerizzazione.



### **3. Fenomeni corrosivi sull'alluminio.**

#### **3.1. Introduzione.**

Possiamo definire la corrosione come distruzione spontanea di un materiale metallico causata dall'azione chimica e/o elettrochimica dell'ambiente con cui il materiale viene a contatto. Nella corrosione il metallo tende a tornare al suo stato naturale, che risulta quello termodinamicamente più stabile. I metalli non nobili, infatti, non esistono in natura allo stato puro, ma si aggregano ad altri elementi, come l'ossigeno, per formare composti di vario genere. Fattori ambientali, meccanici, geometrici e metallografici creano le premesse per la realizzazione delle diverse forme di attacco corrosivo.

#### **3.2. L'ambiente marino.**

La composizione dell'acqua di mare e le sue proprietà chimico-fisiche sono costanti in quasi tutto il mondo, con poche variazioni locali dettate dalla morfologia geografica. I fattori che influenzano la corrosione sono la quantità di ossigeno disciolto, la temperatura, e la turbolenza locale; si possono aggiungere inoltre gli equilibri carbonati/bicarbonati, e l'attività dei micro-organismi che producono *fouling* marino. Il *fouling* viene definito come l'insieme di organismi, anche microscopici, di natura animale o vegetale che si sviluppa nella parte immersa delle strutture [Pedferri 2006].

Le acque marine si presentano, in genere, stratificate. A uno strato superficiale in cui i moti ondosi e le perturbazioni atmosferiche rendono uniforme la composizione chimica, temperatura e densità, seguono strati più profondi dove queste proprietà variano gradualmente.

Un fattore importante che distingue l'ambiente marino, è la presenza di due sali il cloruro di sodio NaCl, e il cloruro di magnesio MgCl<sub>2</sub>. Entrambi favoriscono i processi corrosivi sciogliendosi nel film acquoso superficiale dando luogo a sali solubili di facile dilavamento, anziché prodotti insolubili con effetto protettivo. La concentrazione di questi soluti nelle acque viene descritta con la salinità, espressa in grammi di sale presenti in un chilogrammo di solvente. Il valore della salinità può variare da 44 g L<sup>-1</sup> nel Golfo Persico a 8 g L<sup>-1</sup> nel Mar Baltico. Situazioni anomale si possono rilevare vicino alle coste o in corrispondenza delle foci dei fiumi. La salinità è spesso derivata dalla clorinità, che rappresenta il contenuto totale di alogeni (Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>) ottenuto per titolazione con nitrato d'argento.

Al contenuto di specie ioniche in soluzione è legata l'elevata conducibilità elettrica, circa 100-200 volte superiore a quella registrata in acqua dolce. A questa grandezza però non è possibile assegnare un valore univoco, poiché varia con la salinità e la temperatura.

L'acqua di mare presenta un carattere leggermente alcalino, infatti, il pH è generalmente compreso nell'intervallo 8.1-8.3. In ogni caso questo valore può oscillare a seconda del punto di analisi, della stagione e della presenza o meno di inquinanti. Una serie di equilibri chimici tra l'anidride carbonica disciolta e i carbonati, fornisce all'acqua marina un carattere di tampone, opponendosi alle variazioni di pH dovute ad aggiunte di acidi o basi.

Analizzando l'ambiente tipico delle zone marine si possono riscontrare gravi effetti dovuti alle caratteristiche dell'atmosfera costiera fino a 0,8 km dalla costa. Spostandosi dalla zona costiera verso l'interno gli effetti corrosivi diminuiscono gradualmente, scomparendo a distanze di 3-8 km. Sono distinte due zone all'interno dell'ambiente costiero, la zona atmosferica e la zona degli spruzzi e delle maree.

La zona atmosferica inizia da una certa altezza sopra il livello medio del mare, dove il campione non è interessato dal contatto diretto con l'acqua. L'intensità dell'attacco corrosivo è influenzata dall'umidità e dalle sostanze chimiche inquinanti che si raccolgono sulla superficie. In questa zona la corrosione avviene con un meccanismo influenzato dalla direzione e velocità del vento, dalla temperatura, dall'insolazione, dal regime delle precipitazioni, dall'inquinamento e dalla presenza di particolato.

La zona degli spruzzi e delle maree si estende dal livello della bassa marea fino alla zona atmosferica e la sua ampiezza è regolata dal moto ondoso e dal regime delle maree. Si possono distinguere due aree: una inferiore interessata dall'avvicinarsi delle maree, cioè da condizioni alternate di immersione e emersione, e una superiore dove la superficie viene ricoperta da un film salino provocato dagli spruzzi. Questa seconda area è contraddistinta da una velocità di corrosione molto elevata, superiore di quasi un ordine di grandezza rispetto alla zona di continua immersione. Tale fenomeno è dovuto all'elevata disponibilità di ossigeno e all'azione meccanica causata dalla parte superficiale dell'onda che si abbatte sulla costa.

Per evitare l'insorgere di fenomeni corrosivi sulle superfici metalliche in questi ambienti particolari si devono utilizzare trattamenti superficiali mediante l'applicazione di film protettivi o con metodi elettrochimici come l'anodizzazione [Schweitzer 2007].

### 3.3. La corrosione sull'alluminio.

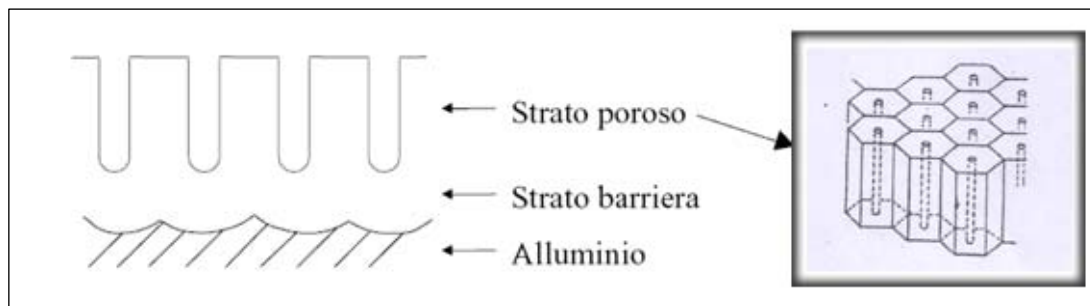
La resistenza alla corrosione manifestata dai materiali metallici è attribuita alle condizioni superficiali e in particolare alla formazione sulla loro superficie di film sottili di ossidi o altri prodotti di corrosione. Materiali poco nobili, come l'alluminio, il titanio, lo zirconio, manifestano un'elevata resistenza alla corrosione in ambienti aggressivi, grazie alla formazione di particolari pellicole superficiali. Le modificazioni che portano alla formazione del film, vengono definite fenomeni di passivazione. Lo strato sottile che viene a formarsi, determina un graduale abbassamento della velocità di corrosione, fino al raggiungimento di una condizione di inerzia in cui la velocità è quasi nulla. I fenomeni di passivazione però non portano necessariamente a condizioni di passività. In molti casi, si possono formare pellicole porose o non perfettamente coprenti, che non sono in grado di bloccare il fenomeno corrosivo. La degradazione del materiale metallico può continuare dunque attraverso i pori, o le parti non interessate da passivazione [Pedefferri 2006].

La formazione del film protettivo può avvenire in due modi: per separazione di prodotti di corrosione da soluzioni nelle quali la loro concentrazione raggiunge limiti di saturazione, oppure per formazione diretta sulla superficie metallica in seguito al suo funzionamento anodico. Il meccanismo che spiega la passivazione dell'alluminio, è il secondo. La cinetica della reazione di crescita dell'ossido sull'alluminio puro è molto complessa. A temperatura ambiente il film protettivo ha uno spessore di 2-3 nm e si produce in meno di un giorno. A temperature più elevate l'ossidazione è controllata dal grado di diffusione dell'alluminio e dell'ossigeno, e la velocità di crescita diminuisce nel tempo. La composizione dell'ossido superficiale dipende principalmente dalle condizioni operative del processo di passivazione. Generalmente il film superficiale è formato da ossido di alluminio, nella forma cristallina  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  e amorfa. Lo strato d'ossido, schematizzato in figura 3.1, si compone di una parte più porosa esterna che cresce su una zona interna compatta e dal carattere dielettrico (barrier layer) [Pedefferri 2006]. Mentre lo strato interno è denso e costituito completamente dalla forma amorfa, quello esterno presenta aspetti assai differenti. È caratterizzato, infatti, da una struttura microporosa, a crescita colonnare, dovuta alle disomogeneità elettriche che si generano nel barrier layer. La struttura è paragonata ad un insieme di celle prismatiche esagonali con al centro un canale verticale attraverso il quale avviene il trasporto ionico delle specie che formano il film perciò l'accrescimento non risulta superficiale.

Nonostante l'alluminio esibisca un buon comportamento nei confronti della corrosione, si verificano problematiche frequenti relative a fenomeni di degrado localizzati e specifici. Si possono distinguere vari tipi di processi corrosivi che dipendono sostanzialmente dalle condizioni ambientali e dalle caratteristiche chimico-fisiche dell'alluminio. Possiamo elencare dunque:

- Corrosione per *pitting*.
- Corrosione intergranulare.
- Corrosione filiforme.
- Corrosione interstiziale.
- Corrosione galvanica.
- Cavitazione ed erosione.

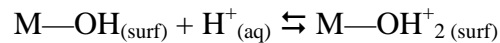
Il meccanismo più comune per l'alluminio che spiega la corrosione specifica in ambienti ricchi di ioni  $Cl^-$ , è il *pitting* [Colombo 2001]. Il *pitting*, chiamato anche vaiolatura, è un fenomeno localizzato e penetrante che produce cavità, "pit", di diametro, forma e distribuzione variabile. L'attacco per vaiolatura è tipico dei materiali metallici ricoperti da film passivi, in presenza di ambienti ossidanti o ricchi di ioni cloruro o su punti in cui lo strato si è lacerato.



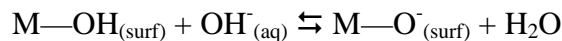
**Figura 3.1** Rappresentazione schematica del *barrier layer* e dello strato poroso in un film di ossido prodotto mediante ossidazione anodica dell'alluminio.

### 3.4. Stadi del processo di *pitting* favorito da ioni cloruro.

La superficie più esterna di un ossido o di un metallo ricoperto da un film di ossido, è contraddistinta dalla presenza di gruppi ossidrilici. Il comportamento acido-base di Lewis dei gruppi OH, determinano la carica superficiale del materiale, quando viene posto a contatto con una soluzione acquosa. I gruppi ossidrilici possono rimanere indissociati, se il pH della soluzione è identico al punto isoelettrico dell'ossido, mentre possono acquistare una carica positiva se il pH è inferiore.



Al contrario se il pH è superiore al punto isoelettrico, la superficie si carica negativamente.



La carica superficiale svolge un ruolo molto importante nell'interazione con specie ioniche, come gli ioni cloruro. Prove sperimentali hanno definito che il valore del punto isoelettrico relativo all'ossido di alluminio immerso in soluzione acquosa è 9,5. Quindi, in una soluzione acquosa neutra, la superficie di alluminio passivato ha una carica superficiale positiva. Il primo stadio del processo di *pitting* è l'assorbimento del cloruro sulla superficie dell'ossido. L'assorbimento è favorito dalle forze attrattive di natura ionica che s'instaurano tra l'anione e

la superficie carica positivamente. Lo ione cloruro penetra all'interno della pellicola superficiale con un meccanismo che può essere descritto con vari modelli. Il trasporto dello ione cloruro attraverso l'ossido metallico può avvenire attraverso delle vacanze lasciate da atomi di ossigeno, oppure attraverso dei canali

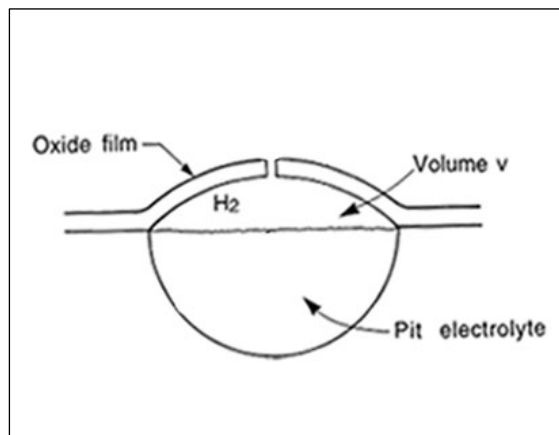
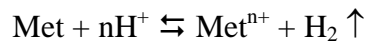


Figura 3.2. Struttura del Blister

caratteristici del materiale poroso. Una terza alternativa spiega il fenomeno attraverso una dissoluzione e assottigliamento localizzato del film. Quando gli ioni cloruro penetrano lo strato passivato e raggiungono il *bulk* metallico, inizia il processo di *pitting* attraverso reazioni di dissoluzioni, assistite da Cl<sup>-</sup>. Una condizione necessaria è la presenza di molecole d'acqua che servono da elettrolita per la reazione di dissoluzione. Le molecole di elettrolita possono essere già presenti nel film passivato oppure penetrare all'interno attraverso difetti strutturali o pori. Il processo di vaiolatura avanza con la formazione di vescicole (*blister*) nella zona interfacciale metallo-ossido, dovuta alla reazione tra gli ioni cloruro e il metallo. All'interno del *blister* si assiste ad un graduale aumento della pressione dell'idrogeno gassoso prodotto dal processo corrosivo.



Nel momento in cui la pressione raggiunge un valore critico, la vescicola si rompe creando un cratere sulla superficie del metallo. L'innesco e lo sviluppo d'ogni singolo *pit* produce una circolazione di corrente tra la cavità interessata dalla vaiolatura (zona anodica), e quella circostante dove si ha la riduzione dell'ossigeno o di altre specie ossidanti presenti nell'ambiente (zona catodica). La corrente che si genera, origina una serie di reazioni e modificazioni chimiche che contribuiscono a stimolare l'attacco nelle zone interne al *blister* e a proteggere le zone perimetrali. La corrosione procede con una velocità crescente e non si espande alla superficie ma tende a penetrare all'interno del materiale. La vaiolatura segue quindi un meccanismo autocatalitico indotto dall'elevata concentrazione di Cl<sup>-</sup>, di cationi metallici e da un basso valore di pH. Lo ione cloruro inoltre mantiene le condizioni adeguate per prevenire un'eventuale ri-passivazione dell'area del *pit* [McCafferty 2003].

### 3.5. La protezione dell'alluminio.

Per la maggior parte degli impieghi comuni, l'alluminio può essere utilizzato senza particolari precauzioni. Tuttavia, per evitare in maniera più sicura l'insorgere di fenomeni di degrado, possono essere applicati trattamenti protettivi di diversa natura ed efficacia.

Un primo esempio viene fornito dalla protezione catodica che si ottiene instaurando una connessione tra l'alluminio e un metallo di minor nobiltà. Questo metodo di prevenzione viene anche chiamato, ad anodo sacrificale. In alternativa, viene applicata sul metallo una corrente catodica in modo da evitare l'impoverimento elettronico negli strati superficiali.

Una seconda tipologia d'intervento è lo spray metallico, procedimento che prevede il ricoprimento di tutta la superficie del campione. Generalmente la pellicola viene creata utilizzando zinco metallico.

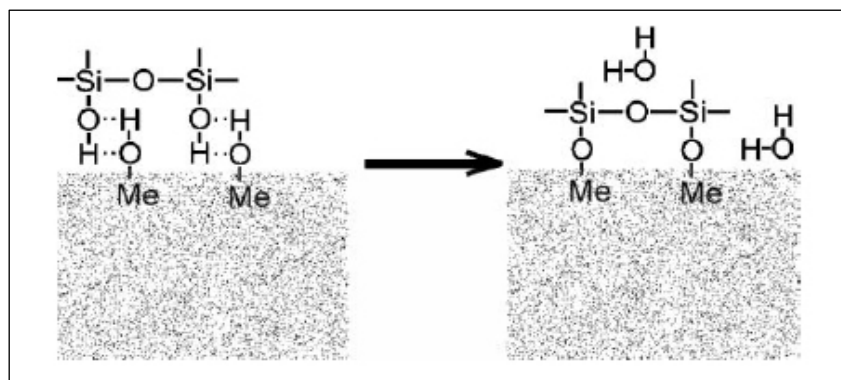
Come terzo esempio viene proposto un trattamento a base di *primers* particolari che stabilizza l'interfaccia metallo-ambiente esterno. Normalmente le superfici vengono trattate con cromati, borati, silicati e fluorosilicati.

L'anodizzazione dell'alluminio però, è la tecnica più diffusa per proteggere il metallo. Il ricoprimento per via elettrolitica riesce a fornire, oltre che una protezione verso la corrosione, una buona difesa verso sollecitazioni meccaniche o verso fenomeni abrasivi. Inoltre la natura porosa degli ossidi che si ottengono permette la deposizione sulla superficie di pigmenti organici o metallici, per le applicazioni decorative. Nella pratica, una corrente elettrica viene fatta circolare attraverso una cella elettrolitica nella quale l'alluminio funge da anodo. In soluzione acquosa gli anioni, costituiti in gran parte dall'ossigeno, migrano verso l'anodo e si combinano con esso, per formare l'ossido protettivo. L'anodizzazione termina con un processo di sigillatura delle porosità tramite idratazione dello strato superficiale. Il fissaggio si esegue per immersione in acqua bollente o con vapori, a temperatura di 150 °C.

### 3.6. *Coatings sol-gel* applicati all'alluminio.

I trattamenti più efficaci per la prevenzione della corrosione sulle superfici metalliche sono a base di cromati. I composti che contengono cromo esavalente sono solitamente utilizzati come inibitori di corrosione, dato il loro carattere ossidante. L'applicazione di questi films può essere seguita dalla lisciviazione di ioni  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ , dovuta all'esposizione a soluzioni acquose, alla formazione di difetti superficiali o a degrado causato da processi meccanici. Queste conseguenze rendono l'utilizzo particolarmente sconveniente. Il contatto con la pelle, l'inalazione o l'ingestione causano l'infiltrazione di tracce di cromo all'interno dell'organismo umano. Le specie chimiche contenenti cromo esavalente sono responsabili del danneggiamento del DNA e dell'insorgere di neoplasie. Per queste motivazioni si assiste ad una graduale eliminazione dell'uso di queste sostanze come sistemi protettivi.

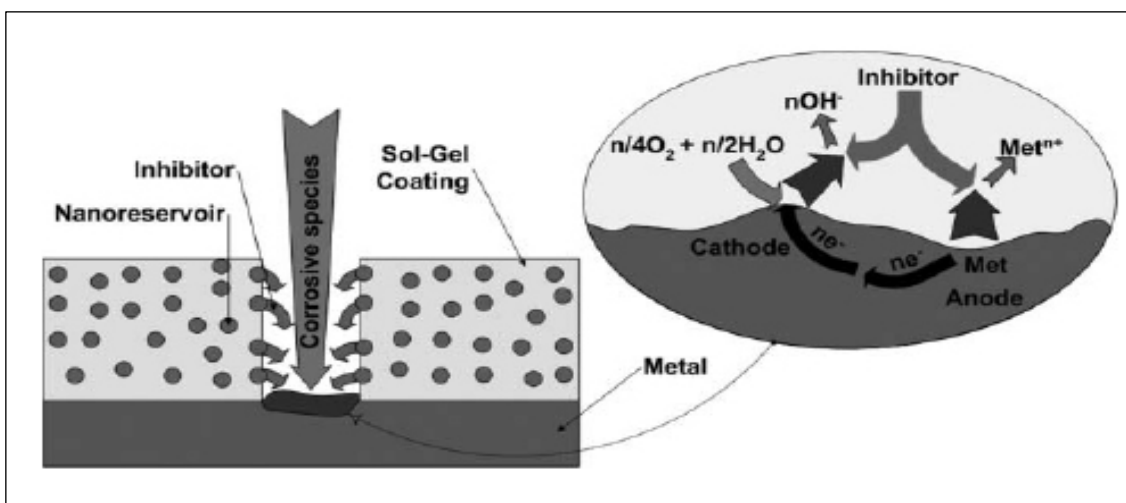
Potenziati sostituti dei trattamenti a base di cromo sono i film sottili derivati mediante processo *sol-gel*. Queste tecniche offrono varie alternative per preparare ricoprimenti con ben determinate caratteristiche. La via *sol-gel* è basata sull'utilizzo di alcossidi di silicio, zirconio, titanio, alluminio, che mediante reazioni d'idrolisi e condensazione riesce a produrre dei ricoprimenti inorganici inerti verso i fenomeni corrosivi. I *coatings* inorganici mostrano una buona adesione con il substrato metallico, dovuta alla formazione di legami forti di tipo covalente  $\text{X}-\text{O}-\text{Met}$  ( $\text{X}=\text{Si}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Ti}$ , etc.). I film però, non sono in grado di creare una barriera protettiva adeguata, a causa dell'elevata porosità o degli eventuali difetti che possono originarsi al termine della fase di asciugatura. Inoltre si assiste alla formazione di imperfezioni create dalla differenza tra i coefficienti di espansione termica tra il substrato e il *coating*. L'asciugatura può essere realizzata seguendo due metodiche. La prima via prevede un trattamento ad alta



**Figura 3.3** Formazione del legame tra substrato metallico e film prodotto con tecnica *sol-gel*.



temperatura ( $< 500^{\circ}\text{C}$ ). Il riscaldamento ad alta temperatura favorisce l'evaporazione del solvente, l'eliminazione di eventuali componenti organici e la densificazione del prodotto. Il raggiungimento di queste temperature origina un ricoprimento con una cattiva resistenza alla corrosione. Ad alte temperature gli stress che si generano nel *network* portano alla rottura del film. Per evitare la formazione di questi difetti, si opera a basse temperature aggiungendo un componente organico al sistema *sol-gel*, in modo



**Figura 3.4** Rappresentazione schematica del meccanismo di *self-repairing*.

da aumentare la flessibilità e la compattezza della pellicola [Metroke *et al.* 2001]. Operando così si combinano le peculiarità dei polimeri organici con quelle dei composti inorganici amorfi. I precursori inorganici contribuiscono ad incrementare la resistenza alla graffiatura, la conservazione e l'adesione al substrato, mentre la parte organica conferisce maggiore flessibilità e resistenza al film.

Inserendo nel *coating* particolari inibitori di corrosione, si riesce a creare un “*self-repairing film*” in grado di auto ripararsi nel caso si creassero dei difetti superficiali. L'incorporazione di composti organici e inorganici aumenta il carattere protettivo del ricoprimento. Esempi di inibitori inorganici sono i fosfati, i vanadati, i borati e i derivati dei sali di cerio [Dabala *et al.* T2004; Pepe *et al.* 2004].

La sintesi di sistemi intelligenti capaci di ripararsi autonomamente appare come una buona alternativa adatta alla sostituzione dei tradizionali metodi a base di cromo [Zheludkevich *et al.* 2005].



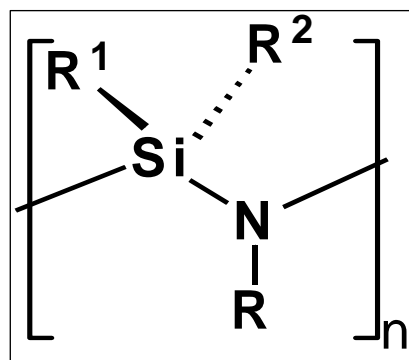
## 4. I polisilazani.

### 4.1. Introduzione.

L'aspetto principale dei polisilazani è uno scheletro costituito interamente dall'alternanza di atomi di silicio e azoto, privo di atomi o catene di carbonio. Sfortunatamente non sono presenti dati dettagliati sulle strutture di questi composti. Il legame silicio-azoto presenta una lunghezza tipica di 170-175 Å. L'angolo di legame Si-N-Si è fortemente dipendente dalla natura dei sostituenti del silicio e dell'azoto. L'aumento dell'impedimento sterico del sostituito dell'azoto R (figura 4.1) causa una diminuzione dell'angolo di legame Si-N-Si, mentre un incremento del volume dei sostituenti del silicio, R<sup>1</sup> R<sup>2</sup>, produce un allargamento.

I polisilazani possono essere descritti come derivati dei polisilossani gli atomi di ossigeno vengono rimpiazzati dal gruppo funzionale NR.

Nonostante le similitudini i polisilazani non hanno mai avuto, dal punto di vista industriale, lo stesso grado di importanza. La ragione principale risiede nella natura polare del legame Si-N e dalla basicità dell'azoto, che rendono i polisilazani instabili verso reazioni di idrolisi portate dall'acqua o da solventi protici come alcool o acidi. Entrambe le reazioni di idrolisi e alcolisi portano alla scissione del legame Si-N e alla formazione di un legame Si-O, termodinamicamente favorito. In base ai sostituenti legati all'atomo di azoto si possono ottenere ammoniaca o ammine organiche. Come conseguenza di ciò, la sintesi e la manipolazione dei polisilazani devono essere eseguite in atmosfera inerte di N<sub>2</sub> o Ar. Nonostante questi aspetti negativi, il potenziale utilizzo dei polisilazani come precursori per materiali ceramici riflette la crescita esponenziale dello sviluppo di questi composti. Alcuni esempi di polisilazani commercialmente importanti sono: PHMS (*polyhydridomethylsilazane*) [Isoda *et al.* 1992], PHPS (*perhydropolisilazane*), PVS (*polyvinylsilazane*) [Datasheet Kioncorp.com].



**Figura 4.1** Unità monomericale dei polisilazani.

## 4.2. Sviluppo storico dei silazani.

Lo sviluppo della chimica dei polisilazani passa attraverso tre stadi. Inizialmente il lavoro di Stock e Somieski nel 1921 [Stock *et al.* 1921; Brewer *et al.* 1948], era finalizzato semplicemente alla sintesi e alla classificazione delle proprietà generali di questa classe di composti. In seguito, i successi commerciali dei polisilossani nella produzione dei siliconi tra gli anni 50-60 suggerirono l'approfondimento delle reazioni di sintesi dei polisilazani come potenziali alternative. Gli studi però non diedero il risultato sperato. Attualmente, l'interesse verso questi polimeri è derivato dalla loro applicazione come precursori per l'ottenimento di ceramiche a base di nitruro di silicio [Zeldin *et al.* 1988].

## 4.3. Metodi di sintesi dei polisilazani.

Le vie sintetiche per l'ottenimento dei polisilazani sono diverse. L'applicazione di uno particolare metodo di sintesi è dettata principalmente dalla struttura e dalla composizione chimica del prodotto che si desidera ottenere. In generale si possono distinguere tre differenti approcci:

1. Reazioni che procedono con formazione di sottoprodotti solidi;
2. Reazioni che procedono con formazione di sottoprodotti volatili;
3. Reazioni che procedono senza formazione di sottoprodotti;

Le sintesi che si sviluppano producendo prodotti secondari di tipo solido sono, ad esempio, reazioni di amminolisi e ammonolisi. Questa classe di reazioni è caratterizzata dalla sostituzione di un alogenuro  $X^-$  legato al silicio con un gruppo amminico  $NR_2^-$ .

Processi di *dehydrocoupling* di silani e ammoniaca o ammine, sono il principale esempio di via sintetica per ottenere polisilazani da composti oligomerici. Sfruttando questa via è permesso il raggiungimento del polisilazano senza la formazione di sottoprodotti solidi. Questa peculiarità è un importante vantaggio in quanto non è necessario procedere a operazioni di filtrazione per eliminare eventuali prodotti solidi secondari.

### 4.3.1. Polimerizzazione via ammonolisi e amminolisi.

Le reazioni di ammonolisi e amminolisi dei dialogenosilani costituiscono un metodo originale per la sintesi di oligo- e poli-silazani. La scelta di questo approccio è giustificato dall'analogia con le reazioni di idrolisi per la sintesi dei polisilossani. La reazione di ammonolisi viene rappresentata in figura 4.2.

Il processo dipende, in maniera significativa, dalle condizioni della reazione. Sono possibili due vie che portano agli stessi prodotti finali. Utilizzando un eccesso di ammoniaca e introducendolo sotto forma liquida, si assiste alla sostituzione di tutti gli atomi di cloro con gruppi  $\text{NH}_2$ . Una successiva reazione di transaminazione dei gruppi  $\text{Si-NH}_2$  consente di collegare gli atomi di silicio mediante unità  $\text{NH}$ .

Effettuando la sintesi con un eccesso di clorosilano, che prevede l'introduzione dell'ammoniaca in forma gassosa, si assiste inizialmente alla formazione di una sililammina che combinandosi al clorosilano in soluzione, evolve verso il polisilazano. In questo caso viene eliminato  $\text{HCl}$  in forma gassosa e  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , che precipita [Weinmann 2007].

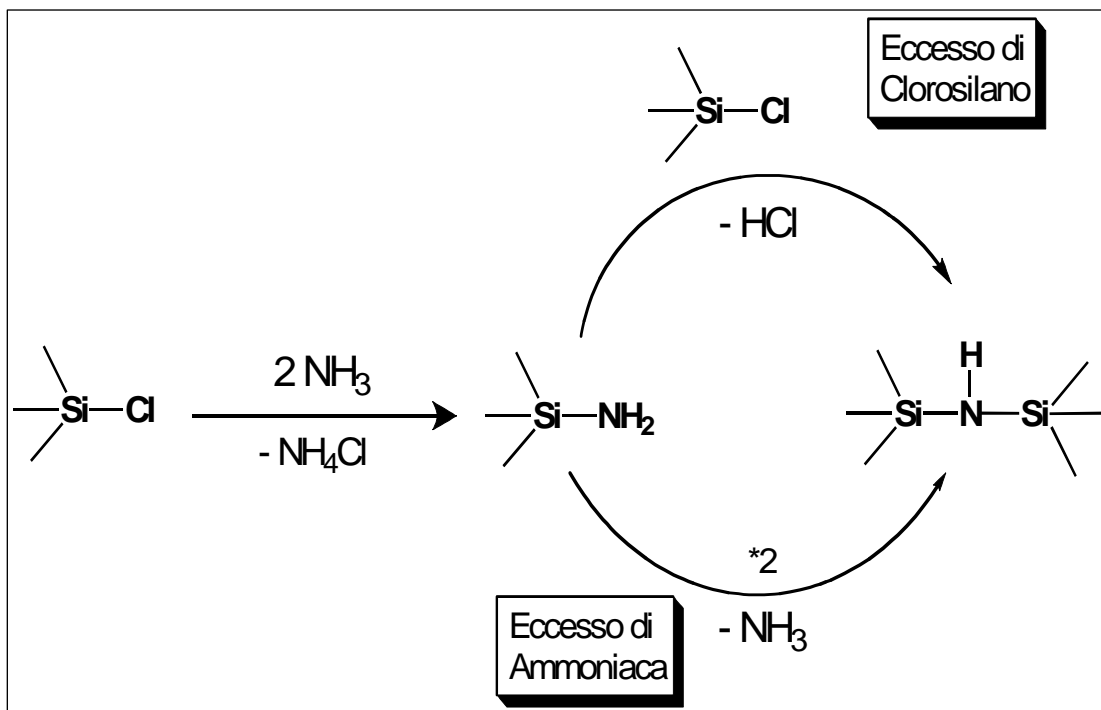


Figura 4.2 Reazione di ammolisi del clorosilano.

### 4.3.2. Reazione di *decoupling*.

La reazione di *cross-decoupling* di ammoniaca o ammine e derivati silanici assume notevole importanza nella sintesi dei polisilazani, a causa dell'assenza di sottoprodotti solidi. Un particolare svantaggio dei metodi precedentemente descritti è la formazione di sali insolubili, difficili da separare, soprattutto se si necessita di un composto altamente puro. La filtrazione inoltre richiede una non trascurabile quantità di tempo e in molti casi presenta notevoli difficoltà. Per esempio, se il prodotto ha un elevato grado di polimerizzazione, la sua solubilità diminuisce e le operazioni di separazione del sale dal sistema diventano particolarmente ostiche. Inoltre con l'amminolisi è possibile l'ottenimento di prodotti oligomerici o ciclici a basso peso molecolare che esibiscono una limitata applicabilità. Le reazioni di *cross-decoupling*, figura 4.3, sembrano le più adatte per evitare questi inconvenienti. Con queste reazioni è realizzabile un controllo selettivo e un elevato grado di purezza dei prodotti, altrimenti non possibile con i metodi tradizionali.

La reazione di *cross-decoupling* di ammoniaca e derivati silanici procede con l'eliminazione di una molecola di idrogeno come unico sottoprodotto. Il sistema necessita di un catalizzatore o di un'attivazione termica. Il ruolo del catalizzatore può essere svolto da una base forte, da un metallo di transizione o da un suo complesso.

Le reazioni di *decoupling* possono essere sfruttate oltre che per la sintesi dei polisilazani, anche per assemblare oligo-silazani per ottenere polimeri ad alto peso molecolare e alto grado di ramificazione. La trasformazione di oligomeri lineari come  $(\text{SiHMe-NH})_n$ , è un esempio esaustivo di *decoupling* catalizzato. I catalizzatori impiegati, a base di idruro di potassio o derivati da metalli di transizione, favoriscono la formazione di legami tra i singoli oligomeri generando così prodotti altamente ramificati [Weinmann 2007].

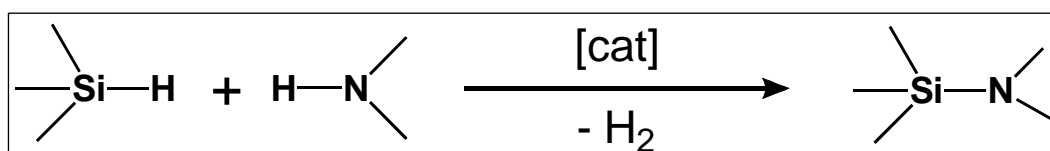


Figura 4.3 Reazione di *Cross-Decoupling* catalizzata.

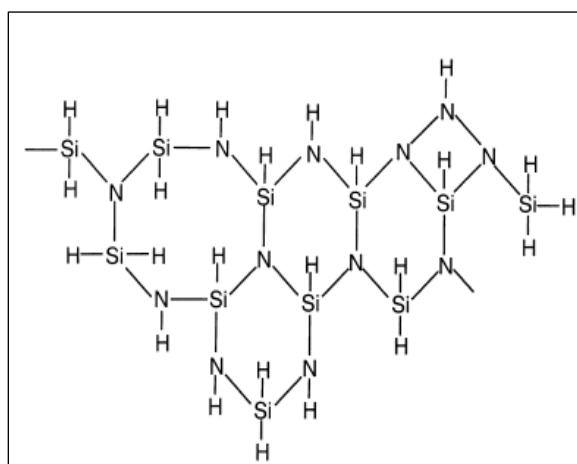
## 5. Il peridropolisilazano.

### 5.1. Descrizione generale.

Il polimero su cui si è voluto focalizzare la ricerca, è il peridropolisilazano che rientra nella grande categoria dei polisilazani. Questo polimero può essere descritto, in via del tutto teorica, con una formula di struttura in cui gli atomi di silicio sono collegati a ponte tramite un gruppo NH. In figura 5.1 è rappresentata la struttura del monomero che sta alla base dell'oligomero silazano.

Le prime informazioni sulla sintesi del peridropolisilazano, si trovano in alcuni articoli dei primi anni venti, in cui Stock e Somieski [Stock *et al.* 1921], studiano la reazione del diclorosilano  $[\text{SiH}_2\text{Cl}_2]$  con ammoniaca  $[\text{NH}_3]$ , in soluzione organica. Questa sintesi portava ad ottenere, dopo la filtrazione del precipitato  $[\text{NH}_4\text{Cl}]$  e la distillazione del solvente in atmosfera controllata, un olio viscoso e molto instabile a temperatura ambiente. Dopo un periodo di 24 ore, il prodotto evolveva in un composto amorfo con caratteristiche simili al vetro. Misure crioscopiche del peso molecolare mostrarono come il prodotto si presentasse in forma oligomerica con peso molecolare  $\approx 350$  D. Studi successivi effettuati nei primi anni ottanta, dimostrarono come la reazione avvenisse con più facilità scegliendo un solvente polare quale diclorometano o dietil-etero [Seyferth *et al.* 1983]. Inoltre il peridropolisilazano rimaneva nella sua forma stabile se mantenuto in atmosfera inerte ( $\text{N}_2$ ) e a basse temperature ( $-30$  °C). Il polimero incrementava la sua viscosità e raggiungeva uno stato di solido amorfo se tenuto in condizioni ambientali.

Nei primi anni novanta la sintesi viene modificata utilizzando la piridina [Funayama *et al.* 1994]. Il composto aromatico azotato è inserito per creare un addotto con il diclorosilano e successivamente per solubilizzare il silazano. La reazione prevede inizialmente la formazione di un addotto diclorosilano-piridina, che rimane in



**Figura 5.1.** Struttura dell'unità polimerica [Funayama *et al.* 1994].

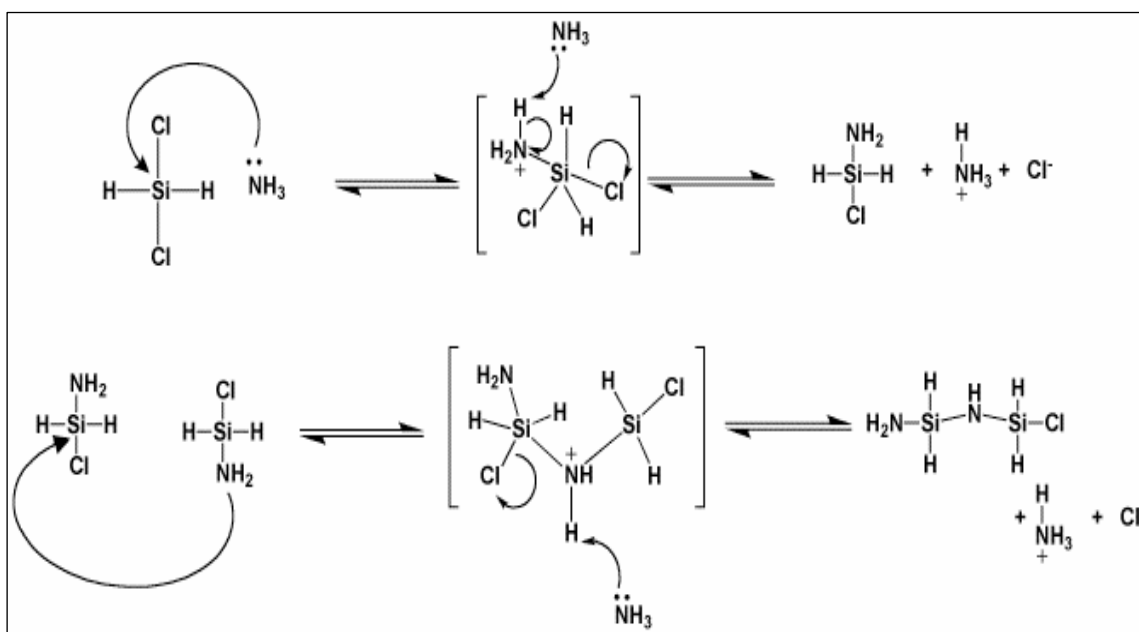
sospensione, in seguito viene fatta gorgogliare nella soluzione ammoniacca allo stato gassoso. Si forma così il peridropolisilazano, solubile in piridina e un precipitato, il cloruro d'ammonio. L'oligomero prodotto seguendo questo approccio presenta un peso molecolare più elevato rispetto alle precedenti vie sintetiche. Se la semplice ammonolisi permetteva di raggiungere pesi molecolari non superiori a 350-400 D, utilizzando la piridina si arriva a  $\approx 1300$  D.

Il peridropolisilazano è descritto con una composizione "ideale" che può essere schematizzata con la formula  $[\text{SiH}_2\text{NH}]_n$ . Le deviazioni dall'idealità sono dovute a processi di *cross-linking* che possono instaurarsi tra gli atomi che costituiscono il polimero.

## 5.2. Sintesi del peridropolisilazano.

La reazione di sintesi del peridropolisilazano, può essere schematizzata con un meccanismo proposto in figura 5.2. Il diclorosilano con due molecole di piridina forma un addotto stabile che rimane in sospensione. La piridina si serve della coppia elettronica dell'azoto per interagire con il silano e formare un addotto  $\text{H}_2\text{SiCl}_2 \cdot 2\text{py}$ . L'ammoniaca in soluzione, esibisce il suo carattere nucleofilo attaccando l'atomo di silicio del diclorosilano. La reazione di sostituzione nucleofila prevede l'eliminazione di un atomo di cloro sostituito da un atomo di azoto dell'ammoniaca, che acquista una carica positiva. Consecutivamente una seconda molecola di ammoniaca sequestra un protone acido dell'ammoniaca coordinata all'atomo di silicio, via reazione acido-base. Si forma uno ione ammonio che si lega al cloruro formando il sale, cloruro d'ammonio, insolubile in solvente organico. Il sistema evolve seguendo un processo a catena fino all'ottenimento di un polimero di struttura variabile. Il prodotto della reazione di ammonolisi, solubile in piridina, può essere isolato con buona resa mediante filtrazione del precipitato e conseguente distillazione del solvente in atmosfera inerte.





**Figura 5.2** Meccanismo di sintesi del peridropolisilazano.

### 5.3. Studio sulla conversione del peridropolisilazano a $\text{SiO}_2$ .

Recentemente, il peridropolisilazano (PHPS) ha attratto molta attenzione come precursore per l'ottenimento di film sottili di silice. I primi studi sono stati eseguiti su singoli cristalli di silicio: il polimero veniva depositato e scaldato ad alte temperature,  $450^\circ\text{C}$ , ottenendo in questo modo un prodotto con caratteristiche simili alla silice vetrosa [Matsuo *et al.* 1995]. Operando con il silazano si raggiungevano risultati comparabili a quelli conseguiti con gli alcossido-derivati. L'indagine è stata quindi approfondita nella ricerca di promoters che fossero in grado di idrolizzare i legami del precursore mantenendo temperature ancora più basse.

La chiave di tutto il processo stava nel trattare il film sottile con vapori di varia natura, così da modificarne la cinetica di conversione. In particolare, l'indagine di T. Kubo, E. Tadaoka e H. Kozuka [Kubo *et al.* 2004], è indirizzata allo studio dell'effetto del pH dei vapori di varie soluzioni sul grado di conversione.

Il trattamento prevede la deposizione del polimero su cristalli di silicio, Si(100), e l'esposizione a vapori generati da soluzioni di vario tipo. Per promuovere la trasformazione sono state scelte soluzioni acide e basiche:  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ .

La conversione è resa più celere sia con vapori basici sia con vapori acidi, anche se nel primo caso l'effetto è maggiore. I vapori creati dalle soluzioni basiche sfruttano i gruppi OH<sup>-</sup> per condurre un attacco nucleofilo sull'atomo di silicio, mentre nel caso delle soluzioni acide si ipotizza che gruppi H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> provochino un attacco elettrofilo sull'atomo di azoto. I risultati che si ottengono però sono discordanti dato che soluzioni contraddistinte da pH simili non permettono gli stessi esiti. Soluzioni di NH<sub>3</sub>, accelerano notevolmente la conversione, a differenza di altre soluzioni basiche, NaOH, che non modificavano sensibilmente il processo. Dalle indagini di T. Kubo, E. Tadaoka e H. Kozuka si evince che il ruolo principale nella conversione è assunto dal pH dei vapori e non dal pH della soluzione. Inoltre, il pH dei vapori non dipende solamente dal pH della soluzione ma anche dalla pressione di vapore della stessa. Si nota infatti che miscele con lo stesso pH producono vapori con pH diverso. Esemplicando, l'ammoniaca acquosa produce dei vapori altamente basici (≈ 10), mentre altre soluzioni come NaOH (≈7) o C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub> (≈9). L'ammoniaca può essere definita quindi il miglior candidato per favorire il processo di conversione del PHPS a silice.

#### **5.4. Il prodotto utilizzato.**

Il precursore utilizzato è un composto prodotto dalla multinazionale Clariant, con il nome di NL120A-20. La soluzione impiegata contiene peridropolisilazano, in concentrazione 20% in peso, in dietil-etero. Nel precursore utilizzato è stato introdotto, dalla casa produttrice, un catalizzatore a base di palladio per promuovere il processo di polimerizzazione.

#### **5.5. La conversione del peridropolisilazano a SiO<sub>2</sub>.**

La reazione che sta alla base di questo lavoro di tesi è la conversione del peridropolisilazano in silice amorfa, a temperatura ambiente. Come si osserva dalla struttura del polimero, devono essere idrolizzati due tipi di legame, tra silicio e idrogeno e tra silicio e azoto. Nello schema di reazione riportato in figura 5.3, è ipotizzato il meccanismo di reazione del legame silicio-azoto, mentre in figura 5.4, quello del legame silicio-idrogeno.

Lo stadio iniziale dell'idrolisi del legame Si-N prevede un attacco nucleofilo sull'atomo di Si da parte di uno ione  $\text{OH}^-$ , presente come catalizzatore. Si formano, in questo modo, un gruppo  $-\text{OH}$ , e un gruppo  $-\text{NH}^-$ , legati a due diversi atomi di silicio. L'atomo di azoto evolve sequestrando un protone da una molecola di acqua, riformando la specie  $\text{OH}^-$ . Il processo si ripete ciclicamente fino alla completa idrolisi di tutti i legami silicio-azoto. Ora il polimero presenta gruppi ossidrili molto reattivi verso la

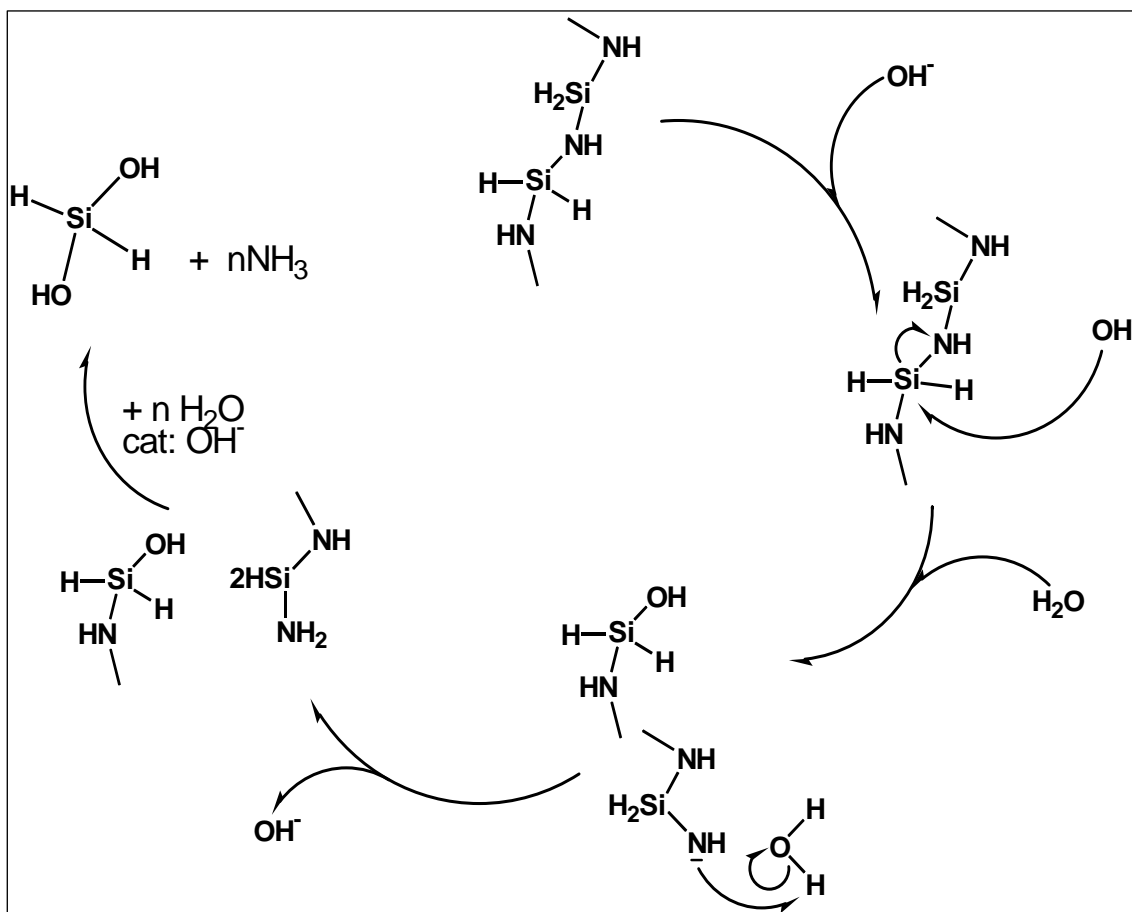
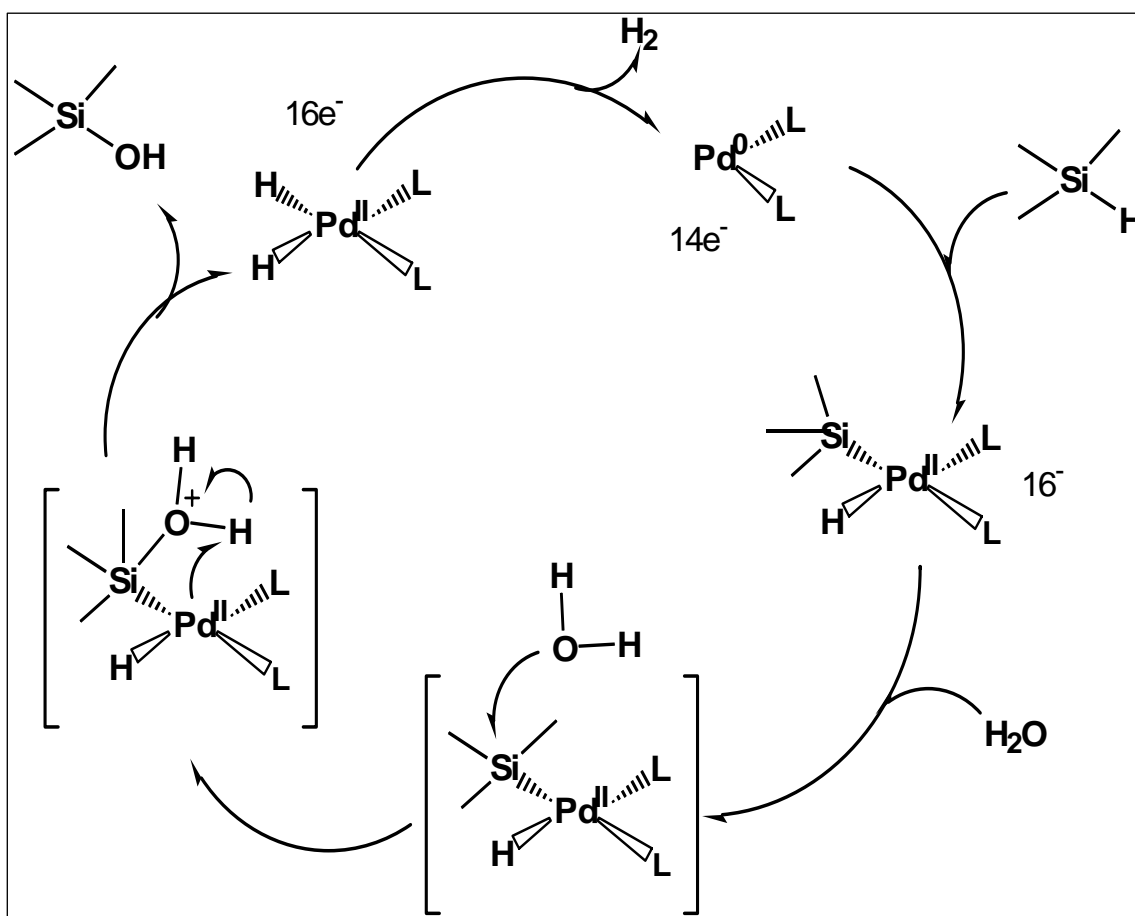


Figura 5.3 Meccanismo di idrolisi dei legami silicio-azoto.

reazione di polimerizzazione a  $\text{SiO}_2$ . Nel peridropolisilazano si osservano inoltre dei legami silicio-idrogeno, che devono essere anche in questo caso idrolizzati. Per favorire questa reazione è stato introdotto in soluzione un catalizzatore a base di palladio la cui composizione non è conosciuta. Si può ipotizzare però il suo funzionamento utilizzando un meccanismo di addizione ossidativa sul legame silicio-idrogeno, come raffigurato in figura 5.4.



**Figura 5.4** Meccanismo di idrolisi dei legami silicio-idrogeno.

Il palladio, presente inizialmente in stato di ossidazione zero, può ossidarsi coordinando, mediante interazioni  $\sigma$ , l'atomo di silicio e di idrogeno del polimero. Il catalizzatore scinde il legame silicio-idrogeno e contemporaneamente rende l'atomo di silicio incline a subire un attacco nucleofilo da parte di una molecola di acqua. L'atomo di silicio si allontana dalla sfera di coordinazione del palladio, lasciando il posto ad un atomo di idrogeno. Lo stadio conclusivo della reazione prevede la formazione del catalizzatore di partenza attraverso una reazione di eliminazione riduttiva. I legami silicio-idrogeno vengo idrolizzati a legami di tipo "silanolico", liberando una molecola di idrogeno.

Riassumendo, la conversione del polimero a silice, prevede la reazione del peridropolisilazano con acqua in presenza di due catalizzatori, il gruppo ossidrilico e il complesso a base di palladio. In figura 5.5, viene sintetizzata la reazione generale di conversione, in cui si ottengono come prodotti silice amorfa, ammoniaca e idrogeno.

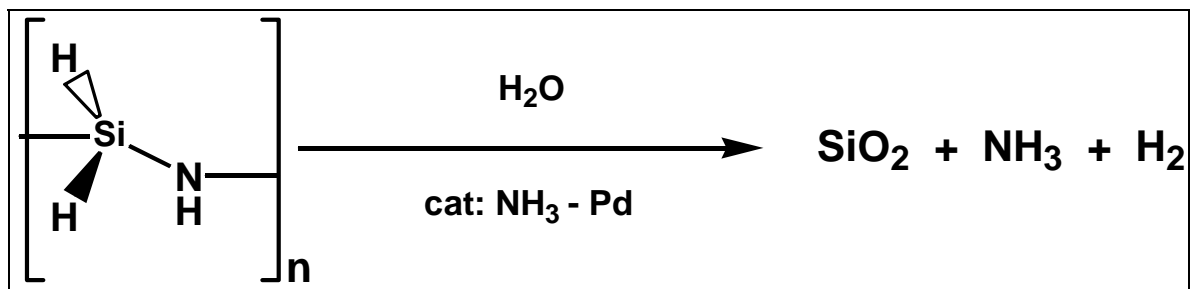


Figura 5.5 Reazione di conversione peridropolisilazano-silice.



## 6. Tecniche di indagine.

### 6.1. L'approccio multi-tecnica.

Nel lavoro di tesi sono state impiegate varie tecniche di indagine per la caratterizzazione dei campioni. Sfruttando le informazioni derivate dalle analisi si è cercato di ottenere una descrizione accurata dei campioni realizzati in laboratorio. Le varie tecniche di investigazione hanno fornito le caratteristiche morfologiche dei campioni e la loro composizione, sia superficiale che del bulk. Attraverso le analisi al microscopio è stato possibile esaminare la morfologia dei vari substrati impiegati, e le variazioni derivate dalla deposizione del film sottile. Servendosi delle tecniche XPS e SIMS, sono state raccolte informazioni riguardanti la composizione dei film depositati e dei vari substrati. Inoltre la creazione di precisi profili di profondità ha permesso di acquisire preziose indicazioni sulle interazioni che si sviluppano tra film sottile e substrato. Infine per lo studio della conversione del peridropolisilazano a  $\text{SiO}_2$ , è stata adoperata la tecnica IR che ha permesso di monitorare le modificazioni delle specie chimiche protagoniste del processo.

### 6.2. Microscopia Ottica.

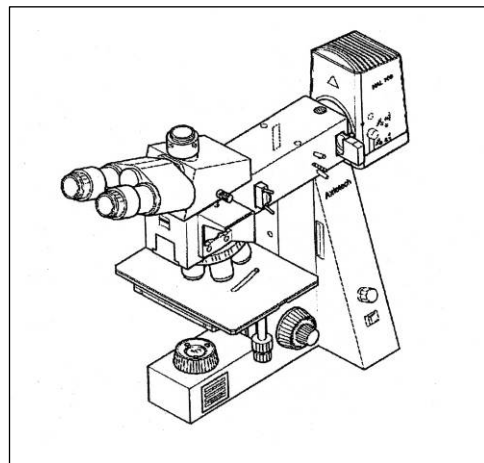
#### 6.2.1. Descrizione generale.

Il microscopio ottico viene utilizzato per effettuare le analisi iniziali sui campioni realizzati in laboratorio. La microscopia ottica permette l'indagine delle caratteristiche qualitative, quali morfologia, colore, difetti superficiali, dei substrati e dei film depositati.

Lo strumento utilizzato per le analisi è un

microscopio Zeiss Axiotech 100 operante in luce riflessa. E' possibile effettuare analisi con ingrandimenti variabili tra i 5x fino ai

100x, raggiungendo precisioni di alcuni  $\mu\text{m}$ . Il microscopio presenta quattro sistemi ottici differenti che permettono analisi a campo chiaro, campo scuro, luce polarizzata e



**Figura 6.1** Rappresentazione del microscopio Zeiss Axiotech 100.

contrasto d'interferenza differenziale. Queste differenti tecniche di indagine permettono lo studio delle diverse proprietà delle superfici. Mediante le tecniche a campo chiaro e a campo scuro è possibile l'ottenimento di informazioni generali riguardanti la superficie del campione, mentre le tecniche a luce polarizzata e contrasto di interferenza differenziale è possibile trarre indicazioni molto importanti riguardo alla morfologia superficiale.

Le immagini ottenute vengono successivamente registrate in formato digitale mediante una fotocamera Nikon Coolpix 5000.

### **6.2.2. Le tecniche di analisi.**

Lo strumento impiegato permette di eseguire analisi seguendo varie metodiche [Axiotech 2001].

- La tecnica a Campo Chiaro (H) permette di osservare il campione nella sua generalità. In questo caso il fascio luminoso incide perpendicolarmente la superficie dell'oggetto indagato.
- La tecnica a Campo Scuro (D) è sfruttata per osservare le irregolarità superficiali esibite dal campione. Il fascio luminoso, infatti, è rasente all'*host* dove è posizionato il campione.
- La tecnica a Luce Polarizzata (P) consente di discriminare le particolari strutture cristalline presenti sul campione. Il fascio luminoso è linearmente polarizzato mediante un polarizzatore e incide sulla superficie dell'oggetto. Il raggio viene riflesso in maniera diversa, in relazione alle strutture cristalline presenti sulla superficie.
- La tecnica a Contrasto Differenziale di Interferenza (DIC) è sfruttata per lo studio superficiale. Il percorso del fascio luminoso prevede la presenza di due polarizzatori, uno prima che il fascio incontri il campione, e uno dopo. In questo modo vengono esaltate le irregolarità superficiali.



### 6.3. X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS).

#### 6.3.1. Principi Fisici.

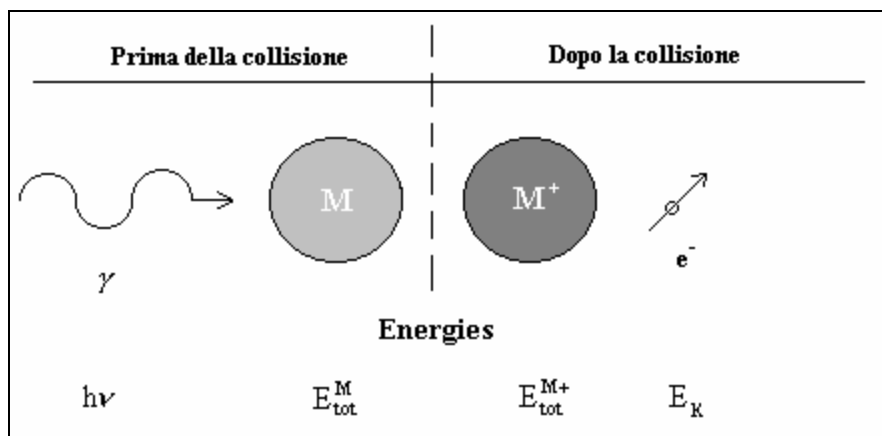
La spettroscopia di fotoelettroni è una tecnica di indagine basata sull'effetto fotoelettrico, osservato per la prima volta nel 1887 da H. Hertz e spiegato da A. Einstein nel 1905: l'interpretazione di Einstein fu allo stesso tempo semplice ed elegante, ma così rivoluzionaria da non essere accettata sino al 1916, quando gli studi di Millikan confermarono in ogni dettaglio le conclusioni teoriche di Einstein, che fu premiato per questo con il Nobel.

L'effetto fotoelettrico consiste nell'espulsione di elettroni da parte di materiali esposti a radiazione, con alcune caratteristiche sperimentali del tutto generali. Se la frequenza della radiazione incidente non supera un valore di soglia, caratteristico del materiale in esame, non vengono emessi elettroni, qualunque sia l'intensità della radiazione. È possibile, anche a bassa intensità, non appena la frequenza supera il valore di soglia, che gli elettroni vengano immediatamente espulsi. Infatti la loro energia cinetica varia linearmente con la frequenza della radiazione incidente, mentre è completamente indipendente dall'intensità.

Per la conservazione dell'energia, all'atto della ionizzazione del campione da parte dei fotoni, l'energia del fotone incidente deve eguagliare la somma dell'energia di legame elettrone-atomo ( $E_b$ , *binding energy*) e dell'energia cinetica dell'elettrone emesso ( $E_k$ ).

$$h\nu = E_b + E_k$$

Dalla relazione è chiaro che gli elettroni vengono emessi solo se  $h\nu \geq E_b$ . L'intero processo può essere spiegato considerando semplicemente un fotone ( $\gamma$ ) che collide con un generico atomo o molecola M: se l'elettrone ha energia sufficientemente alta un fotoelettrone viene emesso e l'atomo o molecola si presenta sotto forma di ione  $M^+$ .



Dato che l'energia totale deve essere conservata è possibile riformulare il bilancio energetico come:

$$h\nu + E_{tot}^M = E_{tot}^{M+} + E_k$$

dove  $E_{tot}^M$  è l'energia totale dell'atomo o molecola, e  $E_{tot}^{M+}$  l'energia dello ione.

La relazione può essere riformulata come:

$$h\nu = (E_{tot}^{M+} - E_{tot}^M) + E_k$$

dove

$$(E_{tot}^{M+} - E_{tot}^M) = E_b$$

L'energia di legame  $E_b$  è quindi la differenza tra l'energia totale della specie atomica o molecolare e l'energia totale della specie cationica. Quando le energie totali sono negative, la *binding energy* è una quantità positiva.

L'energia della radiazione incidente necessaria a ionizzare una specie chimica è sempre elevata; nel caso si desideri studiare le energie degli elettroni di valenza risulta necessario operare nella regione ultravioletta dello spettro, con lunghezze d'onda minori di 200 nm: l'impiego di queste radiazioni ha dato origine alla spettroscopia fotoelettronica ultravioletta UPS (*Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*). Se si studiano gli elettroni dei gusci più interni occorrono fotoni di energia ancora più elevata per espellerli, è richiesto l'utilizzo di radiazioni X.

L'energia dei fotoni incidenti nel caso dell'XPS è talmente elevata da espellere gli elettroni del nocciolo interno degli atomi. In prima approssimazione è possibile supporre che le energie di ionizzazione del nocciolo non siano sensibili ai legami interatomici, dato che gli elettroni interni sono legati troppo saldamente per risentire dei cambiamenti indotti dalla formazione dei legami.

Le energie di ionizzazione del nocciolo sono quindi peculiari del singolo atomo piuttosto che della molecola nel suo insieme: l'XPS fornisce righe caratteristiche degli elementi presenti nel campione analizzato e permette l'identificazione di tutti gli elementi della tavola periodica ad eccezione di idrogeno ed elio. Le informazioni che questo metodo fornisce sui solidi sono sostanzialmente limitate a strati superficiali con spessori di pochi piani atomici, da 20 a 50 Å, per questo la tecnica XPS viene definita "di superficie". Le applicazioni più importanti di queste tecniche sono costituite dall'analisi qualitativa delle superfici di solidi quali metalli, leghe, semiconduttori e catalizzatori eterogenei.

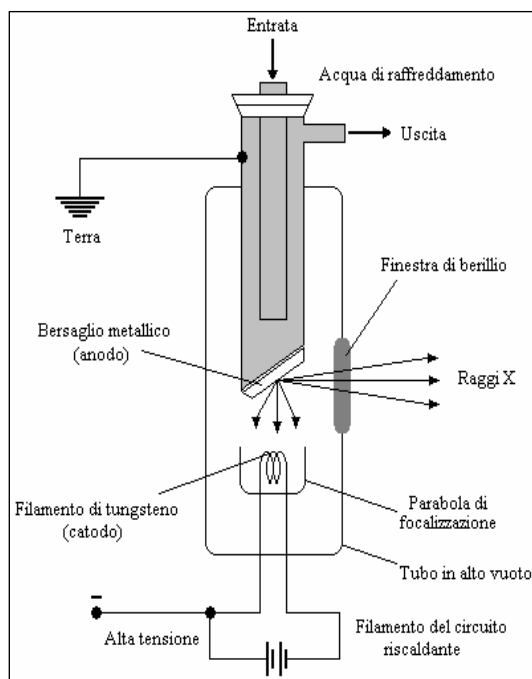
E' importante notare che il fascio incidente X può essere proiettato a diverse angolazioni: ad angoli radenti aumenterà così la sensibilità superficiale e saranno più intensi i picchi corrispondenti ad atomi abbondanti sulla superficie, mentre ad angoli più grandi aumenteranno i segnali corrispondenti agli atomi interni del materiale [Skoog *et al.* 2001].

### 6.3.2. L'apparato strumentale.

Per meglio comprendere i fenomeni coinvolti nella tecnica XPS, essa verrà descritta brevemente da un punto di vista strumentale.

La sorgente.

La sorgente più comune di raggi X è un tubo, mantenuto in condizioni di alto vuoto, in cui è montato un catodo a filamento di tungsteno e un anodo massiccio (figura 6.2). L'anodo è costituito da un pesante blocco di rame sulla cui superficie è incastrato un



**Figura 6.2** Rappresentazione schematica della sorgente di raggi X.

bersaglio metallico, Al o Mg nel caso dello strumento utilizzato per le analisi.

Gli elettroni emessi dal filamento vengono accelerati sul bersaglio metallico, causando ionizzazione e emissione radiativi. Il circuito riscaldante consente di controllare l'intensità della radiazione emessa mentre il potenziale di accelerazione ne determina l'energia. La produzione di raggi X per bombardamento elettronico è un processo poco efficiente; meno dell'1% dell'energia elettrica è convertita in energia radiante, mentre la restante viene dissipata in calore. Per questo motivo, l'anodo deve essere continuamente raffreddato mediante un circuito refrigerante ad acqua. L'emissione che si ottiene non è mono-cromatica, ma consiste in una serie di righe caratteristiche dell'anodo impiegato. Le righe di emissione comunemente utilizzate come fasci incidenti sono le righe  $K_{\alpha 1}$  e  $K_{\alpha 2}$ , corrispondenti rispettivamente ai decadimenti  $2p_{3/2} \rightarrow 1s$  e  $2p_{1/2} \rightarrow 1s$ .

I Filtri.

In molte applicazioni è conveniente utilizzare una radiazione monocromatica, con una lunghezza d'onda ben precisa. Facendo passare la radiazione attraverso filtri opportuni che assorbano in corrispondenza della banda, è possibile disporre di righe "pure", che facilitano le analisi.

I monocromatori per fasci X sono costituiti da una coppia di collimatori di fascio, che svolgono la stessa funzione delle fenditure in uno strumento ottico, e da un cristallo dispersivo montato su un goniometro, che consente variazioni precise dell'angolo  $\theta$  tra la faccia del cristallo stesso e il fascio collimato. Ad ogni posizione angolare del goniometro vengono diffratte solo alcune lunghezze d'onda  $\lambda, \lambda/2, \lambda/3, \dots, \lambda/n$

(dove  $n = d \cdot \sin \theta$  e  $d$  è lo spessore del cristallo), per cui è possibile selezionare le lunghezze d'onda desiderate semplicemente regolando l'inclinazione del goniometro.

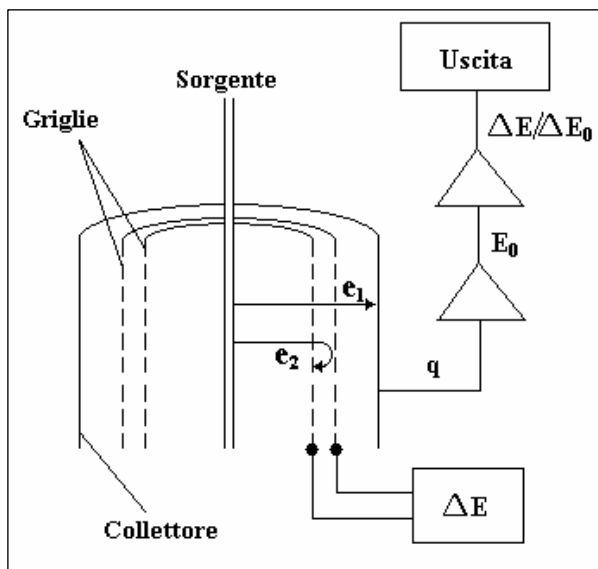


Figura 6.3 Rappresentazione schematica di un analizzatore di elettroni a campo radiante.

Analizzatori.

Esistono due tipi di analizzatori: a campo ritardante e a dispersione. In uno strumento a campo ritardante gli elettroni provenienti dal campione ( $e_1, e_2$ ) attraversano due griglie metalliche cilindriche e giungono a un collettore esterno, anch'esso cilindrico. Agli elettroni viene applicato un potenziale di ritardo  $\Delta E$  e, se questa differenza di potenziale è sufficientemente elevata, gli elettroni con energia  $e_2$  saranno ritardati con una diminuzione del segnale al collettore. Questo segnale  $q$  viene amplificato, differenziato e presentato da un registratore seguendo la scansione del potenziale di griglia. Questi strumenti sono semplici ed efficienti, ma non riescono ad arrivare ad alte risoluzioni. Analizzatori a risoluzione più elevata sono quelli a dispersione, in cui il fascio elettronico viene deflesso da un campo elettrostatico in modo tale che gli elettroni prendano una traiettoria curva. Il raggio di curvatura dipende dall'energia cinetica dell'elettrone e dall'intensità del campo; variando l'intensità possono così essere focalizzati sul rivelatore elettroni aventi differente energia cinetica.

La sorgente di raggi X, i filtri, i monocromatori e gli analizzatori sono sempre mantenuti a pressioni interne minori di  $10^{-8}$  torr, per evitare dispersione e attenuazione del fascio e la contaminazione del campione con sostanze reattive presenti nell'aria.

### **6.3.3. La misura XPS.**

La tecnica della spettroscopia elettronica misura l'energia cinetica degli elettroni emessi. Lo spettro si presenta quindi come un grafico del numero di elettroni emessi, in funzione dell'energia (eV) degli stessi elettroni.

Tutti gli spettri XPS hanno delle caratteristiche comuni. In primo luogo il segnale di fondo cresce notevolmente verso le alte energie di legame; infatti gli elettroni che subiscono urti anelastici prima di arrivare all'analizzatore, incrementando notevolmente il rumore di fondo. Questo aumento del rumore è connesso con lo spessore dello strato attraversato dagli elettroni che emergono dal campione; più sono vicini alla superficie, meno perturbata sarà la loro traiettoria.

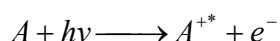
I picchi spostati verso le basse energie di legame corrispondono a elettroni di elevata energia cinetica che non ne hanno ceduta subendo urti anelastici. Le intensità dei picchi sono connesse invece con la sezione d'urto di fotoemissione poiché corrispondono ai conteggi di elettroni emessi ad una determinata energia. I segnali corrispondenti a livelli con momento angolare non nullo sono dei multipletti; ogni livello è caratterizzato da un numero quantico di momento angolare  $j=l\pm s$  e quindi i segnali risentono

dell'accoppiamento spin-orbita. La forza di questa interazione dipende in primo luogo dalla distanza dell'elettrone dal nucleo; più piccola è questa distanza, più grande è l'interazione spin-orbita. Inoltre la separazione spin-orbita tende ad aumentare proporzionalmente con l'energia di legame dell'elettrone.

Quando un picco viene esaminato in condizioni di elevata risoluzione di energia, si nota che la posizione del massimo dipende dall'intorno chimico dell'atomo responsabile del picco. Questo significa che la variazione del numero di elettroni di valenza e del tipo di legami influenza anche l'energia di legame degli elettroni interni. E' importante sottolineare che le energie di legame aumentano se lo stato di ossidazione diventa più positivo. Infatti nel caso in cui un elettrone di valenza viene allontanato, ad esempio nella formazione di un legame chimico, la carica effettiva sentita dagli elettroni interni risulta aumentata, con il conseguente incremento dell'energia di legame.

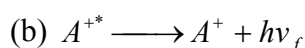
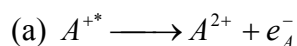
#### 6.3.4. L'effetto Auger.

In qualsiasi spettro XPS sono presenti dei picchi caratteristici di un elemento che non dipendono né dall'intorno chimico né dall'energia della radiazione incidente. Sono chiamati picchi *Auger* [Briant *et al.* 1988] e sono il prodotto di un'emissione dovuta a un processo a due stadi, il primo dei quali comporta la ionizzazione dell'elemento *A* in seguito a irraggiamento mediante radiazione X.



dove  $A^{+*}$  è uno ione elettronicamente eccitato ed  $e^{-}$  l'elettrone emesso.

Il rilassamento dello ione eccitato può avvenire ora in due modi distinti:



Nel caso (a) lo ione evolve emettendo un altro elettrone, chiamato elettrone *Auger*, e aumentando ulteriormente la propria carica; nel caso (b) invece il catione rilassa al suo stato fondamentale e il decadimento è di tipo radiativo. Viene emesso un fotone di energia  $hv_f$  che genera la fluorescenza X.

La posizione nello spettro dell'elettrone *Auger* è fissa perché la sua energia è indipendente dalla fonte di eccitazione che ha originariamente prodotto la vacanza elettronica nel guscio interno.

### **6.3.5. Lo strumento utilizzato.**

Le misure vengono realizzate con uno spettrometro PERKIN ELMER Φ5600ci equipaggiato con una sorgente di raggi X a doppio anodo Al/Mg e con una seconda sorgente monocromatica con singolo anodo di Al. Le acquisizioni vengono conseguite applicando uno *scan range* compreso tra 0 e 1350 eV per la sorgente Al e tra 0 e 1150 eV per la sorgente Mg. Per collezionare il segnale di *output* viene sfruttato un analizzatore di tipo CHA (*Concentric Hemispherical Analyser*). La zona di analisi comprende un'area circolare avente un raggio di 0,4 mm.

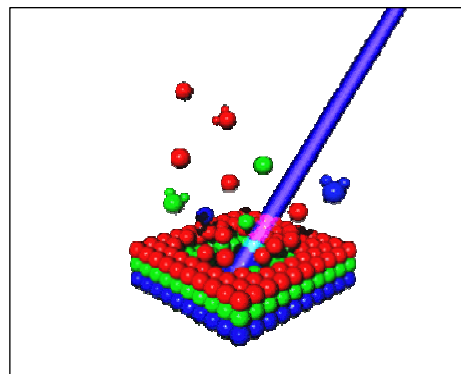
Le acquisizioni più approssimative (*survey mode*) sono compiute usando degli step di 1,0 eV mentre per le misure dettagliate (*multiplex mode*) tale valore è di 0,2 eV. Durante le analisi si sfrutta un neutralizzatore di carica per impedire lo spostamento dello spettro, e questo dispositivo viene calibrato assegnando al picco C1s il valore di *binding energy* pari a 284,8 eV.

I profili di profondità sono stati eseguiti con modalità discreta che prevede fasi di *sputtering* seguite da fasi di analisi. La superficie è stata erosa adoperando un cannone ionico che sfrutta ioni Ar<sup>+</sup> accelerati a 3,5 keV. L'area di erosione è di 2x2 mm<sup>2</sup> per evitare errori nelle misure causate dall'effetto cratere dovuto a *sputtering* differenziale.

## 6.4. Spettrometria di Massa di Ioni Secondari (SIMS).

### 6.4.1. Aspetti generali.

La tecnica SIMS (*Secondare Ions Mass Spectrometry*) è il metodo più diffusamente sviluppato tra le spettrometrie di massa, per l'analisi delle superfici. Essa consente la rivelazione di tutti gli elementi della tavola periodica all'interno di una matrice solida, con sensibilità superiori a quelle di qualsiasi altra tecnica di indagine di superfici. Le sue caratteristiche peculiari ne fanno uno strumento utilizzabile in molti ambiti di ricerca, dalla mineralogia alla biologia e insostituibile nello studio di materiali per la microelettronica. La tecnica SIMS è conveniente per la determinazione di elementi in tracce di materiali solidi.



**Figura 6.4** Raffigurazione schematica della tecnica SIMS.

L'analisi SIMS consiste nella determinazione, mediante spettrometria di massa, degli ioni secondari emessi dal campione analizzato in seguito al bombardamento della superficie mediante un fascio di ioni (Ioni primari). Gli ioni primari vengono accelerati, applicando una differenza di potenziale di alcune migliaia di Volt, e fatti incidere sulla superficie del campione. Il bombardamento con questo fascio di ioni genera un processo di collisioni a cascata che causa l'emissione di atomi, o aggregati di essi, dai primi strati atomici della superficie. Gli ioni, generati dal processo di erosione, vengono accelerati mediante l'azione di un capo elettrico ad alta intensità e le varie specie sono discriminate tramite uno spettrometro in base al loro rapporto massa/carica. Il fascio di ioni secondari viene rivelato determinandone l'intensità. In questo caso l'intensità è definita come il numero di ioni che raggiungono il rivelatore in un secondo. La conoscenza di questo valore permette di calcolare le concentrazioni degli elementi che compongono la superficie del campione.

Le specie utilizzate per generare il bombardamento ionico includono  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{O}^{2+}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{Ar}^+$ , e  $\text{Ga}^+$ , aventi energie comprese tra 1 e 30 keV. Gli ioni primari penetrano e si mischiano con gli atomi del campione raggiungendo profondità tra 1 e 10 nm. Il grado di erosione tipico del SIMS varia tra i 0,5 e i 5  $\text{nm s}^{-1}$ , e dipende dall'intensità del fascio primario e dal materiale analizzato [Benninghoven et al. 1987].



Il fascio primario interagisce con gli strati superficiali del materiale mediante un processo che può essere spiegato con un modello di collisioni a cascata. Gli ioni del fascio primario collidono con gli atomi superficiali cedendo la propria energia. Gli atomi colpiti, chiamati “*recoil atoms*”, collidono a loro volta con atomi adiacenti. Si assiste ad una serie di collisioni a catena, che portano parte degli atomi colpiti a risalire verso la superficie. Le particelle che compongono i *monolayers* più esterni possono muoversi all’interno della superficie fino a 10 nm, generando un miscela superficiale. Il processo appena descritto, chiamato “*knock-on*”, è schematizzato in figura 6.5.

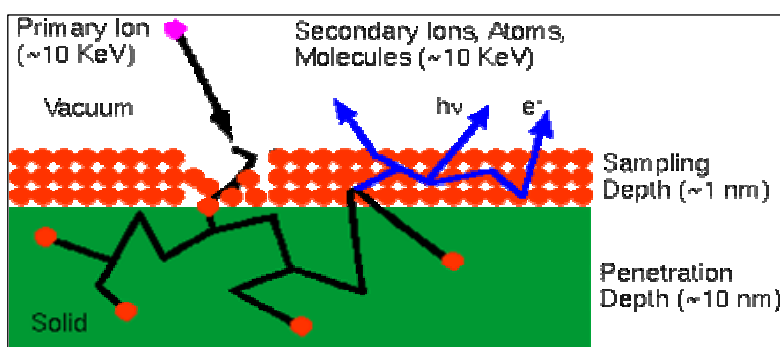


Figura 6.5 “*Knock-On*” process.

#### 6.4.2. L'apparato strumentale.

La sorgente ionica.

Lo strumento utilizzato permette di utilizzare tre tipi di fasci di ioni, a cesio, a ossigeno e ad argon. Il fascio primario  $\text{Cs}^+$  viene generato mediante un processo di desorbimento di una sorgente di  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ , mentre per O e Ar si utilizza un processo di desorbimento a plasma, *duoplasmatron*.

Lo spettrometro.

Esistono numerosi metodi per discriminare ioni con rapporto massa-carica differente. Lo strumento utilizzato per le misure possiede uno spettrometro a doppia focalizzazione, caratterizzato dalla combinazione di un settore elettrostatico ed elettromagnetico. Il fascio ionico secondario viene dapprima fatto passare attraverso un analizzatore elettrostatico, costituito da due lamine metalliche curve e lisce alle quali viene applicato un potenziale in corrente continua. In questo modo si circoscrive l'energia cinetica degli ioni che raggiungono il settore magnetico entro un intervallo ben

determinato. Gli ioni con energie cinetiche maggiori o minori di un determinato valore colpiscono le pareti della fenditura di uscita e vengono scaricati a massa.

L'analizzatore elettrostatico, definito con l'acronimo ESA, funge da selettore di velocità. Gli ioni che escono dalla fenditura dell'ESA possiedono lo stesso rapporto massa-carica, ma sono caratterizzati da una distribuzione direzionale leggermente divergente. L'analizzatore magnetico ha lo scopo di focalizzare il fascio di ioni sulla fenditura del collettore. Ad ogni valore di potenziale di accelerazione e dell'intensità del campo magnetico, solo ioni con un preciso valore massa-carica, risulteranno doppiamente focalizzati sul collettore di ioni.

### **6.4.3. Le analisi SIMS.**

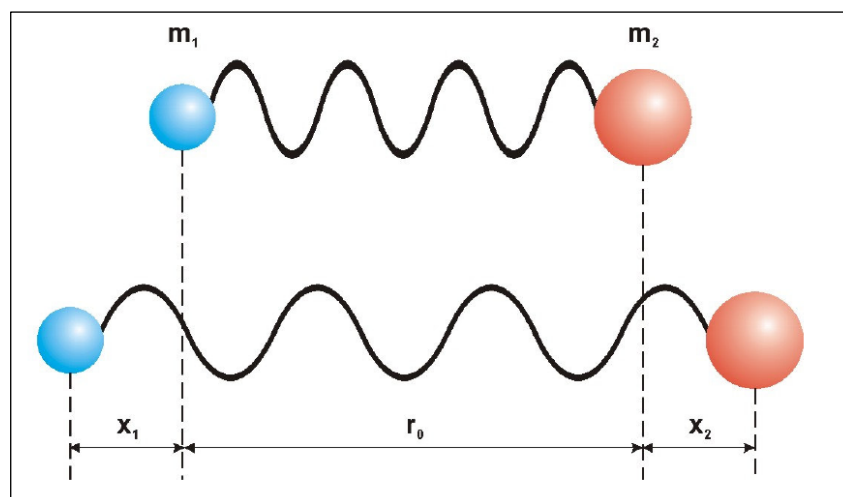
Le misure SIMS sono effettuate utilizzando lo strumento situato nella sede di Padova dell'Istituto Nazionale per la Fisica della Materia. Il campione viene bombardato con un fascio di ioni  $\text{Cs}^+$  con un'energia di 14,5 KeV, mentre il fascio secondario viene analizzato con un detector di ioni negativi. Per raggiungere le migliori condizioni sperimentali lo spettro SIMS viene collezionato utilizzando un'intensità molto bassa per il fascio primario (15nA), scelta per ridurre al minimo l'erosione del campione. Il fascio primario colpisce il campione in un'area di  $150 \times 150 \mu\text{m}^2$ , mentre il detector del fascio secondario analizza un'area di  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  per evitare l'effetto "cratere".

## **6.5. Spettroscopia di Assorbimento Infrarosso (IR).**

### **6.5.1. Principio fisico di funzionamento.**

La spettroscopia di assorbimento infrarosso indaga le interazioni che avvengono tra la materia e le onde elettromagnetiche comprese tra  $4000$  e  $400 \text{ cm}^{-1}$ . Questa parte della radiazione elettromagnetica non offre l'energia sufficiente per permettere transizioni elettroniche, e pertanto l'assorbimento infrarosso è limitato alle specie molecolari che esibiscono una lieve differenza di energia tra i diversi stati vibrorotazionali. Perché avvenga assorbimento la molecola deve subire una netta variazione del suo momento dipolare, quindi solo le vibrazioni che apportano questa modificazione vengono considerate.

Per spiegare i fenomeni vibrazionali ci si serve di modelli basati sul concetto di oscillatore armonico, descritto idealmente da due masse collegate da una molla (figura



**Figura 6.6** L'oscillatore armonico.

6.6). Le due masse  $m_1$  e  $m_2$  oscilleranno lungo l'asse  $x$  ad una certa frequenza dipendente dalla costante di elasticità della molla e dalle masse stesse.

Il legame chimico tra due atomi può essere considerato come un semplice oscillatore armonico in cui i due atomi sono rappresentati dalle masse e la molla è il legame. Gli atomi esibiranno masse diverse in base all'elemento mentre la tipologia del legame sarà caratterizzato da rigidità diverse. Ogni legame chimico avrà dunque una ben precisa frequenza di oscillazione.

La spettroscopia infrarossa si basa su un effetto che avviene quando la radiazione ha la stessa frequenza di quella vibrazionale degli oscillatori armonici che costituiscono la molecola. Si assiste quindi al trasferimento netto di energia manifestato in un cambiamento dell'ampiezza vibrazionale della molecola. L'intensità di assorbimento è influenzata dalla polarità del legame, tanto più un legame è polare, tanto maggiore sarà l'assorbimento registrato.

### 6.5.2. Classificazione delle vibrazioni molecolari.

Nelle molecole caratterizzate da almeno tre atomi, oltre alle vibrazioni dei singoli legami, devono essere considerati gli effetti che queste producono nei legami adiacenti. Le vibrazioni generate nel sistema triatomico possono essere distinte in:

- Vibrazioni di Stiramento (*Stretching*). Le vibrazioni di stiramento corrispondono alla variazione periodica della distanza di legame, e sono consentite anche nel caso di molecole biatomiche. Si differenziano stiramenti simmetrici o asimmetrici, nell'eventualità in cui gli atomi si avvicinino o si allontanino contemporaneamente.

- Vibrazione di Deformazione (*Bending*). Le vibrazioni di bending si suddividono in quattro tipi, a seconda che le vibrazioni abbiano luogo o meno, nel piano individuato dai tre atomi, in maniera simmetrica o asimmetrica. Si possono elencare:
  - *Scissoring* rappresenta la variazione dell'angolo di legame del sistema triatomico. Viene descritta come una deformazione simmetrica interna al piano;
  - *Rocking* corrisponde all'ondeggiamento degli atomi ed è definita come una deformazione asimmetrica interna al piano;
  - *Twisting* è il movimento di torsione della sistema triatomico ed è definita deformazione simmetrica esterna al piano;
  - *Wagging* classificata come deformazione asimmetrica esterna al piano, rappresenta l'ondeggiamento del sistema in direzione normale al suo piano.

### **6.5.3. La strumentazione e le analisi.**

Le analisi IR sono state effettuate utilizzando uno spettroscopio Nicolet Nexus FT-IR. Il *detector* infrarossi presente nello strumento utilizzato è un fotodiode DTGS KBr. Le misure sono eseguite mantenendo, nella camera di analisi, un flusso costante di aria secca. Si opera in questo modo per portare al minimo l'umidità atmosferica che assorbendo la radiazione infrarossa causerebbe un'alterazione nelle misurazioni.

Gli spettri IR sono collezionati esaminando un *range* di frequenze compreso tra 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ , con una risoluzione spettrale di 2  $\text{cm}^{-1}$  e sono elaborati con l'ausilio del software OMNIC 5.1.

## 7. Parte sperimentale.

### 7.1. Introduzione.

Il lavoro di tesi è mirato all'ottenimento di un film sottile su alluminio per la prevenzione dei fenomeni corrosivi, in particolare derivati dagli ioni cloruro. Il protagonista principale della parte sperimentale sarà lo studio del peridropolisilazano e del suo comportamento come precursore per la silice, SiO<sub>2</sub>.

Si possono distinguere due fasi nell'esperienza di laboratorio, una prima parte di sperimentazione su substrati semplici come *slides soda-lime*, e una seconda parte di applicazione su substrati di alluminio.

La preparazione dei campioni è stata eseguita impiegando una metodica comune. Una prima fase di preparazione prevede la scelta del substrato, la pulizia e un trattamento di idratazione superficiale. Successivamente avviene la deposizione del film sottile mediante tecnica *dip-coating* e il campione così ottenuto viene trattato con vapori di ammoniaca.

### 7.2. Il precursore.

Negli articoli di letteratura da dove si è attinto per lo sviluppo di questa tecnica innovativa, viene descritta l'esperienza con il prodotto NL110, ossia il polisilazano in soluzione eterea al 5%, della Clariant Japan. L'impossibilità di reperire questo composto, ha obbligato l'impiego di un prodotto diverso. L'alternativa è l'NL120A-2 che viene fornito dalla casa produttrice come un liquido marrone scuro lievemente denso, mantenuto in atmosfera inerte. Il peridropolisilazano in questo prodotto, è in concentrato al 20% p/p, in soluzione di etere di etilico.

Fin dall'apertura del contenitore, il peridropolisilazano è mantenuto in *dry-box*, in atmosfera di azoto. Nonostante questi accorgimenti il composto è evoluto fino al raggiungimento di uno stato di gel altamente viscoso. Questo comportamento è giustificato dai fenomeni di *cross-linking* che si instaurano tra il network polimerico. La soluzione di peridropolisilazano, come viene suggerito in letteratura [Seyferth *et al.* 1993], dovrebbe essere stoccata a temperature molto basse ( $\approx -30^\circ$ ) per sfavorire così reazioni parassite.

Le prime prove di deposizione sono state svolte impiegando la soluzione concentrata al 20%. Procedendo in questa maniera è impossibile ottenere un film omogeneo e di

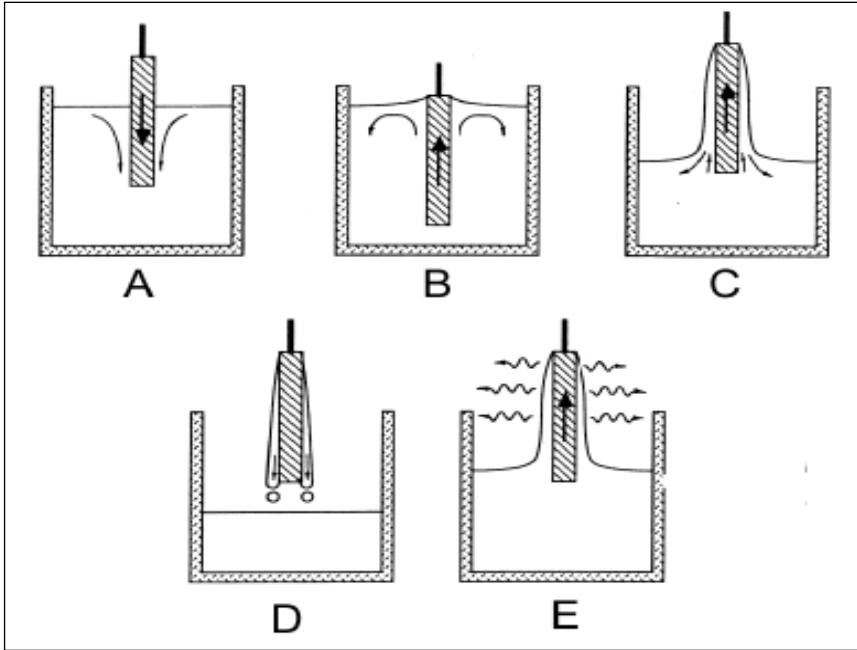
particolare interesse. La soluzione concentrata manifesta un'elevata reattività al contatto con l'aria, alterandosi e aumentando la propria viscosità. I film che si ottengono adoperando il precursore concentrato, sono molto spessi e presentano irregolarità marcate visibili ad occhio nudo. Inoltre durante la fase di asciugatura del campione si assiste ad un processo di esfoliazione dovuto al materiale in eccesso che si stacca dalla superficie del substrato.

Al fine di realizzare dei prodotti con qualità superiori, si è cercato di diluire la soluzione concentrata. Lo xilene è stato selezionato come il solvente più adatto allo scopo, scelta confermata anche da informazioni di letteratura [Kubo *et al.* 2004]. Le operazioni di diluizione sono state svolte all'interno del *dry-box* impiegando xilene anidro ( $H_2O$  inferiore allo 0.0050%), in modo tale da limitare il contatto con tracce d'acqua. Un'aliquota di peridropolisilazano concentrato (19.9 g) è stata prelevata e diluita in una bottiglia da 100 mL con 84,4 g di xilene anidro. Il sistema è stato posto sotto agitazione magnetica per cinque minuti e lasciato in seguito a riposo. Si nota che il precursore non si scioglie completamente ma rimangono in sospensione delle particelle di polimero, visibili ad occhio nudo, che conferiscono il tipico aspetto di una soluzione colloidale. Dopo un periodo di decantazione si generano due fasi, una superiore, limpida e di colore bruno chiaro, e una inferiore dal colore più scuro con evidenti particelle colloidali in sospensione.

La soluzione superiore viene utilizzata direttamente, mentre la soluzione inferiore deve essere elaborata. Per eliminare la parte colloidale dalla soluzione inferiore si sfrutta un bagno ad ultrasuoni. Tale procedimento, applicato per 5 ore, permette di conseguire una soluzione perfettamente limpida e più concentrata rispetto alla soluzione superiore.

Tutte le soluzioni diluite manifestano una buona stabilità all'aria, infatti anche dopo alcune settimane rimangono limpide e non si assiste alla formazione di aggregati colloidali. L'inerzia chimica può durare per un paio di mesi, se mantenute in frigorifero (+4/+6 °C), dopo di che si assiste all'evoluzione del composto ad uno stadio di solido gelatinoso.

Un problema che rimane evidente è l'impossibilità di avere una stima accurata del titolo delle varie soluzioni, dato che durante le operazioni di diluizione non è stato possibile ottenere una soluzione omogenea.



**Figura 7.1**  
Fasi della  
deposizione:

- A. Immersione;
- B. Iniziazione;
- C. Deposizione;
- D. Evaporazione;
- E. Drenaggio;

### 7.3. La tecnica di deposizione.

Per la deposizione del precursore è stata scelta la tecnica del *dip-coating* che consiste nell'immersione del substrato nella soluzione del precursore, a cui segue lo stadio di emersione a velocità ben definita. L'estrazione del substrato consente di trascinare il liquido lungo tutta la superficie del campione. La porzione di soluzione a contatto con la superficie tende a salire assieme al substrato mentre il liquido più esterno scende per gravità. Il punto di confine tra le due zone regola lo spessore del film che si andrà a depositare. Gli *steps* del processo sono riassunti in figura 7.1. E' inoltre possibile definire i fattori che condizionano l'altezza del *film*: resistenza viscosa del liquido verso il processo di emersione, forza di gravità, forza risultante della tensione superficiale nel menisco concavo, forza inerziale dello strato liquido di confine che raggiunge la regione di deposizione, gradiente della tensione superficiale. In letteratura sono presenti alcuni modelli (Landau/Levich, Strawbridge/James, Brinker/Ashley) [Brinker *et al.* 1990] che, considerando questi fattori, consentono di derivare con una buona approssimazione lo spessore del film depositato. Tuttavia, nel caso della soluzione usata, questi modelli matematici non possono essere sfruttati poiché i valori di viscosità restano incogniti.

Per sfruttare la tecnica ad immersione si è utilizzato un *dip-coater*. Lo strumento utilizzato consente la regolazione delle velocità di immersione ed emersione e inoltre, grazie ad un flusso di gas inerte (azoto), è possibile generare un ambiente controllato all'interno della camera di reazione.

#### 7.4. Il substrato.

La prima parte del lavoro di tesi prevede lo studio del peridropolisilazano depositato su vetri da microscopio *soda-lime*. La scelta è motivata dalla facilità con cui è possibile operare con questo tipo di supporti su cui depositare un composto, quale il PHPS, ancora poco studiato nel ruolo di precursore per film silicei.

Il vetro *soda-lime* presenta le caratteristiche chimico-fisiche del vetro comune, ossia una struttura di base formata da tetraedri  $\text{SiO}_4$  e ioni metallici, alcalini e alcalino-terrosi, come modificatori del reticolo vetroso. I substrati *soda-lime* adoperati per le prove sperimentali esibiscono una composizione tipica dei vetri con silicio, ossigeno e piccole quantità di magnesio, calcio e sodio, in concentrazioni che variano tra 1 e 2%.

I vetri da microscopio presentano una rugosità superficiale molto lieve e per tale motivo offrono un supporto adeguato per deposizioni mediante tecnica del *dip-coating*. Inoltre la loro trasparenza facilita le analisi di tipo qualitativo, come la presenza di difetti o le variazioni cromatiche del film.

I wafer di silicio sono una seconda tipologia di substrati adoperati durante la fase sperimentale. All'origine della scelta c'è la possibilità di realizzare analisi mediante spettroscopia infrarossa. I vetri *soda-lime*, infatti, non permettono questo tipo di misure dato che la loro composizione impedisce l'ottenimento di spettri utili. In particolare il legame  $\text{Si}-\text{O}$  apporta un contributo non trascurabile nell'assorbimento della radiazione che provoca una saturazione dello spettro IR.

Su questi particolari substrati la deposizione non è avvenuta mediante *dip-coating* bensì utilizzando un pennello comune. La tecnica per immersione consente di rivestire ambo le facce del campione, portando una saturazione dell'assorbimento durante le analisi spettroscopiche. Con il pennello invece si è in grado di ricoprire solo una faccia ottenendo delle misure più accurate.



Nella seconda parte del lavoro si è cercato di applicare tutte le conoscenze acquisite durante la sperimentazione sul vetro *soda-lime*, su substrati di alluminio. L'impiego di diverse tipologie di supporto è finalizzato al raggiungimento di una panoramica completa sul comportamento del peridropolisilazano come precursore per film di silice. I substrati selezionati sono stati delle pastiglie di alluminio con composizione e morfologia superficiale diversa e fogli di alluminio simili a quella usata comunemente in cucina. La composizione delle pastiglie è stata analizzata appoggiandosi ad una ditta esterna all'università, che ha fornito con precisione gli elementi presenti. Per le prove di deposizione sono quindi disponibili pastiglie di alluminio con purezza al 99.999% e al 99.2000% contenente uno svariato numero di impurezze, sottoforma di elementi in tracce. In figura 7.2 sono riportati i dati relativi all'analisi ai campioni meno puri [Vezzoli 2007].

I campioni di alluminio puro al 99.999% mostrato una marcata rugosità superficiale

<b>Si</b>	<b>Fe</b>	<b>Cu</b>	<b>Mn</b>	<b>Mg</b>
0,1527	0,3691	0,0045	0,0262	0,0101
<b>Sn</b>	<b>Ti</b>	<b>B</b>	<b>Be</b>	<b>Ca</b>
0,1289	0,0169	0,0133	0,0002	0,0057
<b>Zn</b>	<b>Ni</b>	<b>Cr</b>	<b>Pb</b>	<b>Al</b>
0,0043	0,0004	0,0003	0,0006	99,2000
<b>Cd</b>	<b>Na</b>	<b>V</b>	<b>Ga</b>	<b>Sb</b>
0,0007	0,0223	0,0098	0,0167	0,0023
<b>Totale</b>				
99,9851				

**Figura 7.2** Analisi quantitativa al quantometro delle pastiglie di Al 92.2000%. L'analisi quantitativa viene calcolata utilizzando dei campioni certificati usati come riferimento.

che rende difficoltosa sia la deposizione mediante *dip-coating* sia le indagini superficiali (SIMS). Si è cercato quindi di eliminare le irregolarità della superficie applicando una lappatura meccanica al tornio. Le deposizioni sono comunque state realizzate sia sui supporti lappati sia su quelli che non hanno subito tale processo.

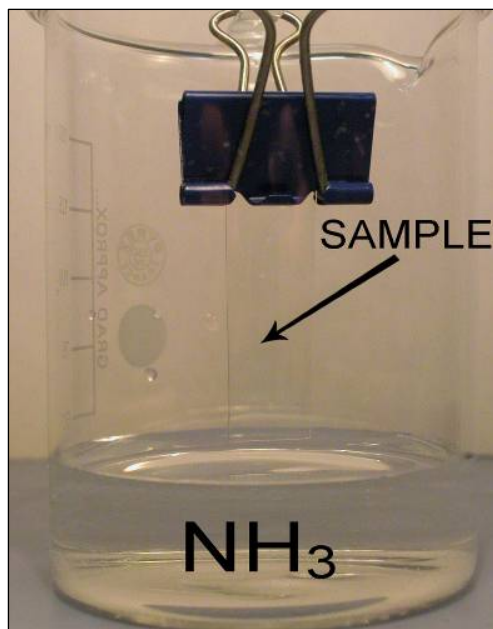
### 7.5. Preparazione dei campioni *soda-lime*.

La prima parte dell'esperienza sperimentale prevede la sintesi di film sottili di  $\text{SiO}_2$  su substrati *soda-lime*.

Una fase preliminare prevede la pulizia del substrato eseguita con una semplice spugna e del comune sapone per stoviglie. Di seguito sono previsti dei lavaggi effettuati con operazioni di immersione ed emersione del substrato su tre diverse soluzioni: sapone, acqua e isopropanolo. Tale procedimento è svolto allo scopo di eliminare eventuali impurità organiche residue e permettere una veloce asciugatura della superficie.

Tutti i campioni *soda-lime* sono realizzati mantenendo le velocità di immersione ed emersione costanti (2 cm/min), lasciando il campione intinto nella soluzione per 1 minuto.

Alla fase di deposizione segue il trattamento per favorire la conversione a silice. I campioni sono inseriti in un becker da 100 mL in cui è stata versata 20 mL di una soluzione di ammoniaca. Il becker viene chiuso con pellicola e vengono praticati dei fori per creare un lieve circolo d'aria. I vetrini non vengono immersi nella soluzione ma vengono sospesi su di essa, in modo tale che i vapori scaturiti vadano a reagire con il ricoprimento, come si osserva in figura 7.3. Durante lo stadio di conversione, il sistema è mantenuto a temperatura ambiente.



**Figura 7.3** Sistema di reazione per la conversione a  $\text{SiO}_2$ .

Per favorire ulteriormente il processo di conversione del peridropolisilazano, è stato testato, contemporaneamente al trattamento con i vapori ammoniacali, un blando riscaldamento ottenuto sfruttando una lampada a filamento di tungsteno. Servendosi di

questo accorgimento non si raggiungono mai temperature superiori ai 50 °C. Inoltre per garantire un completo irraggiamento del substrato, il sistema lampada-becker è stato ricoperto con fogli di alluminio.

#### **7.6. Preparazione dei campioni su wafer di Si.**

La preparazione dei campioni per le analisi di assorbimento infrarosso non è avvenuta mediante tecnica *dip-coating*. I substrati di silicio hanno subito un processo di pulizia con immersioni in sapone, acqua e alcool isopropilico, identico a quello adottato per i substrati *soda-lime*. Successivamente, la deposizione è avvenuta servendosi di un pennello comune da pittura, su una sola delle facce del wafer. Il deposito è stato esposto ai vapori di una soluzione di  $\text{NH}_3$  10 mol  $\text{L}^{-1}$  e analizzato mediante spettroscopia IR a diversi intervalli di tempo.

#### **7.7. Preparazione dei film su alluminio.**

Per la deposizione sui campioni di alluminio si sfrutta la tecnica del *dip-coating* mantenendo le stesse condizioni operative seguite per la preparazione dei substrati *soda-lime*. I tondini di metallo sono puliti usando i lavaggi convenzionali in sapone, acqua e alcol isopropilico. Le pastiglie vengono incollate ad una bacchetta di vetro servendosi di una colla siliconica. Questo collante permette una sicura adesione dell'alluminio sul supporto e parallelamente consente una facile rimozione della pastiglia dopo la deposizione. Le impostazioni del *dip-coater* rimangono invariate, ossia con velocità di immersione ed emersione di 2 cm/min e lasciando il substrato immerso per 1 minuto. Segue alla deposizione il trattamento in vapori di ammoniaca, sia a temperatura ambiente, sia con blando riscaldamento tramite lampada a filamento di tungsteno, come per i substrati *soda-lime*.



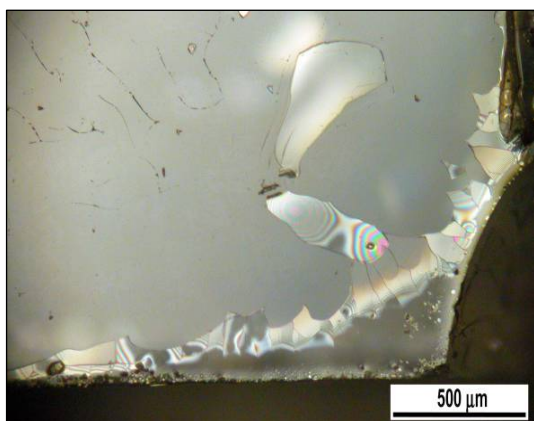
## 8. Analisi dei dati e Discussione.

### 8.1. I substrati *soda-lime*.

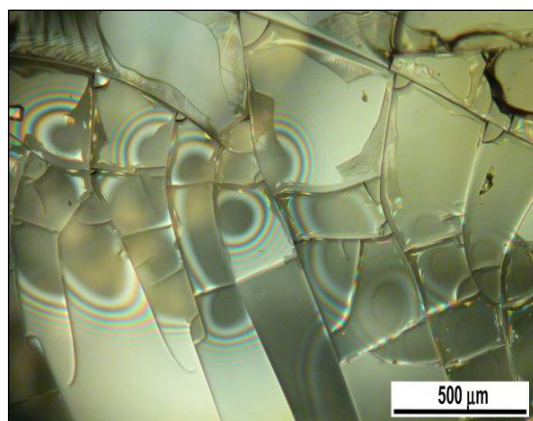
L'obiettivo primario prefissato inizialmente è stato quello di realizzare dei film sottili di silice sfruttando le informazioni di letteratura, riguardanti il peridropolisilazano. L'omogeneità, la trasparenza, l'assenza di colore, e l'elevato grado di adesione sono solo alcune proprietà che i *coatings* dovrebbero esibire per essere sfruttati in applicazioni pratiche. Si è cercato, quindi, di raggiungere dei risultati simili a quelli ottenuti con la tecnica *sol-gel* "classica".

Il primo passo dell'indagine è stato quello di applicare il precursore così com'è stato fornito. Immediatamente però si sono rilevate delle difficoltà pratiche che hanno reso impossibile il procedere dello sviluppo. La soluzione, infatti, non rimaneva nel suo stato lievemente viscoso ma evolveva in un gel ad altissima viscosità, che rendeva inattuabile la deposizione mediante tecnica *dip-coating*.

I primi campioni creati hanno subito evidenziato come la procedura necessitava di radicali cambiamenti. Come viene messo in rilievo nelle immagini al microscopio ottico riportate in figura 8.1 e 8.2, i depositi possiedono il caratteristico colore bruno del precursore e il loro elevato spessore ha favorito fenomeni di esfoliazione durante la fase di evaporazione del solvente. Nonostante la pessima qualità di questi depositi, si è proceduto alle analisi quantitative mediante tecnica XPS per avere una panoramica generale del sistema substrato-film.

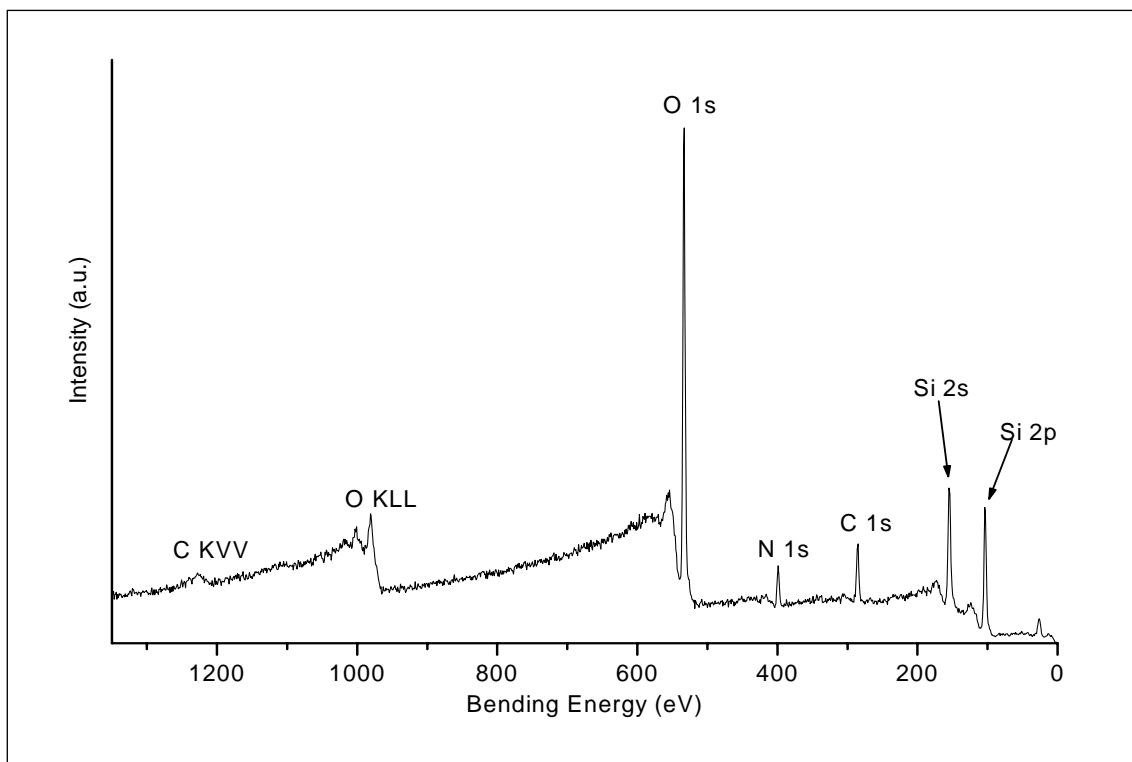


**Figura 8.1** Immagine OM di un particolare del film depositato utilizzando la soluzione concentrata (Dic 5X).



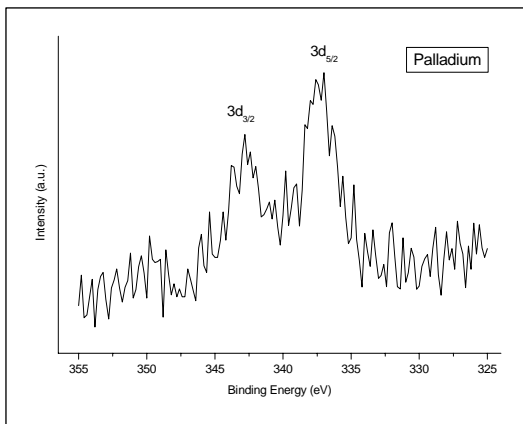
**Figura 8.2** Immagine OM di un particolare delle irregolarità superficiali (Dic 5X).

Come esempio vengono proposti gli spettri relativi al campione A1M, la cui conversione è stata promossa da vapori di ammoniaca  $1 \text{ mol L}^{-1}$ . In figura 8.3 è riportata la *survey* relativa al deposito, da cui è stato possibile ricavarne la composizione.

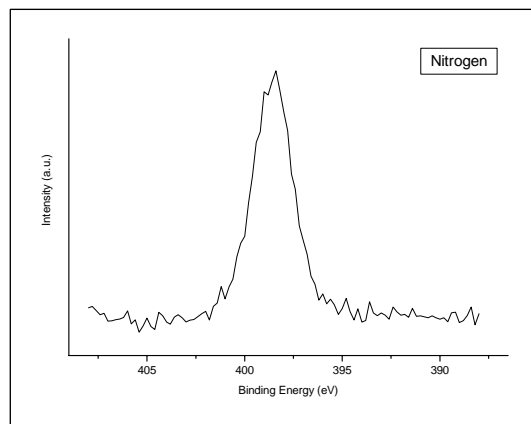


**Figura 8.3** Spettro XPS del campione A1M. polisilazano depositato su substrato *soda-lime*.

Principalmente sono presenti ossigeno, silicio, azoto e carbonio adventizio. Un'analisi più accurata, svolta attraverso un *multiplex*, però, rivela come sia presente una quantità non trascurabile di palladio. Lo spettro in figura 8.4 mostra i due segnali relativi ai picchi del Pd  $3d_{5/2}$  (337,3 eV) e  $3d_{3/2}$  (342,7 eV), in posizione tipica dei composti alogenati [Moulder *et al.* 1992].



**Figura 8.4** Particolare del segnale relativo al palladio.

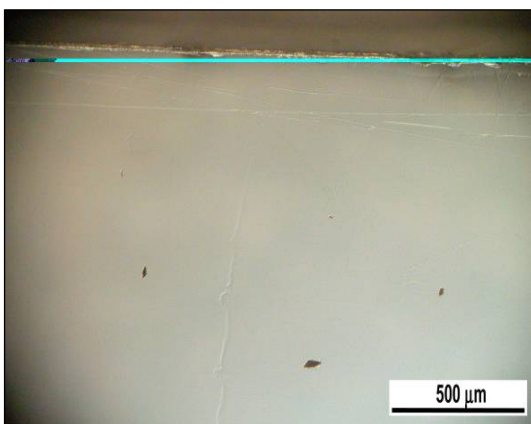


**Figura 8.5** Particolare del segnale relativo all'azoto.

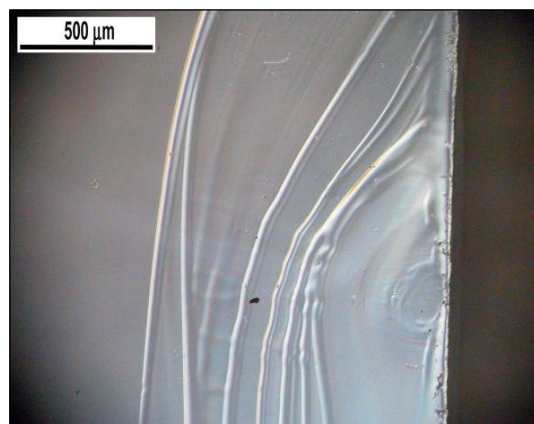
In aggiunta, l'esistenza del segnale corrispondente all'azoto, indica che la reazione di conversione non ha raggiunto completezza, e sono ancora osservabili tracce di precursore silazanico. In figura 8.5 viene mostrato il picco 1s dell'N (398,5 eV) posizionato ad un valore di *binding energy* corrispondente all'azoto nitrurico.

I dati ricavati sottolineano due problemi principali: il primo risiede nell'eccessiva concentrazione di polisilazano nella soluzione adoperata durante le deposizioni mentre il secondo problema consiste nel mancato raggiungimento del prodotto desiderato, la silice.

Sfruttando un solvente organico, xilene anidro, si è cercato di creare una soluzione più diluita, meno reattiva, che permettesse l'ottenimento di film più sottili e più pregiati. La nuova soluzione mostra subito la possibilità di creare film molto sottili, con ottime



**Figura 8.6** Immagine OM dell'interfase substrato soda-lime (sinistra)-deposito (destra). Campione HOM (Dic 5X).

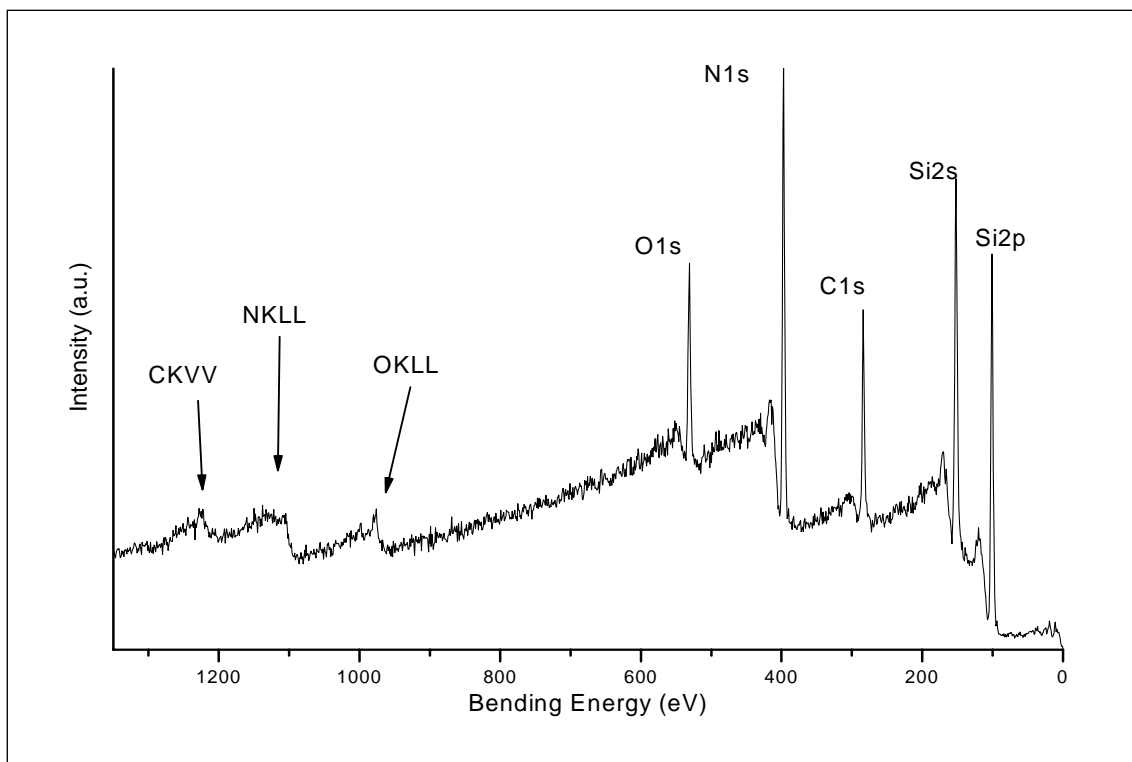


**Figura 8.7** Immagine OM del coating. Particolare del bordo inferiore del substrato depositato. Campione HOM (Dic 5X).

peculiarità ottiche e morfologiche. I nuovi risultati vengono inizialmente confermati dall'indagine mediante microscopia ottica, che svela una buona uniformità dei *coating*.

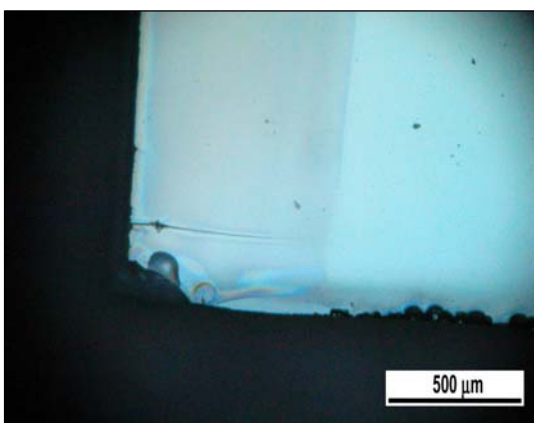
Nelle figure 8.6 e 8.7, vengono mostrati alcuni particolari di riferimento che illustrano il carattere omogeneo del ricoprimento, e la presenza di lievi imperfezioni nei punti di discontinuità del substrato dovute alla tecnica di applicazione. L'analisi di questi risultati ha suggerito l'accantonamento delle soluzioni concentrate in favore di quelle più diluite, che permettevano risultati molto più soddisfacenti.

In un primo momento è stato analizzato un film non esposto ai vapori ammoniacali per ricavare precise informazioni relative alla composizione del precursore. La figura 8.8 mostra la survey XPS del campione C0M, in cui si possono distinguere chiaramente i segnali relativi al silicio e all'azoto, i principali costituenti del peridropolisilazano. Il picco dell'ossigeno sottolinea come il composto reagisca immediatamente a contatto con l'ambiente atmosferico e nonostante il campione sia stato portato rapidamente in condizioni di ultra-alto-vuoto si assiste ad una minima conversione del precursore.

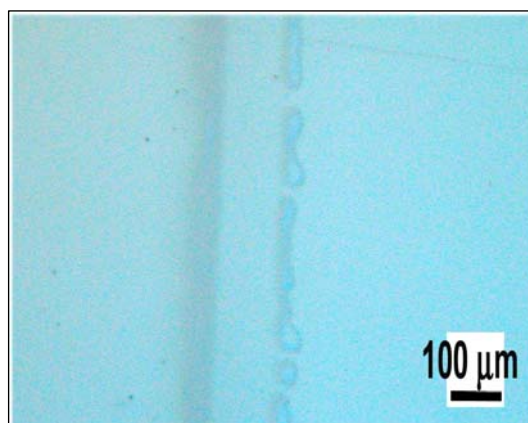


**Figura 8.8** Spettro XPS del campione C0M che non ha subito il trattamento in vapori ammoniacali.





**Figura 8.9** Immagine OM del coating. Particolare dell'angolo inferiore del substrato depositato. Campione P10M (Dic 5X).



**Figura 8.10** Immagine OM del coating. Particolare della regione di frontiera film sottile (destra) e substrato (sinistra). Campione P10M (Dic 5X).

Silicio	Ossigeno	Azoto	Carbonio	Palladio
32.8%	60.2%	2.2%	4.8%	-

**Tabella 8.1** Analisi quantitativa del campione L15M.

Lo studio della conversione del peridropolisilazano a silice ha portato a definire due variabili che condizionano tale processo. E' possibile indicare la concentrazione della soluzione ammoniacale e il tempo di esposizione come i parametri principali che devono essere analizzati per determinare le migliori condizioni operative. Le prime prove sono state effettuate adoperando una soluzione molto concentrata di ammoniaca ( $15 \text{ mol L}^{-1}$ ) e lasciando il campione a reagire per molte ore (66 h). Operando in questo modo si riesce ad ottenere un grado di conversione del precursore non sufficientemente adeguato. Le analisi XPS sul campione L15M (tabella 8.1) infatti evidenziano che sulla superficie del *coating* è possibile rivelare principalmente silicio e ossigeno, anche se rimane ancora una piccola quantità di azoto.

La necessità di conseguire una conversione totale del precursore a silice ha suggerito di abbinare ai vapori ammoniacali un blando trattamento termico realizzato con una lampada a filamento di tungsteno. I campioni ottenuti mediante questa nuova metodologia hanno dimostrato come sia possibile diminuire notevolmente i tempi di conversione.

Silicio	Ossigeno	Azoto	Carbonio	Palladio
28.3%	59.6%	-	12.1%	-

**Tabella 8.2** Analisi quantitativa del campione M15M.

Un esempio di questo fatto è fornito dal campione M15M in cui il ricoprimento è stato trattato per 2 ore e mezza su una soluzione ammoniacale  $15 \text{ mol L}^{-1}$ . Le misure sulla superficie del *coating* evidenziano l'assenza del segnale dell'azoto relativo al precursore ed è ipotizzabile, osservando le analisi quantitative in tabella 8.2, una struttura superficiale comparabile alla silice.

Il blando trattamento termico ha permesso inoltre di ridurre la concentrazione della soluzione ammoniacale. Sfruttando una soluzione  $10 \text{ mol L}^{-1}$  si riesce ad ottenere uno strato superficiale di silice amorfa con 2 ore e mezzo di trattamento. Questo risultato viene rappresentato con il campione P10M. Le analisi qualitative svolte mediante microscopia ottica sottolineano la particolare omogeneità del film creato, e l'assenza di irregolarità superficiali. Inoltre non si registrano variazioni cromatiche su tutta l'area del substrato ricoperta dal *coating*.

Le analisi quantitative sul campione P10M descrivono una superficie caratterizzata dalla presenza di silicio ed ossigeno in rapporto 1:2 (tabella 8.3). Anche in questo caso, come per il campione M15M non viene rivelata la presenza di azoto. Il precursore ha subito, sulla superficie, una conversione completa in un tempo relativamente breve e con una soluzione più diluita. La metodica scelta per le successive prove di conversione ha previsto l'utilizzo di una soluzione ammoniacale  $10 \text{ mol L}^{-1}$ , con un tempo di applicazione di 4 ore. Questa scelta è stata motivata dal desiderio di raggiungere un grado di conversione che fosse il più elevato possibile. La transizione del precursore a silice è, infatti, fortemente influenzata dalle condizioni ambientali quali temperatura e umidità.

Silicio	Ossigeno	Azoto	Carbonio	Palladio
27.4%	59.5%	-	13.1%	-

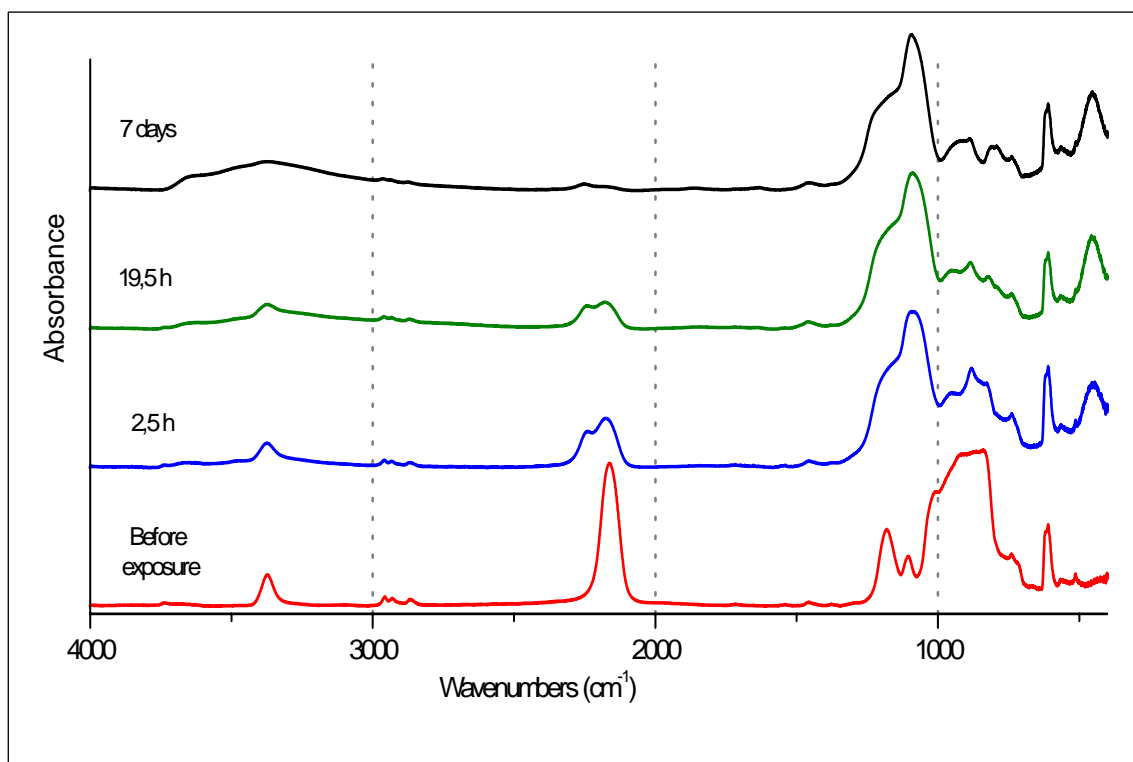
**Tabella 8.3** Analisi quantitativa del campione P10M.

## 8.2. Monitoraggio della conversione peridropolisilazano-silice.

Sfruttando la spettroscopia infrarossa è stato eseguito un monitoraggio della reazione che porta il peridropolisilazano a SiO<sub>2</sub>. Mediante questa tecnica di indagine è stato possibile ricavare indicazioni ben precise inerenti alla tipologia dei legami chimici delle specie considerate, e alle loro modificazioni nel tempo. Per la realizzazione del monitoraggio è stata effettuata una misura sul campione appena preparato e dopo vari periodi di tempo (2,5 ore, 19,5 ore, e dopo 7 giorni). Il substrato utilizzato per effettuare queste analisi è un wafer di silicio su cui è stato depositato uno strato di precursore mediante un pennello comune. Il silicio presenta una superficie con proprietà analoghe alla silice poiché il wafer a contatto con l'atmosfera si copre di un film sottile di SiO<sub>2</sub>. A differenza dei substrati *soda-lime* questo tipo di substrato permette di eseguire misure di assorbimento IR soddisfacenti. L'elevata concentrazione di legami Si—O presenti nel vetro, infatti, causa la saturazione del segnale IR e l'impossibilità di ottenere delle misure accettabili. Inoltre è stata ricoperta solo una faccia del substrato sempre per non incorrere in fenomeni di saturazione del segnale. Il wafer di silicio quindi permette la misura di assorbimento IR, ma allo stesso tempo presenta una superficie paragonabile a quella di un vetro *soda-lime*.

Wavenumber (cm <sup>-1</sup> )	Modo vibrazionale	Tipologia di legame
2180	<i>stretching</i>	Si—H (=SiH <sub>2</sub> )
2240	<i>stretching</i>	Si—H (≡SiH)
1190	<i>bending</i>	Si—NH—Si
950	<i>scissoring</i>	Si—H (=SiH <sub>2</sub> )
850	<i>stretching</i>	Si—H (=SiH <sub>2</sub> )
1230/1066	<i>asymmetric stretching</i>	Si—O—Si
440	<i>rocking</i>	Si—O—Si

**Tabella 8.4** Riferimenti di letteratura riguardanti il monitoraggio della conversione del peridropolisilazano a silice [Kubo *et al.* 2004].



**Figura 8.11** Spettro IR del film depositato su wafer di silicio e sospeso su una soluzione  $10 \text{ mol L}^{-1}$  di ammoniaca per diversi periodi di tempo.

Durante questi intervalli, il substrato è stato posto a reagire con vapori di una soluzione di ammoniaca  $10 \text{ mol L}^{-1}$ . La figura 8.11 fornisce due informazioni importanti sui legami che caratterizzano il precursore e sulle modificazioni di questo durante la conversione a silice. Nello spettro di colore rosso, registrato immediatamente dopo la deposizione, è possibile distinguere i picchi di assorbimento relativi ai legami Si—H e N—H presenti nel polisilazano. Si nota immediatamente un segnale molto intenso a  $2180 \text{ cm}^{-1}$  relativo allo *stretching* del legame silicio-idrogeno, che caratterizza il precursore iniziale che non ha subito reazioni di idrolisi.

Questo picco oltre a diminuire la propria intensità a mano a mano che il peridropolisilazano si converte, si sdoppia. Negli spettri successivi si registra, infatti, la presenza di un secondo segnale a  $2240 \text{ cm}^{-1}$  sempre relativo allo *stretching* del legame silicio-idrogeno, nel caso in cui vi sia la presenza di un solo atomo di H. Osservando lo spettro di colore rosso, è individuabile una banda molto allargata nella regione compresa tra i  $1000$  e  $850 \text{ cm}^{-1}$ , in cui sono distinguibili i picchi di *stretching* ( $850 \text{ cm}^{-1}$ ) e *scissoring* ( $950 \text{ cm}^{-1}$ ) collegati al legame Si—H, in cui l'atomo di silicio è legato a due atomi di idrogeno ( $=\text{SiH}_2$ ). La banda diminuisce la propria intensità negli spettri

registrati successivamente, e si assiste alla scomparsa del picco dello *stretching* ( $850\text{ cm}^{-1}$ ) nello spettro collezionato dopo sette giorni. Una seconda informazione molto importante si deriva dal segnale ( $1190\text{ cm}^{-1}$ ) attinente al *bending* del legame silicio azoto osservabile solamente nella misura effettuata immediatamente dopo la deposizione.

Negli spettri realizzati successivamente, questo segnale scompare e viene sostituito dai due picchi relativi caratteristici della silice. Nella regione compresa tra  $1000$  e  $1200\text{ cm}^{-1}$  si evidenzia la comparsa di un picco a  $1070\text{ cm}^{-1}$  con un'evidente spalla a  $1230\text{ cm}^{-1}$ , due segnali imputabili allo *stretching* asimmetrico del legame Si—O—Si. Negli stessi spettri si nota la formazione del picco relativo alle variazioni dell'angolo del legame Si—O—Si (*rocking*) a  $440\text{ cm}^{-1}$ . Infine si deve registrare l'esistenza del segnale relativo allo *stretching* del legame N—H dell'ammoniaca situato a  $3375\text{ cm}^{-1}$ .

### **8.3. I profili di profondità sui campioni *soda-lime*.**

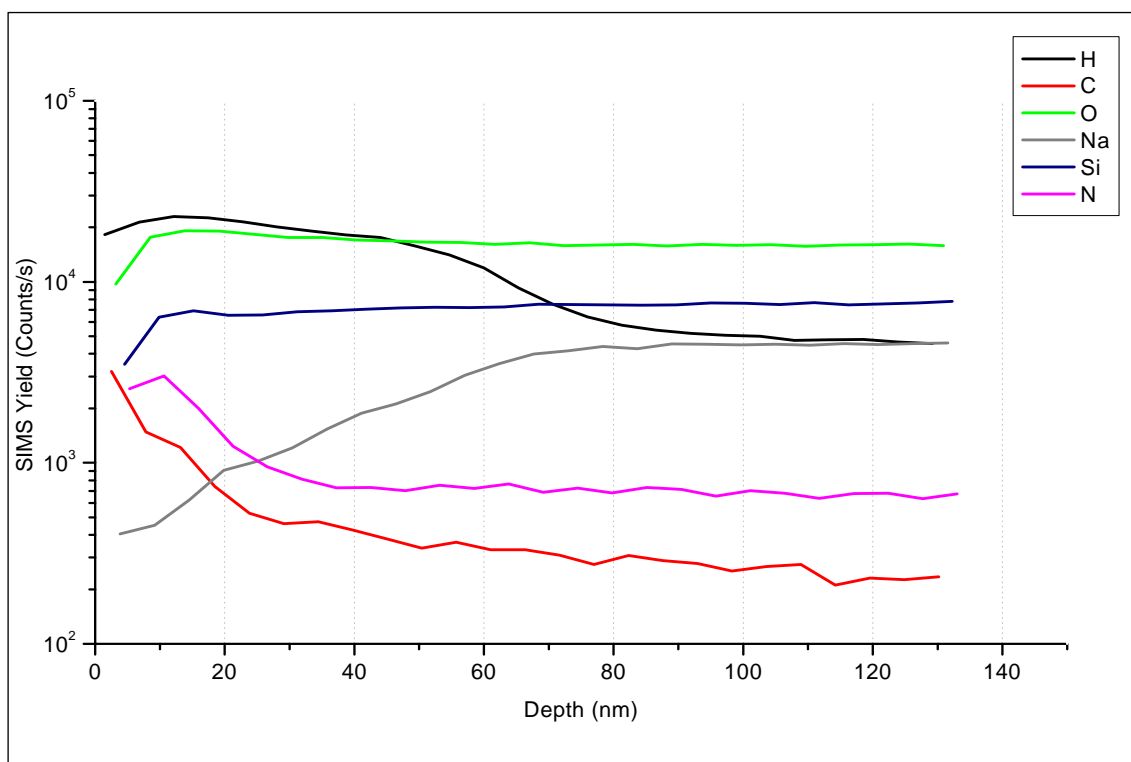
Allo scopo di studiare le interazioni tra substrato e ricoprimento sono state effettuate delle analisi sfruttando la tecnica SIMS. Principalmente si desidera ricavare informazioni riguardanti la composizione del *coating* e della zona di frontiera substrato-film, e ricavare una stima dello spessore del film. La composizione del ricoprimento è utile per definire l'omogeneità del prodotto ottenuto, mentre gli elementi costituenti la regione di interfase definiscono in che modo il film interagisce con il substrato.

Sono presentate le analisi effettuate su campioni *soda-lime* ricoperti con film derivanti da soluzioni di diversa concentrazione. Il primo campione P15M è stato preparato seguendo le metodiche descritte in precedenza per i substrato *soda-lime*, applicando per due ore il trattamento con una soluzione di ammoniaca  $15\text{ mol L}^{-1}$ . Il sistema è stato irraggiato con una lampada a filamento di tungsteno, in modo tale che la temperatura dell'ambiente di reazione non superasse i  $43\text{ }^{\circ}\text{C}$ . L'analisi elementare del *coating* svolta attraverso tecnica XPS ha definito una composizione molto simile alla silice, ma con la presenza di una quantità non trascurabile di azoto, derivato dal precursore iniziale.

La composizione del ricoprimento esibisce una quantità di ossigeno in difetto rispetto alla tipica composizione della silice in cui il rapporto Si/O è 1:2. Il difetto di ossigeno viene giustificato da un'elevata percentuale di azoto che sostituisce l'ossigeno nei legami con il silicio. Nonostante il risultato della sintesi non rispecchi le aspettative iniziali, si è operato effettuando lo stesso le analisi SIMS.

Silicio	Ossigeno	Azoto	Carbonio	Palladio
33.3%	47.2%	7.5%	12.0%	-

**Tabella 8.5** Analisi quantitativa del campione P15M.



**Figura 8.12** Profilo di profondità del campione P15M.

Il profilo, riportato in figura 8.12, è stato realizzato collezionando i segnali relativi ad alcuni degli elementi più significativi. Il silicio, l'azoto, l'ossigeno e l'idrogeno sono stati scelti quali costituenti del precursore iniziale, mentre il sodio è stato selezionato perché relativi al substrato.

Dal profilo di profondità del campione P15M è possibile osservare come gli elementi che costituiscono il precursore siano presenti solo sulla parte più esterna del ricoprimento. I riferimenti principale vengono forniti dai segnali relativi all'azoto e al sodio, il primo diminuisce a mano a mano che si procede verso l'interno mentre il secondo è caratterizzato da un comporamento opposto.

E' facile notare in figura 8.12 come il segnale dell'azoto parta da un valore di 2500 conteggi s<sup>-1</sup> e decresca in maniera blanda fino al raggiungimento di una condizione di stabilità osservabile dai 40 nm in poi. Tale risultato è interpretabile come la mancata conversione di parte del precursore silazanico che è rimasto sulla parte più esterna del film. Bisogna sottolineare però che non troviamo tracce di azoto nella zona più interna del *coating*, e soprattutto nella regione di frontiera. Più particolare è invece il comportamento riguardo del sodio, dato che il segnale relativo all'elemento viene registrato anche durante l'analisi del ricoprimento. E' quindi ipotizzabile l'esistenza di fenomeni di migrazione all'interno del *network* siliceo, che causano movimento di specie ioniche dal substrato verso il ricoprimento.

Per una stima dello spessore del film viene sfruttato il metodo FWHM (*Full width at half maximum*) applicato al segnale del sodio ottenendo un valore di 49±11 nm.

Il secondo campione che viene analizzato è stato preparato adoperando una soluzione di peridropolisilazano più concentrata. Come per il precedente campione sono state adottate le stesse metodiche di sintesi, applicando il trattamento con una soluzione 10

Silicio	Ossigeno	Azoto	Carbonio	Palladio
27.2%	57.7%	1.2%	13.9%	-

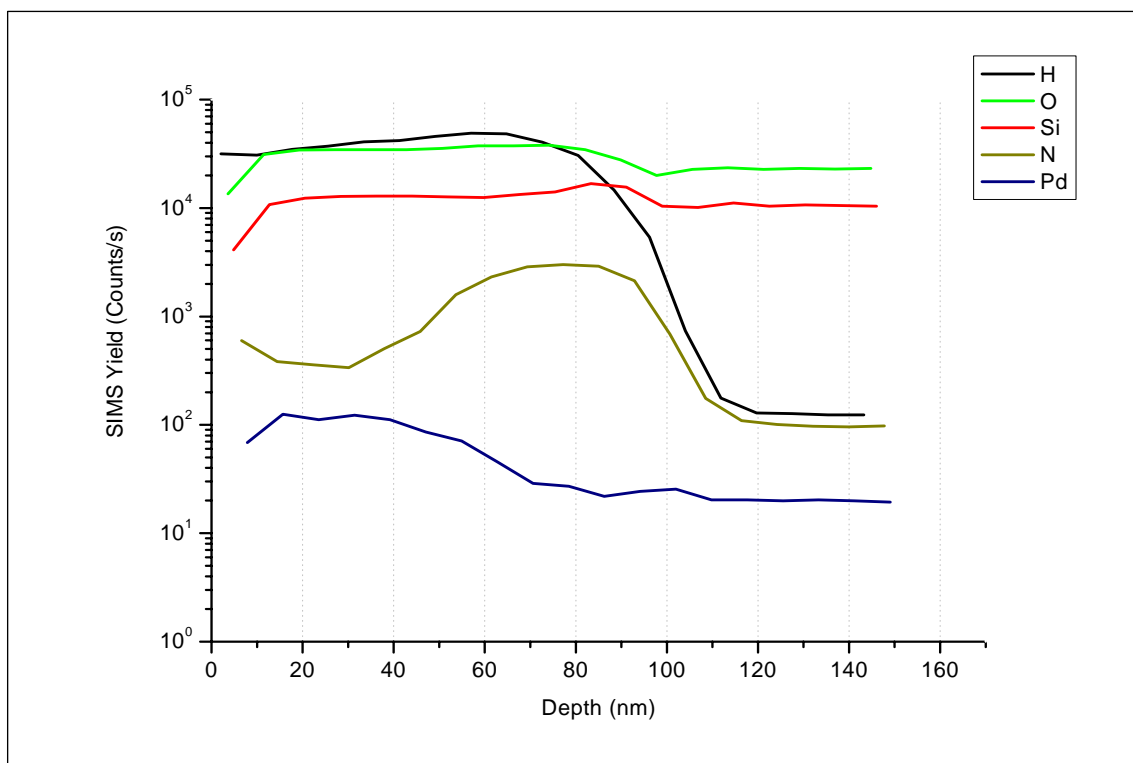
**Tabella 8.6** Analisi quantitativa del campione AG10M.

mol L<sup>-1</sup> per un periodo di tempo di quattro ore. Anche in questo caso il sistema è stato irraggiato con una lampada a filamento di W, che ha portato l'ambiente di reazione ad una temperatura di 47 °C. Il campione considerato (AG10M) presenta una composizione molto diversa rispetto al P15M. L'analisi elementare della superficie indica che è stato raggiunto un grado di conversione a silice molto più elevato se confrontato con il campione considerato in precedenza. A differenza del campione P15M si registra una maggiore quantità di ossigeno superiore di alcuni punti percentuali rispetto al rapporto silicio/ossigeno della silice. Questo eccesso (3.3%) è imputabile alla presenza di gruppi ossidrili e dall'idratazione che si formano nella regione analizzata (la più esterna del ricoprimento).

Dall'analisi quantitativa si nota come la percentuale di azoto sia quasi nulla, indicazione di una conversione a silice quasi totale. La determinazione del profilo di profondità per il campione AG10M è stata svolta considerando gli stessi segnali del

campione P15M (H,C,O,Si,N,Na), aggiungendo però alcuni elementi che caratterizzano il substrato (Mg e Ca) e il palladio presente come catalizzatore nel precursore.

Per facilitare l'interpretazione dei risultati delle misure SIMS il profilo di profondità



**Figura 8.13** Profilo di profondità del campione AG10M. Elementi analizzati: Idrogeno, Ossigeno, Silicio, Azoto, Palladio.

del campione AG10M viene presentato in due figure differenti, la prima (8.13) relativa agli elementi caratteristici del precursore, e la seconda (8.14) con quelli relativi al substrato. In figura 8.13 si osserva un andamento anomalo del segnale relativo all'azoto. Mentre nel campione P15M, si assiste ad una diminuzione della percentuale di N a mano a mano che si scende in profondità, nel campione AG10M non si può definire un andamento regolare. Nella zona più esterna del film (0-40 nm) la concentrazione di azoto resta molto bassa, confermando le analisi quantitative ricavate dalle misure XPS. Penetrando più in profondità però si registra un aumento di tale concentrazione, che raggiunge il picco massimo nella regione compresa tra 70 e 90 nm. Per rilevare la scomparsa di questo segnale si deve raggiungere una profondità di 120 nm. Una seconda indicazione sulla composizione del film è fornita dal segnale relativo al palladio, presente, anche se in modestissima quantità, lungo tutta la profondità del *coating*.

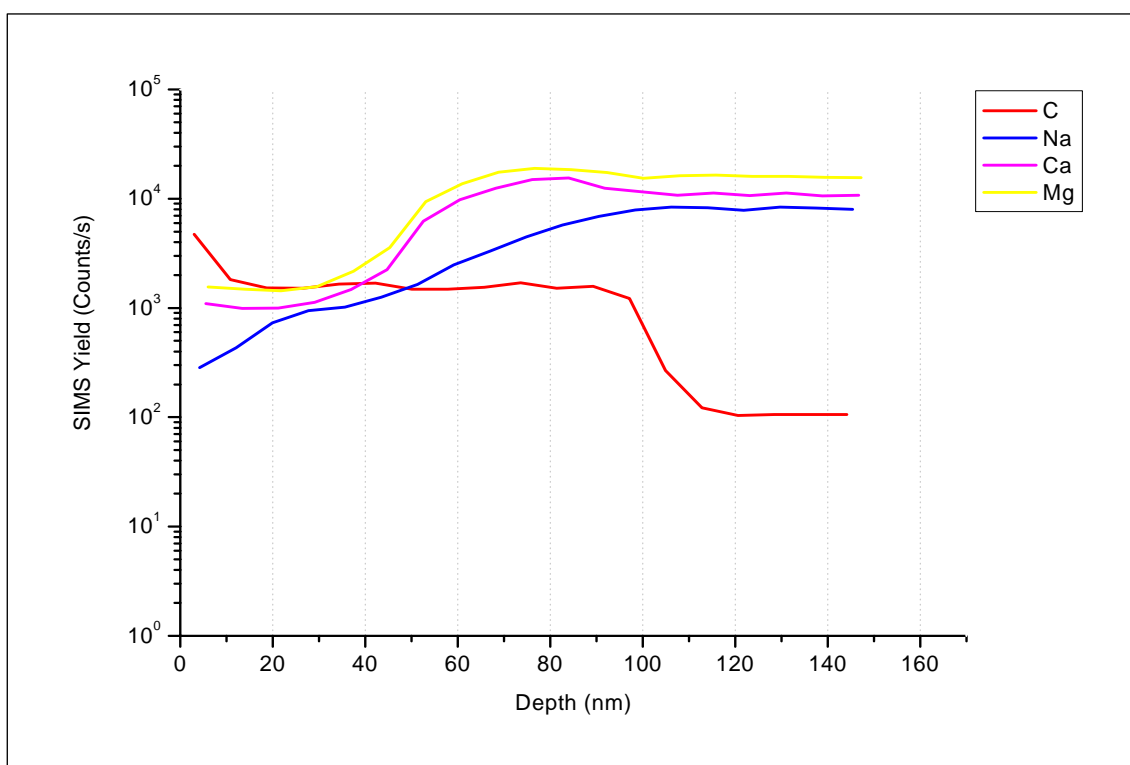


La figura 8.14 mostra i segnali relativi al sodio, al magnesio e al calcio, principali indicatori del substrato *soda-lime*. Calcio e magnesio presentano un segnale regolare, che cresce fino a stabilizzarsi a profondità di 90 nm. Il segnale del sodio invece è caratterizzato da un andamento particolare che cresce inizialmente, raggiunge una regione di *plateaux* per poi crescere nuovamente e stabilizzarsi a 90 nm. In questo secondo grafico è stato incluso anche il segnale del carbonio che è stabile fino a 100 nm e decresce bruscamente raggiungendo un valore nullo dopo i 120 nm.

Confrontando le informazioni ricavate dalle due figure (8.13-8.14), è ipotizzabile dividere il campione in tre regioni diverse. Una prima zona più esterna (0-40 nm) in cui il *coating* possiede le caratteristiche molto simili alla silice. Una seconda zona di frontiera (40-120 nm) caratterizzata dalla presenza di elementi propri del substrato (Na, Mg, Ca), e da una quantità di azoto molto più elevata rispetto alla regione precedente. E infine la zona del substrato oltre i 120 nm, in cui i segnali degli elementi che costituiscono il vetro *soda-lime* hanno un comportamento costante.

Anche per questo campione è stato stimato lo spessore del ricoprimento con il metodo FWHM applicato al segnale del sodio, ricavando un valore di  $74 \pm 17$  nm. In questo caso però è plausibile supporre che il film sia più spesso di quanto calcolato con il metodo FWHM. Le evidenti irregolarità registrate negli andamenti dei segnali dei vari elementi giustificano la presenza di una zona di interfase substrato-film molto ampia (60-120 nm), in cui si suppone la presenza di interazioni tra gli elementi del substrato e il *coating* che portano a considerare lo spessore del film superiore ai 100 nm.

Una giustificazione di questo comportamento viene fornita dai segnali del carbonio e dell'azoto, elementi che indubbiamente non sono presenti nel substrato. Si nota nelle figure 8.13 e 8.14 che ambo i segnali raggiungono una condizione di *plateaux* a valori di 110 nm. La stessa tendenza è riscontrabile nella curva relativa all'idrogeno. Tale fenomeno non viene rilevato per quegli elementi, come  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , che esibiscono un elevato grado di mobilità.



**Figura 8.14** Profilo di profondità del campione AG10M. Elementi analizzati: Carbonio, Sodio, Calcio, Magnesio.

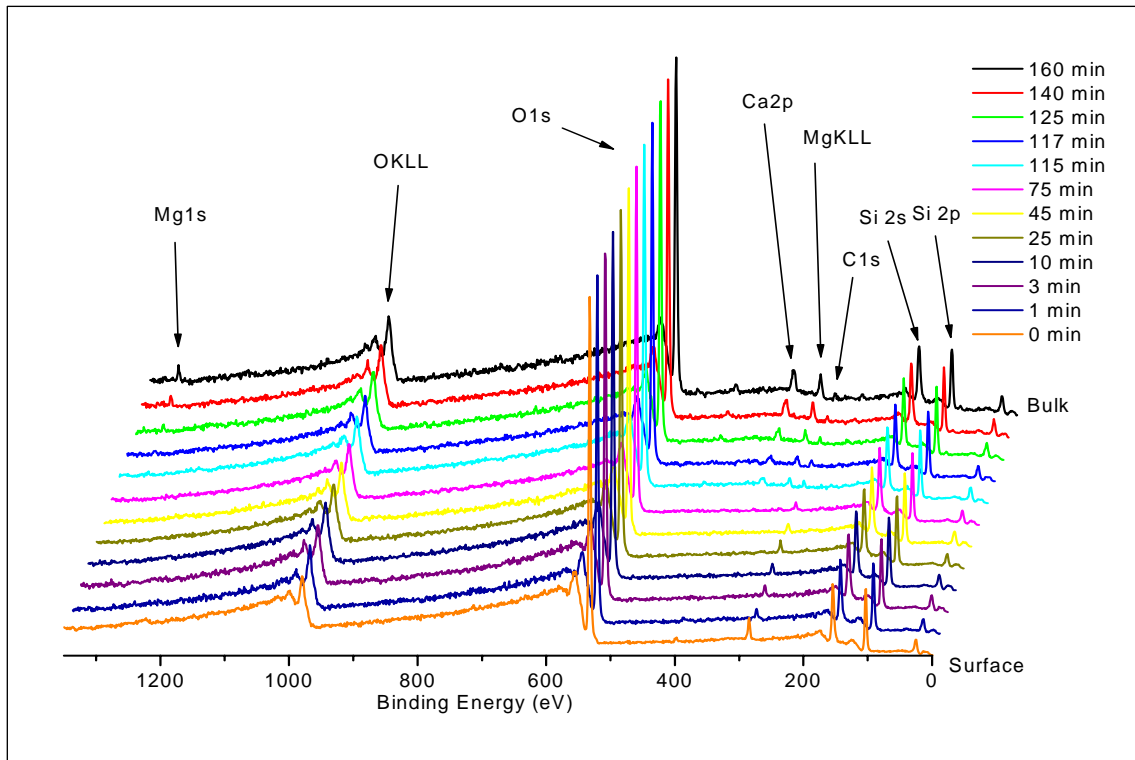
Per ottenere una descrizione più dettagliata sulla composizione interna del film si è proceduto alla realizzazione di un profilo di profondità sfruttando la tecnica XPS. L'analisi è stata eseguita su un campione *soda-lime* preparato adoperando la soluzione meno concentrata di precursore e trattando il substrato per due ore con una soluzione di ammoniacca  $10 \text{ mol L}^{-1}$ . Per tutta la durata del processo di conversione il sistema di reazione è stato irradiato con la lampada a filamento di tungsteno, facendo sì che venisse raggiunta una temperatura di  $45^\circ \text{C}$ . In figura 8.15 sono riportati gli spettri XPS realizzati dopo diversi periodi di *sputtering*. È possibile registrare come nei primi strati superficiali sia ancora presente una modestissima quantità di azoto (1,4 %), attribuibile alla presenza di precursore che non ha ancora subito la conversione a  $\text{SiO}_2$ . Applicando per alcuni minuti il bombardamento ionico si riesce ad erodere il campione fino a raggiungere una zona più omogenea caratterizzata da una composizione analoga alla silice.

Gli stessi elementi sono rivelabili, in quantità costanti, fino a 75 minuti di *sputtering*. La genesi e l'accrescimento dei picchi relativi al calcio e al magnesio, distinguibili dopo 115 minuti di erosione, sono dovuti all'avvicinamento al vetro *soda-lime*. Si deve

precisare che la transizione tra film sottile e supporto non è netta ma si osserva l'esistenza di una zona di interfase in cui i segnali del substrato aumentano in maniera graduale.

Il raggiungimento di una condizione in cui gli elementi caratteristici del vetro *soda-lime*, sono presenti in quantità costante denota come applicando 160 minuti di *sputtering* sia possibile forare il film e raggiungere l'interno del supporto.

A differenza dei risultati ottenuti con la tecnica SIMS, non è possibile produrre una stima accurata riguardo allo spessore del *coating*. Questa deficienza è indotta dalla mancanza di un valore accurato dello *sputtering rate*.



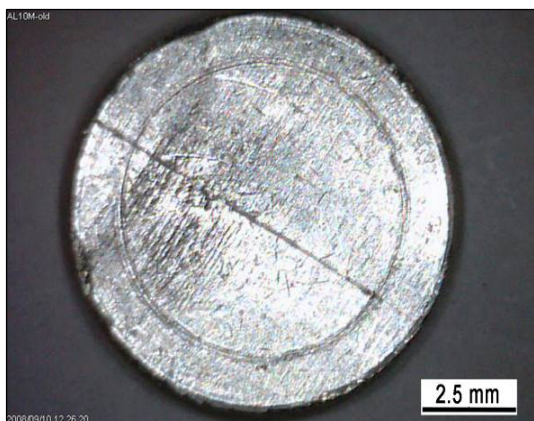
**Figura 8.15** Profilo di profondità del *coating*. Per “*Bulk*” si intende il substrato *soda-lime*, mentre “*Surface*” è attribuito alla superficie del film. Gli spettri sono stati normalizzati e inclinati per favorire l’interpretazione.

#### 8.4. I substrati di alluminio.

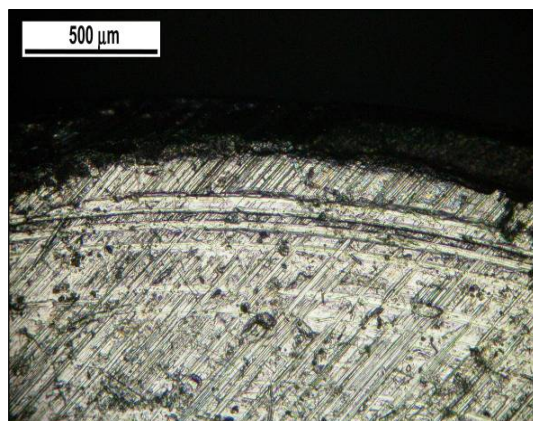
I campioni di alluminio sono stati prodotti usando la metodica più adatta verificata sui substrati di vetro *soda-lime*. Tutti i campioni depositati con tecnica *dip-coating*, sono trattati con una soluzione ammoniacale  $10 \text{ mol L}^{-1}$  per un periodo di variabile tra le 2 e le 4 ore, unito al trattamento con lampada a tungsteno.

Lo studio su questi supporti è iniziato scegliendo l'alluminio in varie forme e composizioni. Le prime prove di deposizione sono state effettuate su pastiglie lappate, adoperando una soluzione poco concentrata. Il campione R10M dopo essere stato ricoperto è stato trattato con una soluzione di ammoniaca  $10 \text{ mol L}^{-1}$  per 2 ore. Una prima analisi del *coating* mediante microscopia ottica, evidenzia come le caratteristiche qualitative del substrato non vengano alterate dalla presenza del film sottile. Come è possibile osservare nelle immagini 8.16 e 8.17, nel campione R10M non si registrano modificazioni significative del colore del substrato o la presenza di iridescenze superficiali; al contrario, è particolarmente difficoltoso distinguere la zona depositata da quella non ricoperta.

Successivamente sono state eseguite le analisi quantitative, mediante tecnica XPS, con lo scopo di determinare la composizione del *coating*. Come per i campioni preparati su vetro *soda-lime* si rileva una struttura di base comparabile alla silice, con la presenza di una piccola percentuale di azoto (<1%). Il problema principale nasce dall'esistenza del picco relativo all'alluminio (75.1 eV) rivelato utilizzando un'indagine più accurata



**Figura 8.16** Immagine del campione R10M. (Digital Microscope Dino-Lite)

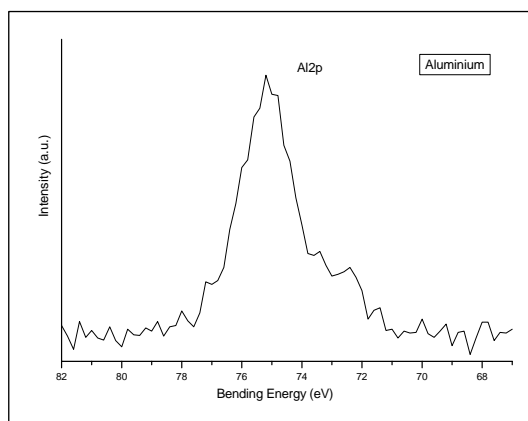


**Figura 8.17** Immagine OM del *coating* su pastiglia lappata. (H 5X)

dei picchi XPS: il *multiplex*. Il picco fotoelettronico dell'Al2p, che viene mostrato in figura 8.18, non si posiziona a *binding energy* corrispondenti al metallo puro, bensì, come è facilmente intuibile, il segnale è spostato a energie più alte associabili all'alluminio in forma di ossido. Tutti questi indizi portano alla conclusione che il film depositato non è abbastanza spesso o omogeneo da ricoprire la superficie del campione. A differenza dei substrati *soda-lime* caratterizzati da un'esigua rugosità, le pastiglie di alluminio non consentono la realizzazione di un *coating* pregiato data l'esistenza di rilevanti irregolarità superficiale.

Per il superamento di questo problema si è cercato di cambiare il precursore sfruttando una soluzione fresca. Inoltre per valutare in che modo la rugosità superficiale influisse sulla formazione del film si è tentata la deposizione anche su alluminio in fogli. I nuovi campioni AL10M e AL-DOM10M sono stati preparati adoperando una pastiglia di alluminio puro lappata e un foglio di alluminio comune. In figura 8.19 viene riportata un'immagine del ricoprimento sul campione AL10M, che come per il precedente R10M, non modifica in maniera rilevante le caratteristiche qualitative del campione e si presenta con un'eccellente grado di omogeneità. Non sono registrabili infatti variazioni di colore o iridescenze dovute a disomogeneità del film. Solo servendosi della microscopia ottica si possono distinguere delle piccole variazioni di colore, che ad occhio nudo sembrano essere assenti.

Le caratteristiche “visive” del *coating* sono evidenti in figura 8.21: l'ottima trasparenza del rivestimento consente di distinguere senza interferenze le irregolarità proprie del substrato.

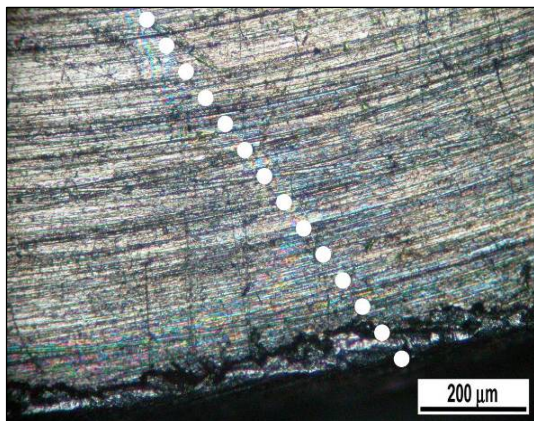


**Figura 8.18** Particolare del segnale relativo all'alluminio nel campione R10M.

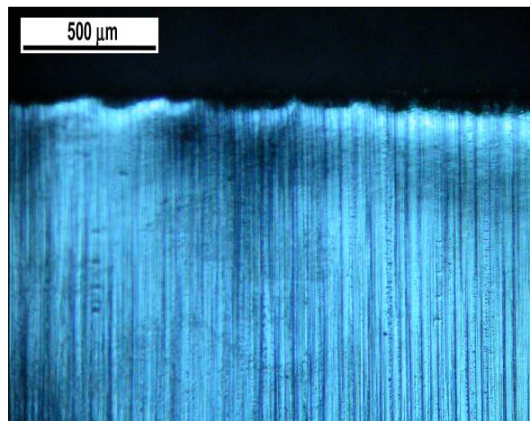


**Figura 8.19** Immagine del campione AL10M. (Digital Microscope Dino-Lite)

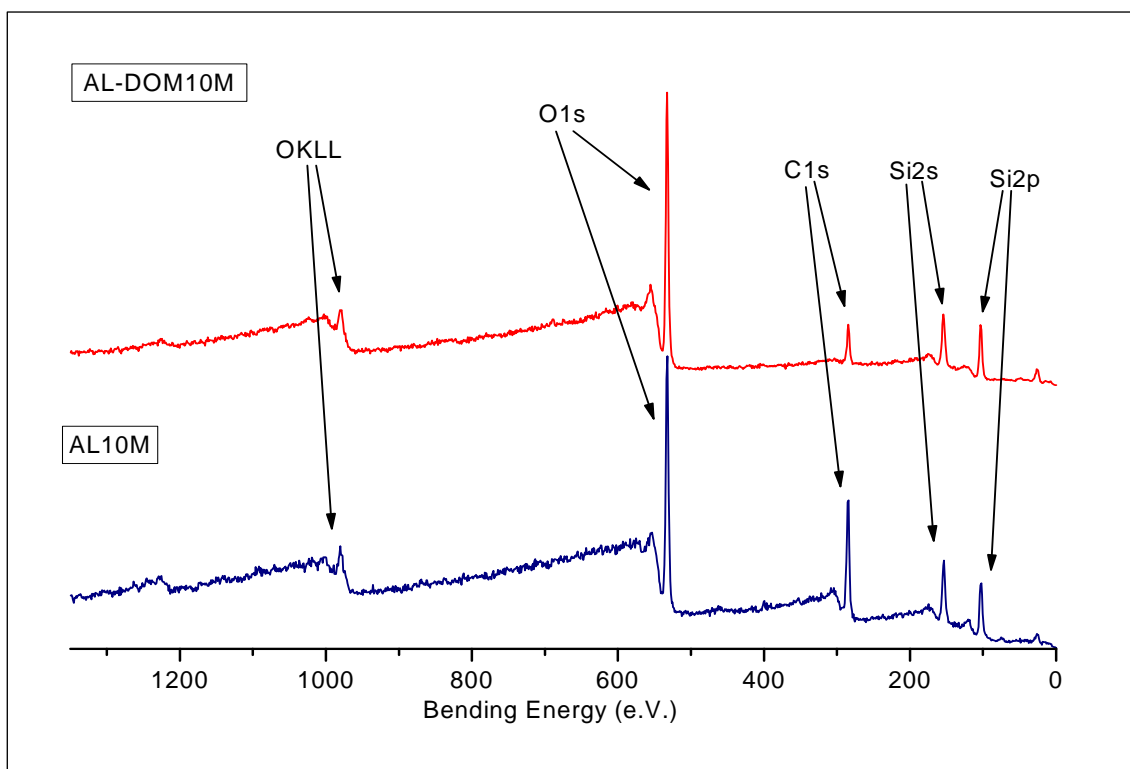
Nonostante le pregevoli qualità del film creato, le analisi della composizione superficiale frenano le ottime aspettative. Gli spettri XPS collezionati durante le indagini superficiali mostrano come sia rilevabile una modesta quantità di alluminio, non accettabile per il conseguimento di un film protettivo.



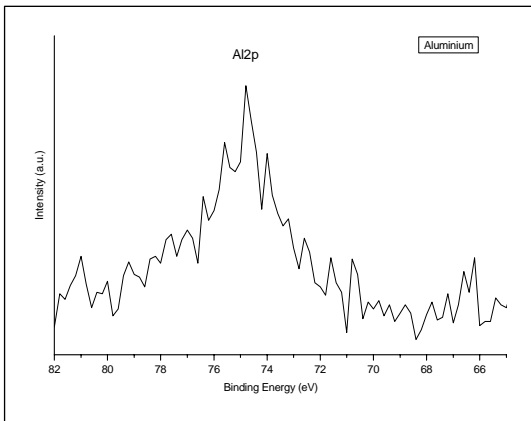
**Figura 8.20** Immagine OM del campione AL10M. Particolare della zona di frontiera. A destra la parte depositata, a sinistra la parte non ricoperta.



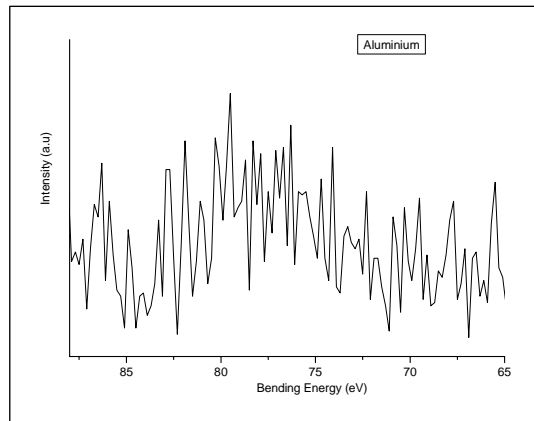
**Figura 8.21** Immagine OM del campione AL-DOM10M. Particolare del film. (H 5X)



**Figura 8.22** Spettro XPS del campione AL-DOM10M (rosso) e del campione AL10M (blu).



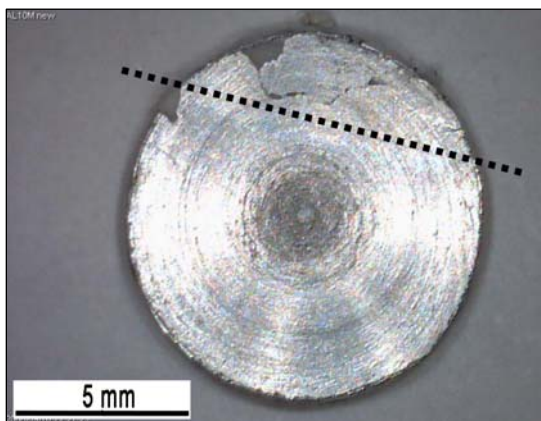
**Figura 8.23** Particolare del segnale relativo all'alluminio nel campione AL10M.



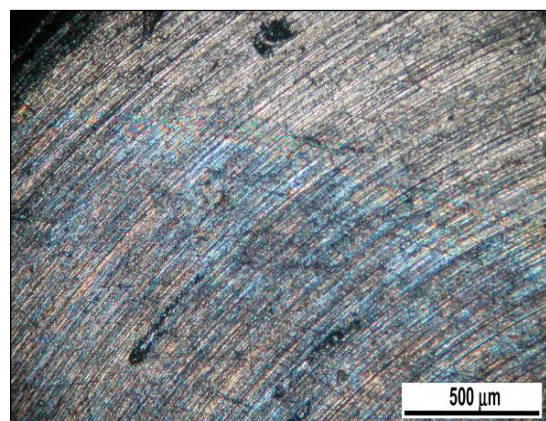
**Figura 8.24** Particolare della regione in cui si dovrebbe rilevare il segnale dell'alluminio nel campione AL10M-new.

In figura 8.22 sono illustrati gli spettri XPS relativi ai *coating* realizzati sui campioni di alluminio precedentemente citati. I ricoprimenti, su ambo i supporti, sono caratterizzati da una composizione comparabile a quella della silice.

Il problema fondamentale che rimane irrisolto è evidenziato dalla presenza del segnale relativo all'alluminio sul campione AL-DOM10M e in maggior entità nel campione AL10M. L'elaborazione quantitativa dei picchi mostra una percentuale di alluminio pari allo 0.8% per il primo campione e 2.7% per il secondo. In figura 8.23 è evidenziata un'ulteriore conferma dell'impossibilità di ottenere un film qualitativamente interessante utilizzando la soluzione poco concentrata. E' stato scelto, dunque, un approccio diverso per la risoluzione di questo problema. L'aumento della



**Figura 8.25** Campione AL10M-new. La linea tratteggiata divide la parte ricoperta (sotto) dalla parte non ricoperta (sopra). Digital Microscope Dino-Lite )

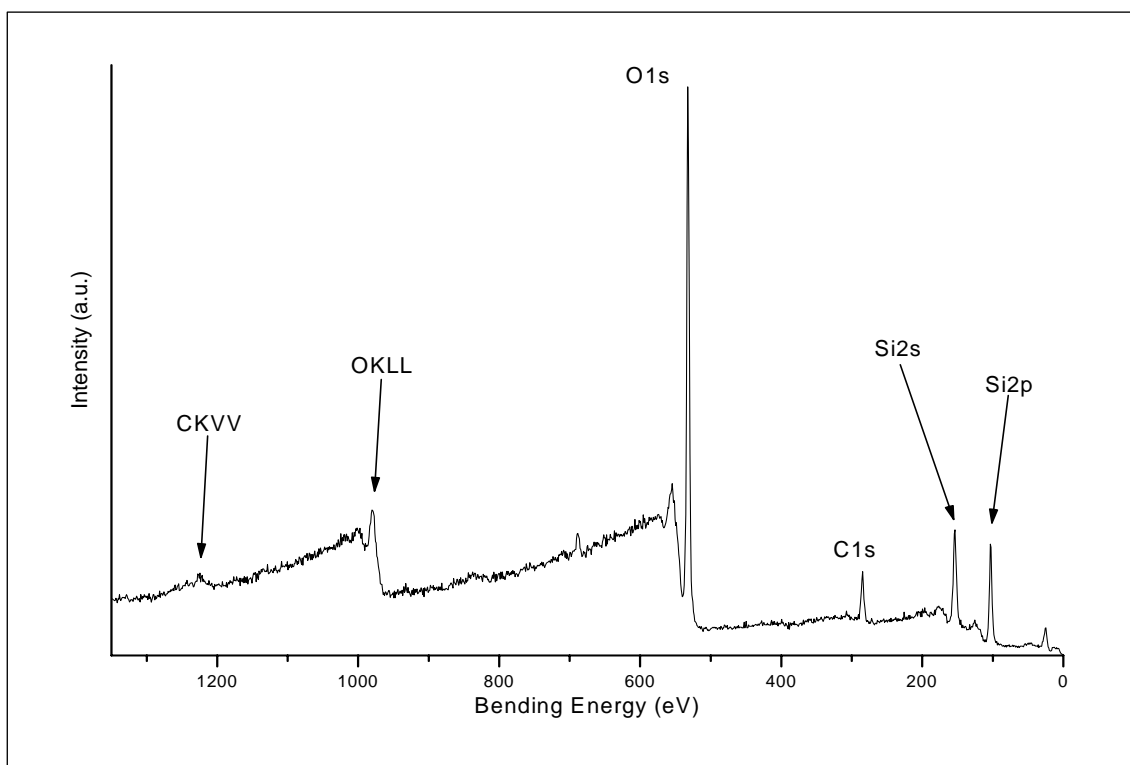


**Figura 8.26** Immagine OM del campione AL10M-new. Particolare della regione di confine film-substrato. (H 5X)

concentrazione è sembrato il metodo più semplice per riuscire ad aumentare lo spessore del ricoprimento sui substrati di alluminio. Per ottenere un confronto adeguato gli esperimenti di deposizione sono stati svolti sugli stessi supporti adoperati per il campione AL10M, ossia pastiglie lappate di alluminio puro (99.999%). Il risultato ottenuto con l'applicazione di questa soluzione è notevolmente differente rispetto ai

Silicio	Ossigeno	Azoto	Carbonio	Alluminio	Palladio
27.5%	58.8%	-	13.7%	-	-

**Tabella 8.7** Analisi quantitativa del campione AL10M-new.



**Figura 8.27** Spettro XPS del campione AL10M-new.

precedenti risultati soprattutto dal punto di vista qualitativo.

Le indagini effettuate utilizzando la microscopia ottica dimostrano che una concentrazione più elevata di composto si realizza un deposito che modifica in maniera rilevante le caratteristiche cromatiche del substrato. In figura 8.25 è mostrata un'immagine del campione AL10M-new, in cui viene evidenziata, mediante una linea tratteggiata, la zona di interfase tra substrato e film sottile. Ben visibile è la



modificazione che subisce il substrato ricoperto, e un dettaglio di questa conseguenza viene riportato in figura 8.26. Unite alle analisi morfologiche sono state effettuate le consuete misure XPS per la determinazione della composizione superficiale. Lo spettro XPS del campione AL10M-new illustrato in figura 8.27, indica che gli elementi che costituiscono il *coating* sono principalmente silicio, e ossigeno. Il segnale C1s è relativo al carbonio avventizio che caratterizza le superficie esposte all'atmosfera, mentre il picco a 687 eV del fluoro 1s è causato da contaminanti della camera di analisi. Dallo spettro è stata determinata l'analisi quantitativa dei principali elementi costituenti il ricoprimento e si evince da tali dati come la composizione sia paragonabile a quella della silice.

Il rapporto silicio-ossigeno è associabile al rapporto caratteristico della silice, con un lieve eccesso di ossigeno (3.8 %) dovuto agli ossidrili e all'idratazione superficiale. L'assenza del segnale dell'azoto dimostra che la conversione del precursore iniziale è avvenuta in modo completo sulla superficie del ricoprimento. Inoltre si deve registrare la completa mancanza del picco dell'alluminio; sia dopo un'analisi generale (figura 8.27) e sia dopo una misura più approfondita (figura 8.24), non si rivelano indicazioni riguardanti tale elemento.

Lo studio dei campioni ottenuti applicando la soluzione più concentrata ha consentito di affermare come sia ipotizzabile la creazione di un film di silice seguendo questa metodica. Lo studio è continuato eseguendo delle prove di deposizione su pastiglie più grezze, caratterizzate da una superficie notevolmente rugosa. Sfruttando la nuova soluzione sono realizzabili dei ricoprimenti più spessi e quindi più adatti a superfici altamente irregolari.

Le pastiglie di alluminio puro (99.999%) non lappate sono state scelte come candidate per le ulteriori prove di deposizione con la soluzione più concentrata. Una dimostrazione del prodotto realizzato viene effettuata nella figura 8.29. Nell'immagine di sinistra (8.28) è portato un esempio del substrato impiegato, mentre a sinistra (8.29) è illustrato il risultato dell'operazione di deposizione. Come è ben visibile dalle foto realizzate con il microscopio digitale, non si registrano particolari modificazioni cromatiche della superficie della pastiglia di alluminio. Mentre nei substrati lappati (figure 8.25-8.26) era possibile evidenziare delle notevoli differenze tra substrato e film sottile, la deposizione su supporti con un elevato grado di rugosità consente di raggiungere degli esiti qualitativamente più elevati. Un'indagine più approfondita delle caratteristiche qualitative del film sottile è stata svolta con l'ausilio della microscopia

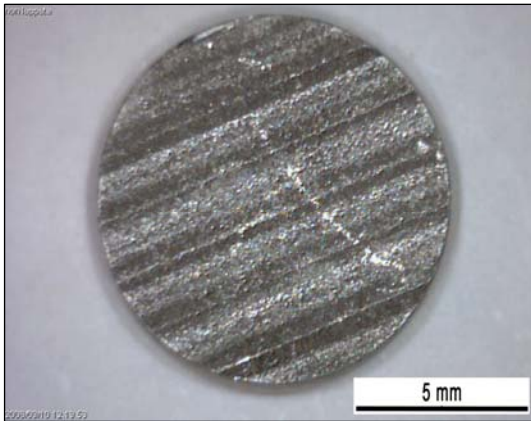
ottica e viene riportata nelle figure 8.30 e 8.31. Nell'illustrazione 8.30 viene mostrato un particolare della zona non depositata del campione AC10M, realizzato sfruttando una pastiglia di alluminio puro non lappato. Nella parte superiore della foto si nota la presenza della colla siliconica usata per il fissaggio della pastiglia al supporto per la deposizione. Questa immagine viene confrontata con la 8.31 che delucida un particolare del film depositato. La coppia 8.30 e 8.31 collegata con le precedenti 8.28 e 8.29, descrive in maniera esaustiva le proprietà del *coating* che è possibile produrre mediante la soluzione più concentrata di polisilazano. L'assenza di modificazioni cromatiche e di iridescenze consente di definire il film come un ottimo candidato per la creazione di un ricoprimento protettivo.

Le analisi di tipo qualitativo sono state integrate con le consuete analisi della composizione superficiale. In figura 8.32 viene proposto lo spettro relativo al campione AC10M di cui è stata l'analisi qualitativa. Il campione indicato è caratterizzato da una composizione che rispecchia le precedenti prove (figura 8.27). Nello spettro vengono individuati i segnali relativi alla silice amorfa, ossia silicio ed ossigeno in rapporto 1:2.

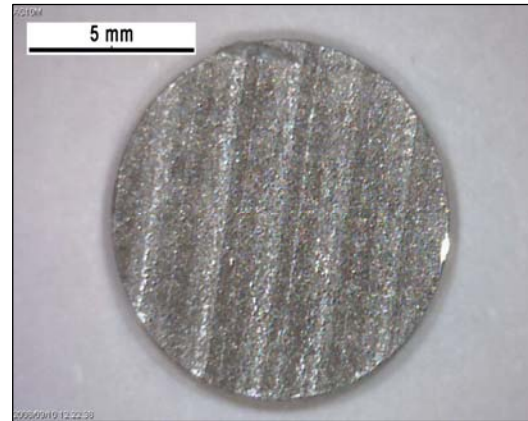
In tabella 8.8 sono riportati i risultati dell'analisi quantitativa da cui si può sottolineare un leggero eccesso di ossigeno (1.4%), dovuto all'idratazione superficiale.

Silicio	Ossigeno	Azoto	Carbonio	Alluminio	Palladio
28.1%	57.6%	-	14.3%	-	-

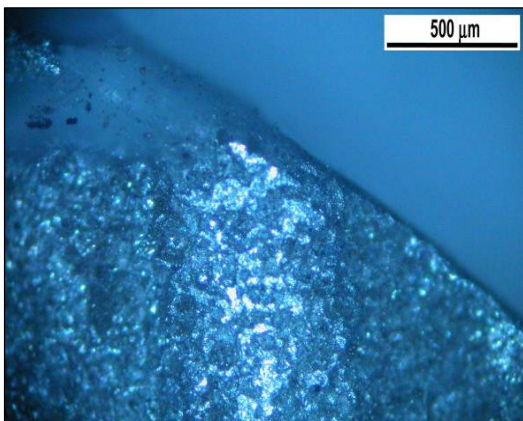
**Tabella 8.8** Analisi quantitativa del campione AC10M.



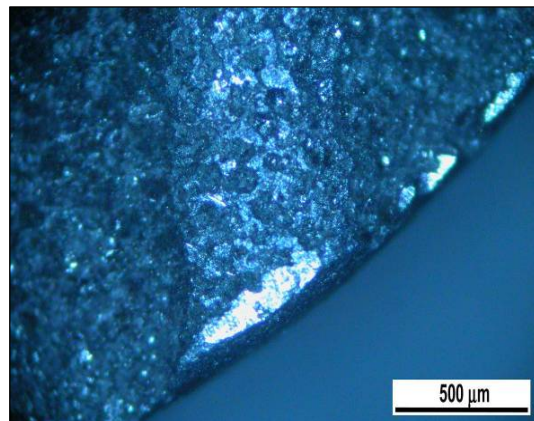
**Figura 8.28** Pastiglia di alluminio puro non ricoperta. Digital Microscope Dino-Lite



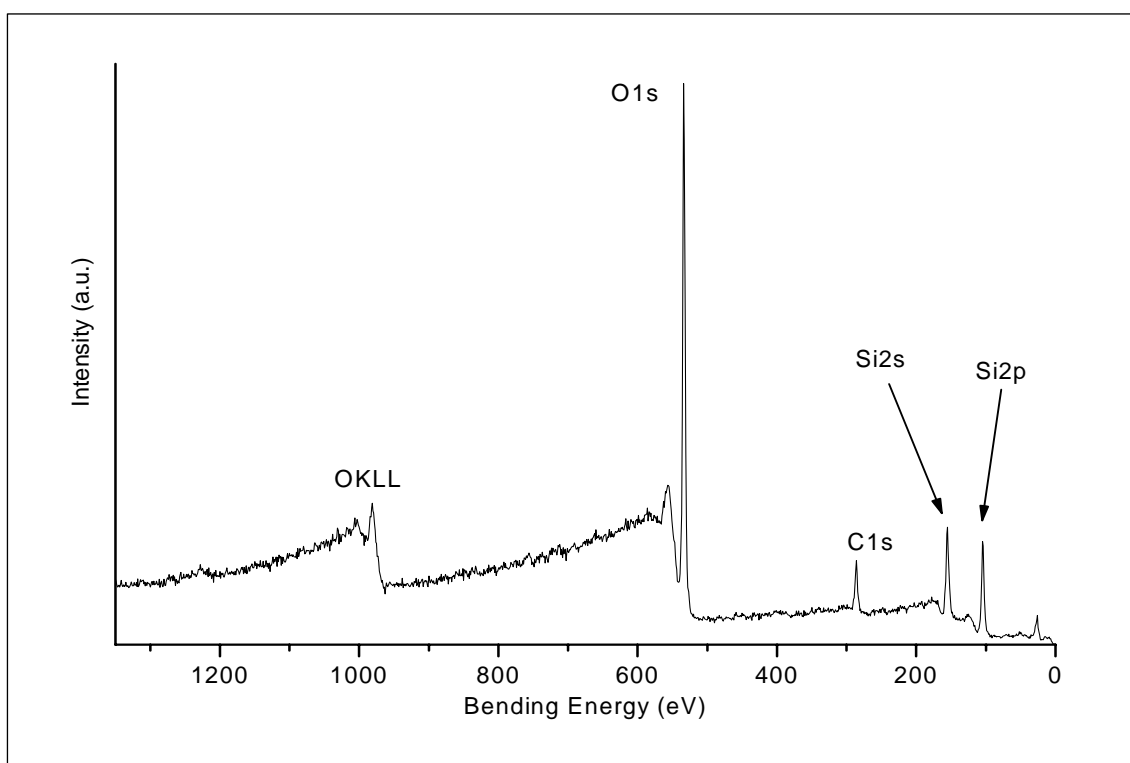
**Figura 8.29** Campione AH10M. Pastiglia alluminio puro non lappata, ricoperta con film sottile. Digital Microscope Dino-Lite



**Figura 8.30** Immagine OM. Particolare della regione di confine film-substrato. (H 5X)



**Figura 8.31** Immagine OM. Particolare del coating realizzato. (H 5X)



**Figura 8.32** Spettro XPS del campione AC10M.

### 8.5. Discussione.

La prima parte dell'attività di ricerca prevedeva la sperimentazione su substrati *soda-lime*, sostanzialmente più agevole rispetto ai substrati metallici. Analizzando i risultati conseguiti con questo tipo di supporti si comprende come il polisilazano sia un buon candidato per la creazione di un film sottile di silice. Le misure superficiali dimostrano come la conversione del precursore avvenga in tempi relativamente brevi, soprattutto se si favorisce la reazione con l'esposizione all'ammoniaca unita ad un blando trattamento termico. Sia l'indagine XPS che il monitoraggio tramite spettroscopia IR documentano come la conversione del peridropolisilazano generi un composto che gode di proprietà molto simili alla silice. L'ottimizzazione di tutte le variabili sperimentali ha portato ad ottenere degli spettri XPS in cui i picchi relativi a silicio ed ossigeno sono posizionati a *binding energy* tipiche della silice,  $\text{SiO}_2$ . In aggiunta le analisi di tipo quantitativo mostrano che il valore Si/O è comparabile con il rapporto 1:2, caratteristico della silice.

Le misure di assorbimento IR hanno fornito ulteriori conferme riguardo la struttura del peridropolisilazano e la sua conversione a silice. Dai dati raccolti si evidenzia come

i picchi di assorbimento dei legami che contraddistinguono il precursore, in particolare Si—H, diminuiscono la loro intensità nel tempo e lasciano spazio ai segnali relativi al prodotto finale. Al termine del trattamento è stato possibile collezionare uno spettro con le tipiche bande di assorbimento dei legame Si—O, nella molecola SiO<sub>2</sub>.

Rimangono comunque delle osservazioni che nascono dalle indagini degli strati più interni al film depositato.

Innanzitutto non è stato possibile determinare un rapporto tra la concentrazione della soluzione e lo spessore del film depositato. Questa problematica nasce principalmente dalla mancata conoscenza della concentrazione della soluzione. La struttura non ben definita del peridropolisilazano e la difficoltà di portarlo in soluzione sono le ragioni per cui non è stato definito un titolo preciso.

Una seconda considerazione è la rilevante mancanza di omogeneità nella composizione elementare specialmente nella regione di adesione *substrato-coating*. Le indagini eseguite mediante tecnica SIMS forniscono interessanti punti di riflessione sulle interazioni del peridropolisilazano con le superfici dei vetri *soda-lime*. Dai dati sperimentali si distinguono due comportamenti diversi per le soluzioni a diversa concentrazione.

Volendo considerare il campione P15M, realizzato adoperando la soluzione più diluita, si può osservare che la composizione del *coating* si modifica in maniera anomala. Il segnale relativo al sodio infatti non esibisce l'andamento previsto teoricamente. E' ipotizzabile, dunque, che durante la fase di deposizione e di conversione si crei una situazione di elevata instabilità sui primi strati superficiali del substrato. Il precursore silazanico a contatto con l'umidità atmosferica tende a convertirsi a silice. La reazione di idrolisi dei legami Si—H e Si—NH produce ammoniaca e idrogeno che creano le condizioni per un attacco alcalino. Si assiste così alla degradazione del *network* vetroso dovuto alla rottura dei ponti Si—O—Si. Il sodio e gli elementi alcalino-terrosi (Ca, Mg) sono a questo punto liberi di migrare dall'interfaccia verso l'interno del film depositato in formazione.

Analizzando invece il campione AG10M, sintetizzato usando la soluzione più concentrata si riscontra un'evoluzione molto simile del segnale relativo al sodio, mentre la situazione è molto differente se si valuta quello dell'azoto. Sono distinguibili tre regioni diverse a mano a mano che si penetra all'interno del campione. Inizialmente è presente una regione in cui si evidenzia un grado di conversione del precursore molto

elevato, mentre penetrando all'interno la composizione del film diventa molto simile a quella del campione realizzato con soluzione diluita.

Considerando il segnale dell'azoto si presume che il precursore abbia subito la conversione solo nella regione più esterna del *coating*. La formazione di uno strato esterno (0-30 nm ca.), simile alla silice, impedisce che le specie che favoriscono la reazione ( $H_2O$ ,  $OH^-$ ), possano venire a contatto con il polisilazano.

Mentre se si analizzano i segnali di sodio, magnesio e calcio è possibile ipotizzare un comportamento analogo a quello evidenziato nel campione precedente, in cui un attacco basico sul vetro causa una modificazione dei suoi strati superficiali favorendo fenomeni di migrazione alcalina verso il *coating*.

Riassumendo, è possibile definire due comportamenti diversi per i due campioni. Utilizzando la soluzione meno concentrata, è ipotizzabile una reattività poco marcata che favorisca sia l'attacco basico, sia fenomeni migratori. Una conversione blanda facilita lo spostamento lungo tutto il *coating* degli elementi che vengono lisciviati dal substrato. La soluzione più concentrata, invece, presenterà una reattività superiore della conversione a silice. Gli strati più esterni del film reagiranno più velocemente rispetto alla regione più interna dato che il contatto con le specie reagenti ( $OH^-$ ,  $H_2O$ ) è migliore. La parte più interna del deposito, a contatto con il substrato, porterà attacco basico favorendo la degradazione della superficie del vetro. A differenza del caso precedente, l'entità dell'aggressione sarà inferiore a causa dell'elevata velocità di conversione del precursore e dall'effetto di schermo creato dallo strato esterno del film.

Lo studio dei campioni metallici ha originato ulteriori riflessioni riguardanti soprattutto lo spessore del film depositato. Le analisi qualitative hanno stabilito come i *coating* siano qualitativamente superiori rispetto alle prove effettuate con tecniche *sol-gel* tradizionali (TEOS, ORMOSol-Gel). I depositi realizzati sono caratterizzati infatti da una buona omogeneità e da un elevato grado di adesione. Quest'ultima proprietà può essere giustificata dalla formazione, sulla superficie, di ponti Al—O—Si molto tenaci tra il film siliceo e il substrato metallico.

L'origine di questi legami può essere spiegata utilizzando un modello già sfruttato per i campioni *soda-lime*. La conversione del precursore silazanico a silice genera sui primi strati superficiali un ambiente basico che favorisce la dissoluzione dell'allumina e la combinazione con gli atomi del precursore. Ipotizzando un comportamento di questo tipo, è possibile realizzare un *coating* che si associa al substrato raggiungendo un grado di compatibilità molto elevato. Sarebbero quindi esaltate le proprietà fisiche del

ricoprimento, ad esempio nei confronti della dilatazione termica o degli stress meccanici.

Bisogna rilevare tuttavia l'insorgere di modificazioni cromatiche nei campioni di alluminio caratterizzati da una rugosità moderata. La causa principale di queste variazioni deriva dal composto del palladio, con funzione di catalizzatore, contenuto nella soluzione. L'alterazione del colore nella zona interessata dal ricoprimento può essere accettata nel caso in cui il metallo sia destinato ad usi di tipo strutturale, mentre non può essere tollerata se l'alluminio è utilizzato con finalità decorative o artistiche (a meno di non verniciarlo sopra).

Le analisi quantitative su questi substrati possono essere comparate con i risultati ottenuti sui vetri *soda-lime*, e indirizzando l'attenzione sulle misure XPS si nota come gli spettri collezionati siano comparabili con quelli della silice.

Per la definizione del profilo di profondità di questi campioni sono state riscontrate delle difficoltà provocate dalle disomogeneità superficiali che caratterizzano i substrati metallici. Le analisi morfologiche qualitative hanno documentato come il *coating* aderisca alla superficie associandosi alle irregolarità presenti. A causa di questo aspetto diviene impossibile registrare delle analisi valide mediante tecnica SIMS o XPS, a meno che la superficie non goda di una rugosità molto lieve.





## **9. Conclusioni e prospettive future.**

### **9.1. Conclusioni.**

L'obiettivo principale del lavoro di tesi consisteva nello sviluppo di una tecnica che permettesse la realizzazione di un film sottile di silice amorfa su substrati di alluminio, a temperatura ambiente. Il *coating* doveva possedere delle qualità particolari per essere sfruttato come ricoprimento protettivo contro la corrosione favorita da ioni cloruro.

Il percorso seguito per ottenere dei risultati soddisfacenti è stato tortuoso a causa delle problematiche insorte nell'acquisire il polisilazano e nella sua applicazione. Nonostante le complicazioni derivate dalla preparazione di una soluzione adatta alla deposizione tramite tecnica *dip-coating*, è stato possibile ricoprire i vari substrati scelti e a studiarne il comportamento. Il peridropolisilazano diventa quindi un potenziale candidato per la sintesi di film sottili su substrati particolari come l'alluminio. L'elevato grado di adesione e l'assenza di deterioramento durante le fasi di asciugatura e trattamento acquistano un'eccezionale importanza specialmente allo scopo di sfruttare il *coating* come protettivo anticorrosivo. Le analisi superficiali dimostrano che il ricoprimento esibisce, almeno nei primi strati atomici, una composizione comparabile con la silice. Le disomogeneità che caratterizzano gli strati interni, tuttavia, suggeriscono la necessità di uno studio più approfondito della conversione a silice, per assicurare una regolarità strutturale.

Le analisi effettuate non hanno fornito informazioni riguardanti importanti caratteristiche fisiche, quali la densità, la durezza o la conducibilità termica. La mancanza di queste indicazioni non ha permesso di formulare ipotesi riguardanti la struttura del *coating* realizzato.

### **9.2. Prospettive future.**

Il lavoro svolto nel periodo di tesi può essere definito come il primo "mattoncino" di un progetto ampio finalizzato allo studio del ruolo del peridropolisilazano quale precursore per la formazione di film silicei.

Il lavoro di ricerca dovrebbe continuare individuando una connessione tra la concentrazione della soluzione e lo spessore del film, in modo tale da poter specificare l'entità del ricoprimento conoscendo la quantità di precursore adoperata. Infatti per superfici caratterizzate da un'esigua rugosità può essere sfruttata una soluzione più

diluita mentre se le irregolarità aumentano si deve aumentare la concentrazione di precursore.

Per l'applicazione del *coating* come ricoprimento protettivo contro i fenomeni corrosivi devono essere analizzate alcune proprietà fondamentali. Innanzitutto deve essere studiata la resistenza agli agenti atmosferici, mediante test di invecchiamento in camera climatica. In seguito devono essere svolte delle prove elettrochimiche per verificare il grado di protezione alla corrosione che è possibile raggiungere.

La rimozione del catalizzatore al palladio dalla preparazione utilizzata può essere considerato un ulteriore motivo di sviluppo. L'ottenimento di una soluzione di peridropolisilazano senza il derivato del palladio, quindi incolore, permetterebbe di realizzare dei *coating* privi di modificazioni cromatiche. I film sottili con tali proprietà potrebbero essere adottati anche in applicazioni artistiche o decorative in cui è fondamentale l'aspetto della colorazione. Tuttavia l'assenza del catalizzatore causa una dilatazione dei tempi di conversione a silice e richiede lo studio di una metodologia alternativa per catalizzare tale processo.

Lo studio del peridropolisilazano ha fornito una serie di ulteriori ambiti in cui questo composto può essere sfruttato. La relativa facilità di deposizione e studio su vetri *soda-lime* suggerisce l'utilizzo del polimero silazanico per la protezione e il mantenimento di vetrate artistiche interessate da fenomeni di degrado. I problemi causati dalla lisciviazione del vetro o dall'esfoliazione delle decorazioni (grisaglie), potrebbero essere bloccati mediante l'applicazione di un *coating* di silice. Inoltre la stesura di un film sottile su opere d'arte in metallo esposte ai fenomeni atmosferici impedirebbe la degradazione causata dalla corrosione.

## Bibliografia

Axiotech and Axiotech 100, Operating Manual 2002.

A. Benninghoven, F. G. Rüdenauer, H. W. Werner, Secondary Ion Mass Spectrometry: Basic Concepts, Instrumental Aspects, Applications, and Trends, Wiley, New York, 1987

S. D. Brewer, C. P. Haber, *J. Am. Chem. Soc.* 1948, 70, 361

C. L. Briant, R. P. Messner, Auger Electron Spectroscopy, Troy, MO: Academic Press, 1988

C.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-Gel Science, Academic Press New York 1990

D. Colombo, Dispense di Lezione, <http://www.ing.unitn.it/~colombo/>, 2001

M. Dabala, E. Ramous, M. Magrin, *Mater. Corr.* 2004, 55, 381

Datasheet available on [www.kioncorp.com](http://www.kioncorp.com)

O. Funayama, Y. Tashiro, A. Kamo, M. Okumura, T. Isoda, *J. Mat. Sci.* 1994, 29, 4883-4888

N.N. Greenwood, A. Earnshaw, Chimica degli Elementi, Piccin Nuova Libraia 1991

T. Isoda, H. Kaya, H. Nishii, Funayama, T. Suzuki, Y. Tashiro, *J. Inorg. Organomet. Polym.* 1992, 2, 151-160

T. Kubo, E. Tadaoka, H. Kozuka, *J. Mater. Res.* 2004, 19, 2

H. Matsuo, K. Yamada, *Convertech* 1995, 23, 25

- E. McCafferty, *Corr. Sc.* 2003, 45, 1421-1438
- T. L. Metroke, R. L. Parkhill, E. T. Knobbe, *Prog. Org. Coat.* 2001, 41, 233
- J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Co. 1992
- P. Pedefferri, *Corrosione e protezione dei materiali metallici*, CittàStudi Edizioni 2006
- A. Pepe, M. Aparicio, S. Cere, A. Duran, *J. Non-Cryst. Solids* 2004, 348, 162
- D. Seyferth, G. H. Wiseman, C. Prud'Homme, *J. Am. Ceram. Soc.* 1983, 66, c-13
- P. A. Schweitzer, *Fundamentals of Metallic Corrosion*, CRC Press 2007
- A. Stock, K. Somieski, *Ber. Dt. Chem. Ges.* 1921, 54, 740
- D. A. Skoog, J. J. Leary, *Chimica Analitica Strumentale*, EdiSES 2001
- A. Vezzoli, *Protezione di manufatti in alluminio mediante film silicatici "Sol-Gel"*, Tesi di Laurea 2007
- M. Weinmann, *Polysilazanes*, chap. 7 of *Inorganic Polymers*, Nova Science Publishers 2007
- M. Zeldin, K. J. Wynne, H. R. Allcock, *Inorganic and Organometallic Polymers*, ACS 1988
- M. L. Zheludkevich, I. M. Salvado, G. S. Ferriera, *J. Mater. Chem.* 2005 15, 5099-5111

## *Ringraziamenti*

Concludo con i ringraziamenti la mia tesi di laurea. Sono passati ormai molti anni dall'inizio di questa esperienza formativa e guardandomi alle spalle devo ammettere che il percorso è stato faticoso e ricco di difficoltà. La strada che avevo deciso di intraprendere, quasi per gioco, posso paragonarla ad un sentiero che porta alla vetta di una montagna. Alla partenza non si conosce bene la meta e si comincia il cammino carichi di aspettative. A mano a mano che si marcia cominciano le difficoltà, il sole che batte a picco, la pioggia, lo zaino che preme sulle spalle, ed è in questi momenti che ci si volta considerando l'idea di gettare la spugna e ritornare sui propri passi. In questi momenti solo la vista della cima e il sostegno dei compagni di viaggio ci aiuta a proseguire. Raggiungendo la vetta si assiste ad un panorama che può essere descritto a fatica dalle parole! Questo ripaga dello sforzo della salita e fa dimenticare la stanchezza che pervade le ossa.

Il termine della mia carriera di studente universitario è proprio qui, sulla cima della montagna, dove in ammirazione voglio spendere le ultime parole per tutte le persone che ho incontrato salendo per il sentiero.

Ringrazio, in primis, il Professor Renzo Bertoncetto per avermi dato l'opportunità di svolgere il mio percorso di tesi, scommettendo su di me per lo sviluppo di questo ambizioso progetto di ricerca. Lo ringrazio per le conoscenze che mi ha trasmesso, per gli spunti di ricerca che ha saputo darmi e per l'ottimismo contagioso che mi ha comunicato soprattutto nei momenti più faticosi.

Ringrazio il Professor Giulio Capobianco per essere stato il punto di partenza di tutta la ricerca fatta. Lo ringrazio per tutti i suggerimenti che mi ha regalato durante le lunghe discussioni.

Ringrazio il Professor Antonio Barbon per avermi sollecitato alla ricerca di spiegazioni più approfondite, dato che per pigrizia tendo ad accontentarmi delle risposte superficiali.

Ringrazio il Professor Pier Luigi Zanonato per l'ospitalità nel suo laboratorio e per la disponibilità nell'utilizzo dei suoi strumenti di analisi.

Ringrazio Diego Pepe per avermi permesso di compiere questi studi, fornendomi gentilmente il peridropolisilazano.

Ringrazio il gruppo di ricerca di Chimica dei Beni Culturali, per tutto quello che ogni persona è riuscita a trasmettermi durante il periodo trascorso nello “stanzino”. Vi ringrazio per i bei momenti che mi avete regalato e soprattutto per la pazienza che avete speso nello starmi vicino!

Ringrazio tutto il personale del Dipartimento di Scienze Chimiche: studenti, laureandi, dottorandi, borsisti, ricercatori, tecnici e professori, che ho conosciuto durante questo anno e mezzo e che mi hanno generosamente aiutato e consigliato.

Un grazie speciale è dedicato a tutti gli amici di Montegalda, ai compagni di corso (V.O.), al Crazy Pizza Team e ai fedelissimi dei “Vesci”, che mi sono stati vicini in questi anni e che mi hanno aiutato durante i numerosi momenti di difficoltà che ho incontrato. Per voi aggiungo un ulteriore grazie per la pazienza che portate con me!

Termino i ringraziamenti lasciando una citazione che dipinge in maniera originale il “mestiere” di chimico, anche perché, come dice qualcuno, la chimica può essere una forma d’arte.

*[...Siamo chimici, cioè cacciatori: nostre sono «le due esperienze della vita adulta» di cui parlava Pavese, il successo e l’insuccesso, uccidere la balena bianca o sfasciare la nave; non ci si deve arrendere alla materia incomprensibile, non ci si deve sedere. Siamo qui per questo, per sbagliare e correggerci, per incassare colpi e renderli. Non ci si deve mai sentire disarmati: la natura è immensa e complessa, ma non è impermeabile all’intelligenza; devi girarle intorno, pungere, sondare, cercare il varco o fartelo.]*

*Il sistema periodico, Primo Levi*