



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Ingegneria Industriale DII

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali

TESI DI LAUREA MAGISTRALE

Trattamenti con laser ad eccimeri su film sol-gel di CeO₂

Relatore: Prof. Alessandro Martucci

Correlatrice: Dott.ssa Elena Colusso

Laureanda: Caterina Cesaroni

Matricola: 1160018

Anno Accademico 2019/2020

Ringraziamenti

Questi anni universitari sono stati un'esperienza unica e vorrei dedicare queste poche righe per ringraziare tutti coloro che mi hanno accompagnato lungo questo percorso.

Grazie di cuore alla mia famiglia. Mia sorella, mia madre e mio padre, che mi sono sempre stati accanto e mi hanno supportato in qualsiasi situazione rendendo questo viaggio un po' più leggero. Con la loro pazienza e il loro appoggio sono riuscita ad arrivare al traguardo che mi ero prefissata, superando una sfida alla volta senza perdere fiducia in me stessa.

Grazie al Professor Alessandro Martucci e alla Dottoressa Elena Colusso, che con la loro passione e dedizione sono riusciti a rendere questa esperienza di tirocinio una vera e propria scoperta delle infinite risorse che questo mondo ha da offrirci. Ammiro la loro professionalità e porterò sempre con me il generoso ricordo di aver avuto la possibilità di lavorare con loro.

Grazie ai miei più cari amici, Federico, Andrea e Nicola. Il vostro appoggio e la vostra amicizia ha avuto un significato molto importante in questi anni. Siete stati miei complici e miei compagni di avventura, sollevandomi e regalandomi la gioia che solo voi siete in grado di trasmettere.

Grazie a tutte le meravigliose persone che ho avuto il piacere di incontrare, e di ritrovare, in questo viaggio. Alberto, Giulia, Lorenzo, Davide, Ivan, Alessandra e Nicholas. Siete stati la spezia che ha dato sapore ai noiosi semestri trascorsi tra libri, registrazioni e appunti presi male. Porterò sempre nel cuore i bei momenti passati assieme con la speranza che in futuro ce ne siano di altrettanti.

Arrivati a questo punto, buona fine e buon principio.

Caterina

Abstract

Lo scopo del presente lavoro di tesi è quello di ottenere un rivestimento di CeO_2 idrofobico mediante trattamento con laser ad eccimeri.

Dopo una approfondita ricerca bibliografica preliminare, sono state selezionate due sintesi sol-gel per l'ottenimento di ossido di cerio CeO_2 . I rivestimenti, depositati su substrati di silicio mediante tecnica spin-coating, sono stati trattati alle temperature di 500°C e 1000°C per confrontare la loro stabilità alla temperatura e la capacità di cristallizzazione. In seguito a tale prova, è stata selezionata la seconda sintesi come la migliore delle due.

I rivestimenti derivanti dalla deposizione della sintesi selezionata sono stati sottoposti a trattamento termico convenzionale in forno e a trattamento con laser ad eccimeri, in modo da indagare le differenze e analogie tra i due diversi approcci. In seguito al trattamento dei film mediante laser ad eccimeri, sono stati riscontrati importanti miglioramenti nella cristallizzazione del film e nelle dimensioni dei cristalliti. Inoltre, è stato rilevato un miglioramento nell'idrofobicità del rivestimento grazie alla rugosità superficiale indotta dalla radiazione UV. Infine, si è osservato un peggioramento della resistenza all'abrasione e della trasparenza ottica in condizioni di trattamento piuttosto severe.

Questo tipo di studio ha incontrato alcuni limiti, come l'impossibilità di effettuare misurazioni ellissometriche per la valutazione dello spessore e dell'indice di rifrazione dei film trattati al laser.

Indice

INTRODUZIONE

Capitolo 1: Laser a eccimeri	1
1.1 Aspetti generali e campi di utilizzo.....	1
1.2 Fisica del funzionamento del laser a eccimeri.....	2
1.3 Design di un laser.....	5
Bibliografia e sitologia.....	8
Capitolo 2: Sintesi e deposizione di film sottili con metodo sol-gel	9
2.1 Film sottili.....	9
2.2 Sintesi di film sottili.....	10
2.2.1 Metodo sol-gel.....	10
2.2.1.1 Introduzione e cenni storici.....	10
2.2.1.2 Generalità, vantaggi e svantaggi.....	11
2.2.1.3 Precursori e meccanismo di reazione.....	14
2.2.1.4 Idrolisi.....	16
2.2.1.5 Condensazione.....	20
2.2.1.6 Sale di nitrato come precursore e acido citrico come agente chelante....	23
2.3 Metodi di deposizione.....	25
2.3.1 Introduzione generale.....	25
2.3.2 Spin coating.....	25
2.3.2.1 Processo di deposizione.....	25
2.3.2.2 Fattori influenzanti.....	27
2.3.2.3 Vantaggi, svantaggi e difetti.....	28
2.4 Trattamento post deposizione.....	32
2.4.1 Aging.....	32
2.4.2 Drying.....	33
2.4.3 Firing.....	33
2.4.4 Trattamento con laser a eccimeri.....	34
Bibliografia e sitologia.....	35
Capitolo 3: Sintesi di Film di CeO₂ e metodi di caratterizzazione	37
3.1 L'ossido di cerio e le sue proprietà.....	37

3.2 Sintesi mediante tecnica sol-gel.....	39
3.2.1 Prima sintesi con i cloruri.....	40
3.2.2 Seconda sintesi con i nitrati.....	40
3.3 Preparazione dei campioni e deposizione.....	41
3.4 Trattamento termico.....	42
3.4.1 Trattamento termico convenzionale.....	43
3.4.2 Trattamento con laser ad eccimeri.....	44
3.5 Metodi di caratterizzazione.....	45
3.5.1 Diffrattometria a raggi X.....	46
3.5.2 Ellissometria.....	48
3.5.3 Angolo di contatto.....	50
3.5.4 Microscopio ottico (OM).....	52
3.5.5 Microscopio elettronico a scansione (SEM).....	53
3.5.6 Spettrofotometro standard.....	54
Bibliografia e sitologia.....	57
Capitolo 4: Risultati sperimentali.....	59
4.1 Confronto tra le due sintesi.....	59
4.2 Trattamento mediante laser a eccimeri.....	68
4.2.1 Effetto sulla cristallizzazione.....	69
4.2.2 Effetto del trattamento sulla microstruttura superficiale.....	78
4.2.3 Effetto su substrato di vetro.....	89
Bibliografia e sitologia.....	96
Capitolo 5: Conclusioni.....	97
Appendice A.....	A-1
A.1 Script utilizzati per programmare il laser.....	A-1
A.1.1 Script per campioni su substrato di silicio.....	A-1
A.1.2 Script per campioni su substrato di vetro trattati a 40 mJ/cm ²	A-3
A.1.3 Script per campioni su substrato di vetro trattati a 70 mJ/cm ²	A-4
Appendice B.....	B-1
B.1 Dati sperimentali raccolti durante il trattamento al laser su campioni di silicio.....	B-1
B.1.1 Campione di 1 layer.....	B-1
B.1.2 Campione di 3 layer.....	B-2
B.1.3 Campione di 5 layer.....	B-3

B.2 Dati sperimentali raccolti durante il trattamento al laser su campioni di vetro.....	B-4
B.2.1 Campioni di 1 layer trattati a 40 mJ/cm ² e 70 mJ/cm ²	B-4
B.2.2 Campioni di 3 layer trattati a 40 mJ/cm ² e 70 mJ/cm ²	B-5

Introduzione

L'obiettivo del presente lavoro di tesi è quello di ottenere un rivestimento di CeO_2 idrofobico mediante trattamento con laser ad eccimeri. Tale applicazione risulta di notevole interesse nel contesto scientifico poiché rappresenta una tecnica innovativa per il trattamento di rivestimenti depositati su supporti sensibili alla temperatura, come leghe leggere e polimeri. Trattandosi di uno studio preliminare, si sono indagati gli effetti della radiazione del laser su film depositati su substrati di silicio e di vetro.

L'ossido metallico scelto per questo tipo di indagine è l'ossido di cerio CeO_2 perché, secondo quanto riportato in letteratura, presenta un'intrinseca idrofobicità, come tutti gli altri ossidi di terre rare. Questo tipo di caratteristica è preziosa per le più svariate applicazioni nei diversi campi dell'ingegneria, come per esempio la progettazione di scambiatori di calore.

La tecnica scelta per la sintesi dell'ossido di cerio è il metodo sol-gel. Alcuni tra i vantaggi che questo metodo offre sono il controllo del processo, la sua flessibilità, le basse temperature e il basso costo. Rappresenta, perciò, una validissima alternativa ai metodi tradizionali di sintesi degli ossidi metallici, che prevedono trattamenti a temperature superiori a 400°C .

La tesi è organizzata in cinque capitoli e due appendici finali. I primi due capitoli trattano dell'aspetto teorico del presente studio, in particolare vengono approfonditi il principio di funzionamento del laser ad eccimeri nel primo, e la chimica dietro la tecnica sol-gel nel secondo. La trattazione prosegue con il capitolo 3 e 4 che illustrano, rispettivamente, tutti i metodi di sintesi e di analisi utilizzati con i relativi risultati commentati e contestualizzati. L'ultimo capitolo racchiude le conclusioni e tutte le osservazioni effettuate sulla base dei risultati ottenuti. Infine, in allegato alle appendici A e B si trovano gli script utilizzati per la programmazione del trattamento al laser e i dati sperimentali ricavati da esso.

Capitolo 1

Laser a eccimeri

Nel seguente capitolo viene presentato lo strumento oggetto di studio di questa tesi, il laser a eccimeri. Dopo una breve introduzione sul suo principio di funzionamento e il tipo di applicazioni che tale tecnologia trova nel mondo odierno, si passa alla contestualizzazione del suo impiego nel presente lavoro di tesi. Lo scopo di questo capitolo è quello di fornire una migliore comprensione della natura dello strumento in questione, fornendo i mezzi per la corretta interpretazione dei dati sperimentali presenti nei capitoli successivi. I principi di fisica illustrati nel presente capitolo sono preliminari poiché questa sezione non si prefigge l'obiettivo di entrare nei minimi dettagli della trattazione teorica, non essendo l'oggetto di questo lavoro di tesi. Al contrario, l'intento è di indirizzare il focus verso le basi generali del funzionamento del laser a eccimeri, in modo tale da averne una visione più concreta. Per un'analisi più approfondita in materia si rimanda al manuale *Excimer Laser Technology*, D. Basting, G. Marowsky, Springer.

1.1 Aspetti generali e campi di utilizzo

Il laser a eccimeri è una delle fonti più potenti di radiazione UV esistente al mondo, il cui nome deriva dalla combinazione delle parole "dimerico eccitato" (**dimerico** eccitato, *excited dimer*). La luce ultravioletta emessa viene prodotta da dei particolari gas ideati appositamente per questo tipo di impiego (per ulteriori dettagli si rimanda al paragrafo 1.3 o 1.4). Le proprietà più rilevanti del laser a eccimeri per applicazioni microstrutturali sono le basse e alte lunghezze d'onda raggiungibili nell'intervallo degli UV, come anche le elevate energie di pulsazione e potenza. I picchi di intensità molto elevati permettono l'impiego delle interazioni non-lineari che si generano per una precisa lavorazione dei materiali, rendendo il laser a eccimeri uno strumento estremamente versatile, con applicazioni che spaziano dall'industria al campo medico. In particolare, i tipi di lavorazione attuabili sui materiali con tale strumento sono la saldatura (*welding*), il taglio (*cutting*), la ricottura (*annealing*), la perforazione (*drilling*), l'alterazione chimica della superficie, il riscaldamento, la vaporizzazione e la pulizia di superfici. In campo medico si ha un largo utilizzo nell'ambito dell'oftalmologia, con esempi di chirurgia refrattiva per la compensazione della miopia e la fotocoagulazione. Infine, gioca un ruolo molto importante anche in chirurgia generale, in dermatologia, in terapeutica, in *imaging* e in applicazioni cosmetiche.

In questo lavoro di tesi il laser a eccimeri è stato impiegato come tecnica innovativa per il trattamento di film sol-gel nanometrici, sostituendolo al consueto metodo di stabilizzazione in forno. Nei capitoli successivi verrà discussa la differenza tra i due metodi, mettendo in evidenza i diversi risultati sperimentali ottenuti.

1.2 Fisica del funzionamento del laser a eccimeri

Come accennato nel paragrafo precedente, il laser a eccimeri è un dispositivo che produce luce laser nella regione ultravioletta dello spettro elettromagnetico. I gas che vengono impiegati per la generazione del fascio UV si chiamano eccimeri, derivanti, come detto prima, dall'abbreviazione delle parole "dimeri eccitati". Un eccimero altro non è che un composto costituito da elementi che, quando si presentano nel loro stato fondamentale, sono tipicamente inerti. La formazione di queste molecole avviene quindi nel momento in cui i singoli atomi degli elementi coinvolti vengono portati al loro stato eccitato. Solo in queste condizioni la formazione del complesso è resa possibile, poiché la particolare struttura elettronica che questi elementi presentano allo stato fondamentale è tale per cui la loro tendenza a reagire con l'ambiente è assolutamente nulla. È chiaro quindi che gli unici gas caratterizzati da questo tipo di comportamento, e di conseguenza adatti all'utilizzo per la produzione di laser, sono i gas nobili. In particolare, i complessi che si vengono a formare sono costituiti da un atomo di gas nobile (Ar, Kr, Xe e F) e uno di alogeno (F e Cl), oppure da due atomi di gas nobile. I più importanti eccimeri, o più precisamente eccimplessi, utilizzati in questo tipo di tecnologia sono ArF, KrF, XeCl e XeF. La produzione di molecole eccitate di eccimero attraverso una scarica elettrica si basa su complessi processi di reazioni al plasma. A titolo di esempio, in figura 1.1 viene mostrato uno schema semplificato delle reazioni a cui va incontro l'eccimero KrF.

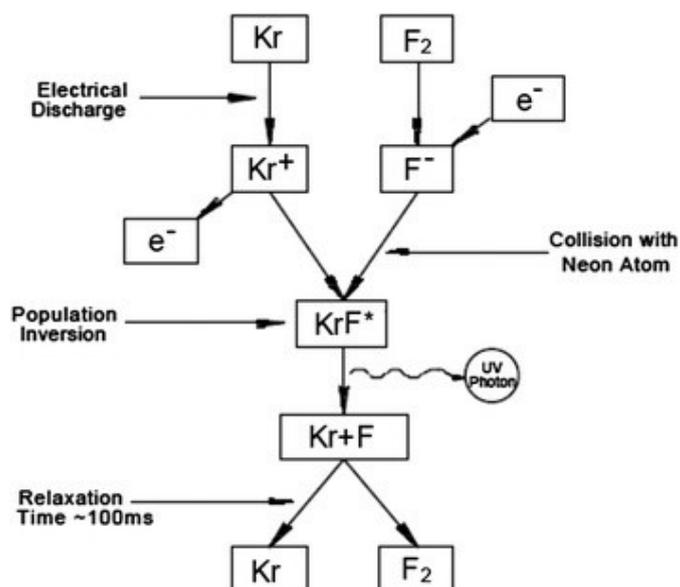


Figura 1.1 Cinetica di formazione dell'eccimero KrF.

La formazione della molecola di alogenuro di gas nobile è controllata da due canali di reazioni differenti^[1]:

1. canale ionico, dove la ricombinazione tra il catione del gas nobile e l'anione alogenuro si verifica in presenza di un corpo estraneo (gas inerte come Ne o He);
2. canale neutro, dove gli atomi di gas nobile eccitati reagiscono con la molecola di alogeno nella cosiddetta reazione "arpione" (*harpooning*).

Queste reazioni si verificano in un arco temporale dell'ordine del nanosecondo e possono essere altamente efficienti. Di seguito viene illustrato un diagramma rappresentante la transizione che l'eccimero subisce all'interno del laser:

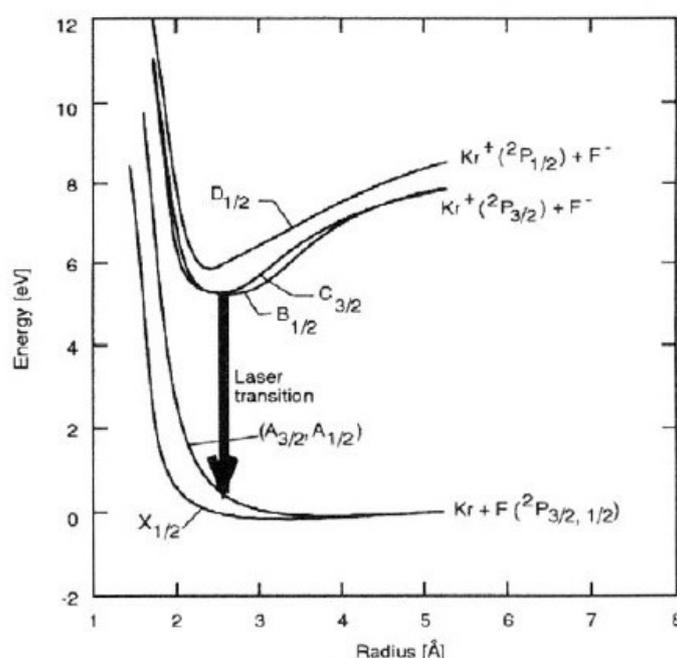


Figura 1.2 Diagramma dell'energia potenziale per l'eccimero KrF allo stato eccitato (sopra) e allo stato fondamentale (sotto).

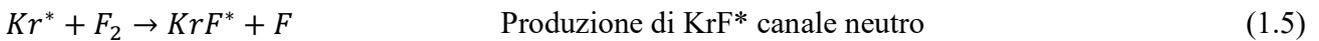
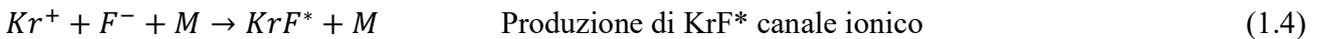
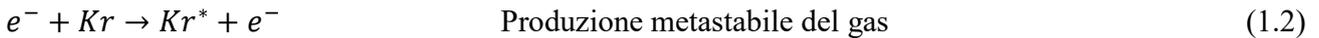
Sebbene nel diagramma illustrato in figura 1.2 la curva dell'energia potenziale dello stato eccitato abbia un minimo, le molecole KrF*¹ risultano comunque parecchio instabili e decadono nel giro di diversi nanosecondi, separandosi in Kr e F con l'emissione di un fotone. Le componenti così formatesi sono disponibili per un altro ciclo di eccitazione. Lo stato di eccitazione entra in competizione con altri processi altrettanto veloci, come le collisioni e il decadimento spontaneo, che conducono la disattivazione dell'eccimero KrF* sempre nell'altro di qualche nanosecondo. Di conseguenza, è necessario l'impiego di una pompa che eroghi una densità di potenza superiore a 1 MW/cm³, valore

¹ * indica lo stato eccitato di un atomo o di una molecola.

raggiungibile solo per sistemi a impulsi. A causa di questo inconveniente, i laser ad eccimeri sono intrinsecamente limitati a operare in modalità pulsante.

Nello specifico, le più importanti espressioni che descrivono le reazioni chimiche, l'eccitazione, l'emissione stimolata e i processi di perdita sono mostrati qui di seguito per l'esempio del KrF^[1]:

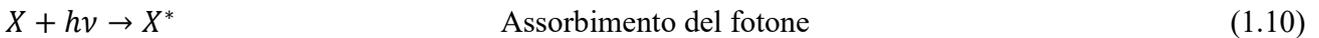
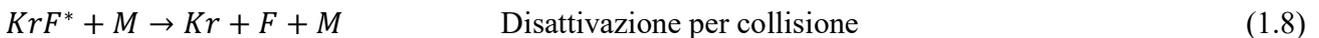
Eccitazione



Emissione stimolata



Perdite



dove M è un corpo estraneo coinvolto nelle collisioni, mentre X rappresenta le impurità presenti nel gas.

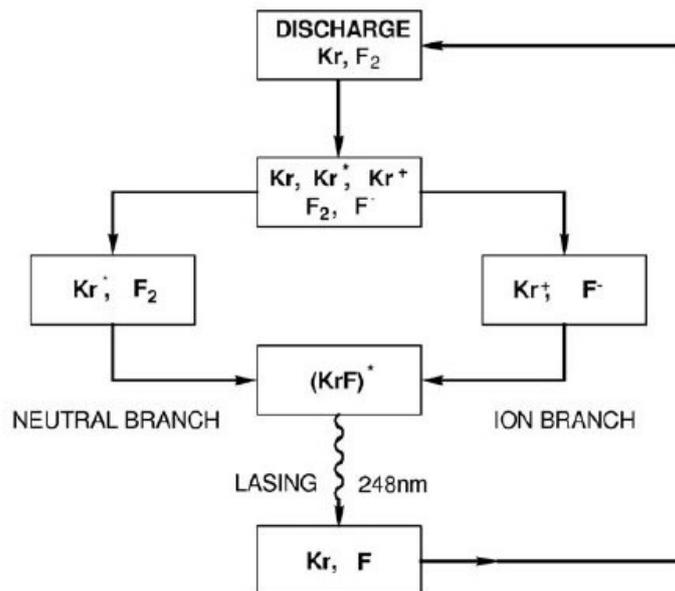


Figura 1.3 Rappresentazione schematica delle reazioni (1.1)-(1.10).

Reazioni simili sono responsabili dei processi di eccitazione ed emissione in altri gas eccimeri biatomici^[2] e triatomici^[3]. In particolare, al variare della molecola utilizzata, la corrispondente emissione UV avrà una propria lunghezza d'onda caratteristica:

Tabella 1.1 Lunghezza d'onda emessa dal decadimento dei principali eccimeri.

Eccimero	Lunghezza d'onda λ (nm)
F ₂	157
ArF	193
KrF	248
XeBr	282
XeCl	308
XeF	351
KrCl	222

1.3 Design di un laser

Sebbene i processi delle reazioni chimiche responsabili dell'eccitazione dell'eccimero sembrano offrire delle condizioni operative ottimali, la realizzazione di sistemi laser ad uso scientifico e industriale è un obiettivo impegnativo. Il design dei laser ad eccimeri è complicato da numerosi fattori:

- le miscele di gas usate nel laser contengono cloruri e fluoruri, che sono altamente corrosivi;
- nel sistema la pressione può arrivare fino a valori di 6×10^5 Pa con volumi di gas impiegato relativamente elevati, rendendo necessaria una progettazione meccanica ad alta resistenza;
- sono necessari dei voltaggi superiori a 40 kV per poter eccitare il gas, rendendo obbligatorio l'utilizzo di isolanti ad elevata resistenza dielettrica.

Questi fattori limitano severamente la scelta dei materiali da impiegare nella costruzione di un laser. In aggiunta, il design di tali strumenti per applicazioni industriali è ben più complicato rispetto a quelli designati per l'utilizzo scientifico e da laboratorio. Al contrario delle applicazioni scientifiche, dove le elevate prestazioni sono il principale requisito, nel campo industriale sorgono diverse problematiche connesse al basso costo, l'affidabilità a lungo termine, la facilità di utilizzo e la sicurezza. Di conseguenza, in questo caso, si preferisce un design con tecnologia basilare e comprovata, essendo consapevoli della possibilità di ricorrere ad approcci più efficienti, ma al contempo più complessi e rischiosi.

Il design di un laser dipende principalmente dal metodo di eccitazione del gas, che può essere eseguito attraverso^[1]:

- fascio elettronico;
- microonde;
- scarica del gas.

Nel primo caso, l'energia di eccitazione è trasmessa da un fascio elettronico a pulsazione, che penetra nel tubo contenente il gas attraverso un foglio sottile. Sebbene i sistemi a fascio elettronico possiedano il vantaggio di operare ad elevate energie (fino a diversi kJ), impiegano delle tecnologie ad elevato potenziale complesse e inefficienti. Sono inoltre intrinsecamente limitate dai bassi *repetition rate* a cui devono operare (alcuni Hz). Per le applicazioni industriali, questo tipo di design non risulta appropriato a causa degli elevati costi operazionali, come anche per bassi cicli di vita.

L'eccitazione per microonde viene realizzata applicando il corrispondente segnale elettromagnetico a degli elettrodi collegati al tubo contenente il gas. Nonostante design sperimentali di tale tecnologia siano stati in grado di raggiungere frequenze di pulsazione pari a 8 Hz, anche l'eccitazione per microonde non risulta il metodo adatto per il campo industriale a causa delle basse energie e potenze raggiunte (100 μJ e frazioni di W per pulsazione^[4]).

La tecnologia quasi esclusivamente impiegata per laser a eccimeri affidabili e ad alta potenza è quella che opera mediante la scarica del gas ad elevata pressione, che può fornire diversi joule di energia e *repetition rates* nel range del kHz. La figura 1.4 mostra schematicamente la sezione di scarica del gas di un tipico tubo laser trasversale ad eccimeri eccitati.

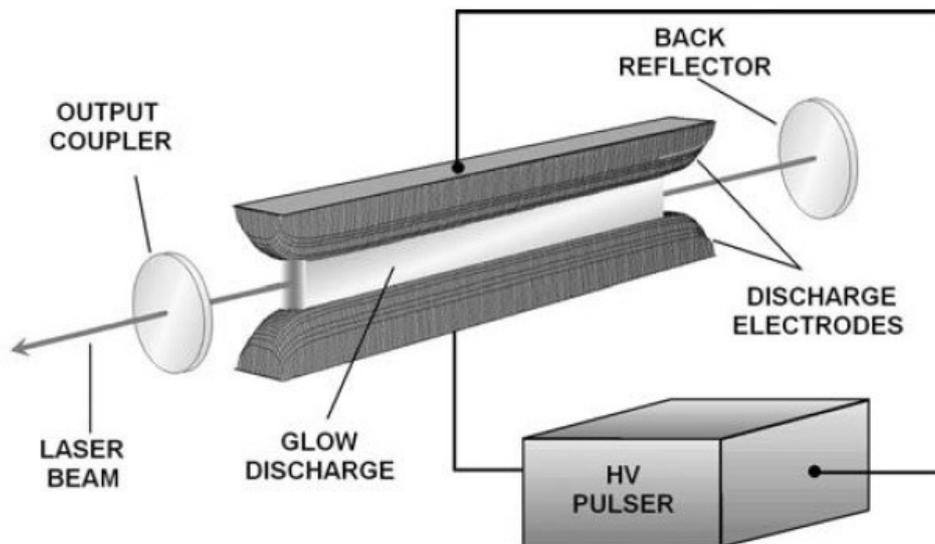


Figura 1.4 Diagramma schematico di un laser ad eccimeri.

L'unità di scarica è integrata all'interno del tubo del laser, che è progettato come un recipiente di gas ad alta pressione. La miscela del gas utilizzato contiene dal 0.05% al 0.5% di alogeni, dal 3% al 10% di gas inerti e "gas tampone" (*buffer gas*) ad una pressione tra i 1.5×10^5 Pa e i 6×10^5 Pa. Questa elevata pressione rende impossibile una scarica continua poiché, dopo una decina di nanosecondi, inizierebbe a degradarsi in una scarica ad arco o a scintilla. Questa condizione non è adatta per il processo di eccitazione, in quanto può portare al danneggiamento degli elettrodi. Di conseguenza, molti laser industriali utilizzano impulsi di eccitazione molto brevi (dai 10 ns ai 30 ns), che terminano la scarica

prima dell'insorgenza di tali difetti. La tecnica di produzione e controllo di una scarica di gas omogenea è cruciale per le performance del laser. I punti più critici sono:

- la preionizzazione del gas;
- la scarica degli elettrodi;
- il sistema di flusso del gas;
- circuito di scarica ad elevata potenza.

L'emissione forzata di fotoni da parte dell'eccimero, in conseguenza alla sua scissione, avviene quindi ad un preciso valore di potenziale prestabilito. Il fascio così prodotto viene amplificato da un sistema di retroazione ottica (*optical feedback system*) che forza la radiazione a oscillare e rimbalzare tra gli specchi posizionati agli estremi della cavità risonante. In questo modo l'emissione viene amplificata e il fascio così formato esce dalla cavità sotto forma di impulso. L'energia della radiazione prodotta dipende dal potenziale della scarica iniziale e dall'invecchiamento della miscela di gas. In altre parole, a parità di potenziale, una miscela di gas "nuova" emette un fascio con energia molto più elevata rispetto a una miscela "invecchiata". Inoltre, la stessa energia può essere erogata a diversi valori di potenziale modificando l'attenuazione del fascio uscente, attraverso la regolazione del sistema a specchi dell'attenuatore. Contestualmente all'utilizzo che è stato fatto del laser a eccimeri nel presente lavoro di tesi, i valori di potenziale resi disponibili erano compresi nell'intervallo 18 – 27 kV. Si ottiene il comportamento ottimale dello strumento, però, in corrispondenza di un range tra 19 – 26 kV, evitando quindi i valori agli estremi. Di conseguenza è necessario regolare il funzionamento dell'attenuatore in relazione al potenziale selezionato in modo da non eccedere il suddetto range.

Bibliografia e sitologia

- [1] D. Basting, G. Marowsky: *Excimer Laser Technology* (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg New York, 2005).
- [2] C.A. Brau: *Excimer Lasers. Topics in Applied Physics*, Vol. 30, 2nd edn. (Springer-Verlag, Berlin, 1983).
- [3] D. Huestis, G. Marowsky, F. Tittel: *Excimer Lasers, Topics in Applied Physics*, Vol. 30, 2nd edn. (Springer-Verlag, Berlin, 1983)
- [4] S. Altmeyer: RWTH Aachen (1993)

Capitolo 2

Sintesi e deposizione di film sottili con metodo sol-gel

Il seguente capitolo inizia con la definizione di film sottile, gettando un breve sguardo alle sue applicazioni non solo a livello ingegneristico e industriale, ma anche in realtà quotidiane più comuni. Successivamente il capitolo prosegue con la teoria relativa alla sintesi e alla deposizione di un generico film sottile nanometrico, con una particolare attenzione rivolta alla tecnica sol-gel poiché, tra tutti, è il metodo impiegato nella procedura sperimentale del presente lavoro di tesi. Vengono illustrati i suddetti argomenti non solo per completezza della trattazione, ma anche per garantire al lettore una più facile comprensione dei capitoli successivi.

2.1 Film sottili

Un film sottile (*thin film*) è uno strato di materiale la cui dimensione caratteristica è lo spessore che, a seconda dei casi, può variare da frazioni di nanometri ($\sim 10^{-9}$ m) a diversi micrometri ($\sim 10^{-6}$ m). I film sottili, anche detti rivestimenti (*coatings*), vengono depositati su materiali di supporto^[1], detti substrati, in modo tale da conferire loro particolari proprietà di superficie assenti nel materiale di base.

Tali strutture ingegneristiche trovano applicazione in oggetti di uso comune; in tutti i dispositivi elettronici odierni i film sottili vengono impiegati per processare e immagazzinare informazioni, come anche isolare i cavi che ne permettono il corretto funzionamento. I televisori LCD sono costituiti da pile di film sottili (*stack*) che si occupano della calibrazione della quantità di luce rossa, verde e blu che attraversa ciascun pixel, in modo da poter creare fino a 17'000'000 di combinazioni cromatiche diverse. Nei telefoni cellulari i film sottili sono implementati per eliminare i riflessi dati dallo schermo e per proteggere le parti elettroniche più sensibili dall'acqua e dall'umidità. Aggiungendo un adeguato rivestimento agli occhiali da vista è possibile eliminare l'abbagliamento provocato dall'eccessiva e incontrollata luminosità delle sorgenti di luce che ci circondano^[2]. Per quello che riguarda il campo ingegneristico i film sottili trovano altrettante applicazioni, per esempio sotto forma di rivestimenti di carbonio (*diamond-like carbon, DLC*) contro l'abrasione provocata dal movimento relativo tra organi meccanici all'interno dei motori delle auto; come alternativa meno costosa nel campo delle celle fotovoltaiche; come sensori elettrochimici e ottici per la rilevazione di gas inquinanti.

Si può affermare quindi che i film sottili rappresentano una componente sostanziale della vita di tutti i giorni, come anche un elemento estremamente versatile da poter sfruttare nei più svariati campi di utilizzo.

2.2 Sintesi di film sottili

Esistono numerosi metodi per poter ottenere un film sottile e si differenziano tra loro per il tipo di tecnologia impiegata, la procedura sperimentale a livello operativo e la natura del meccanismo in sé.

Possiamo quindi distinguere tre principali categorie:

- Accrescimento in fase vapore, tra cui: evaporazione, crescita epitassiale da fasci molecolari (*molecular beam epitaxy, MBE*), sputtering, deposizione chimica in vapore (*chemical vapor deposition, CVD*), deposizione di strati atomici (*atomic layer deposition, ALD*);
- Accrescimento in fase liquida, tra cui: deposizione elettrochimica, deposizione con soluzione chimica (*chemical solution deposition, CSD*), film di Langmuir-Blodgett, monostrati auto-assemblati (*self-assembled monolayers, SAMs*);
- Deposizione con flusso viscoso, tra cui: film sol-gel, film polimerico.

Nelle prime due classi elencate sono previste sia la fase di nucleazione che quella di accrescimento delle particelle solide sul substrato partendo, rispettivamente, da una fase gas o da una liquida. Nello specifico si ha una nucleazione eterogenea e, di conseguenza, fanno parte della categoria dei metodi di accrescimento. Ben diverso è il meccanismo della deposizione con flusso viscoso, in quanto non sono previsti alcuna nucleazione ed accrescimento, ma si tratta di una semplice deposizione di un liquido viscoso sul substrato a reazioni chimiche ultimate. Quest'ultimo infatti si distingue dai precedenti due poiché viene classificato come metodo di deposizione e non di accrescimento^[3].

Fa parte dell'ultima categoria il metodo sol-gel, che viene illustrato in maniera più approfondita nel paragrafo successivo.

2.2.1 Metodo sol-gel

2.2.1.1 Introduzione e cenni storici

L'interesse verso la tecnica sol-gel risale alla metà del XIX secolo. I primi studi incentrati sui gel di silice furono condotti da Ebelman e Graham, con lo scopo di ottenere materiali vetrosi e ceramici. Successivamente, nel periodo compreso tra la fine del 1800 e il 1920, i gel diventarono di considerevole interesse grazie all'osservazione del fenomeno della formazione degli anelli di Liesegang. A partire dagli anni '50 e '60 del secolo scorso, Roy e collaboratori, grazie alla disponibilità di questa nuova tecnologia, furono in grado di sintetizzare un gran numero di nuovi materiali ceramici contenenti Al, Si, Ti, Zr, che non potevano essere ricavati attraverso i metodi tradizionali. Nello stesso periodo, gli studi pionieri di Iler sulla chimica della silice condussero allo sviluppo commerciale della polvere colloidale della medesima. Successivamente, Stober estese il lavoro di Iler arrivando a sviluppare quello che oggi è conosciuto come "metodo Stober" per l'ottenimento di nanoparticelle colloidali di silice. La tecnica sol-gel ha inoltre permesso la sintetizzazione di fibre ceramiche policristalline e vetrose, come anche una grande varietà di film e rivestimenti. Ne sono un esempio i rivestimenti antiriflesso di ossido di indio e stagno (ITO) applicati alle finestre di vetro per migliorare

le caratteristiche di isolamento. Altri lavori svolti su rivestimenti sol-gel sono stati esaminati da Schroeder^[4], Mackenzie^{[5][6]} e Wenzel^[7].

L'interesse sviluppatosi verso questo nuovo metodo di sintesi risiede nella potenziale alta purezza e omogeneità dei prodotti, come anche le basse temperature di processo rispetto alla fusione del vetro o ai metodi tradizionali impiegati per i ceramici. Il crescente impiego di pratiche alternative per la produzione di nuovi materiali con proprietà uniche coincide con la sempre maggiore consapevolezza che i metodi standard di processing dei materiali possedevano limitazioni intrinseche per quello che riguarda l'omogeneità, dovute al difficile controllo dell'agglomerazione. Per millenni i ceramici sono stati prodotti attraverso la medesima tecnologia: polveri, naturali o sintetiche, vengono modellate in manufatti e successivamente densificati a temperature prossime a quella di liquidus. Anche la tecnologia della produzione del vetro è rimasta invariata fondamentalmente dalla preistoria: le particelle vengono sciolte, omogeneizzate e modellate.

L'obiettivo del sol-gel è di controllare in generale le superfici e le interfacce dei materiali durante i primissimi stadi della produzione. Uno dei fattori essenziali per la maggiore comprensione scientifica del processo sol-gel è l'attuale disponibilità di nuove tecniche analitiche e di calcolo capaci di investigare su scala nanometrica i processi di idrolisi, policondensazione, disidratazione e densificazione dei materiali. Ne sono alcuni esempi la risonanza magnetica nucleare (*nuclear magnetic resonance, NMR*), lo scattering di raggi X di piccolo angolo (*X-ray small-angle scattering, XSAS*), la spettroscopia Raman, la spettroscopia fotoelettronica a raggi X (*XPS*), la calorimetria differenziale a scansione (*DSC*) e la spettroscopia di rilassamento dielettrico (*DRS*)^[8].

2.2.1.2 Generalità, vantaggi e svantaggi

Come accennato nel paragrafo precedente, il metodo sol-gel è un tipo di sintesi che permette di ottenere materiali vetrosi, ceramici e ibridi organici-inorganici a partire da un sol liquido. Selezionando correttamente le reazioni chimiche e le variabili di processo, è possibile ricavare strutture di natura porosa, materiali cristallini o amorfi, fibre, polveri, monoliti compatti e film sottili.

Il concetto dietro la sintesi sol-gel è quello di dissolvere il composto di interesse in un solvente per poi riportarlo allo stato solido in maniera altamente controllata, attraverso le tradizionali reazioni di idrolisi e condensazione. Il processo sol-gel può essere riassunto nei seguenti passaggi chiave^[9]:

1. Sintesi del sol tramite idrolisi e parziale condensazione del precursore;
2. Formazione del gel attraverso policondensazione;
3. Invecchiamento con proseguimento della condensazione all'interno del reticolo del gel, spesso con contrazione ed espulsione del solvente;
4. Asciugatura (*drying*) del gel;
5. Eventuale rimozione dei gruppi superficiali M-OH attraverso calcinazione a temperature fino pari a 800°C.

Un sol è una sospensione colloidale stabile di particelle solide in un solvente. In altre parole, la dimensione estremamente ridotta della fase dispersa (1-1000 nm) fa sì che le forze gravitazionali siano

trascurabili e che le interazioni tra le particelle siano dominate da forze a corto raggio (i.e. Van der Waals, cariche superficiali). La stabilizzazione delle particelle colloidali, data dalla repulsione elettrostatica, è dovuta alla formazione di un doppio strato elettrico, da cui il nome della rispettiva teoria. L'instaurazione di quest'ultimo fa sì che le particelle si trovino in uno stato fisico tale per cui non sono disciolte nel solvente, non si agglomerano e non sedimentano.

Più precisamente un sol può essere distinto in due tipologie differenti^[4]:

- sol particolato: la fase dispersa consiste in particelle solide non polimeriche;
- sol polimerico: sospensione di macromolecole ramificate, dove la fase solida contiene particelle di ossidi densi con dimensioni non superiori a 1 nm.

La differenza tra i due tipi di sol appena descritti viene illustrata a livello grafico nella figura 2.1:

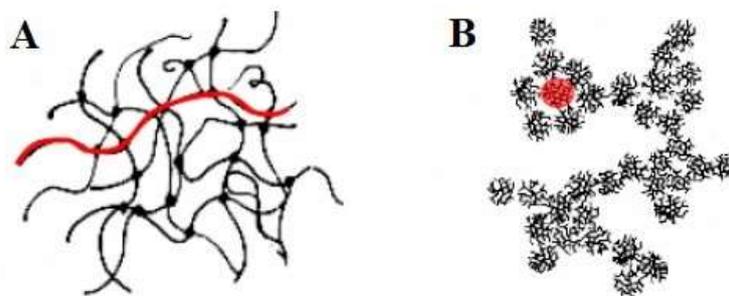


Figura 2.1 Immagine rappresentante la diversa struttura della fase dispersa rispettivamente in un sol polimerico (A) e in un sol particolato (B).

In generale, è anche vero che la fase dispersa può avere una configurazione intermedia alle due precedenti: questa possibilità si verifica nel caso in cui nelle macromolecole polimeriche domini di più la struttura sferica rispetto allo sviluppo elongazionale.

Come accennato all'inizio del paragrafo, i sol sono estremamente versatili dal punto di vista dei prodotti di reazione ottenibili. Questa variabilità dipende dai passaggi sperimentali impiegati successivi all'ottenimento della sospensione colloidale. Per esempio, inducendo la precipitazione del colloide nel solvente, è possibile ricavare delle particelle solide e uniformi (figura 2.2-1). Alternativamente il sol può essere usato per depositare un film sottile (figura 2.2-2) tramite evaporazione o gelificazione. In questo modo, durante la deposizione della soluzione sul substrato, il solvente evapora e le particelle iniziano a compattarsi per dare uno xerogel, che viene consolidato successivamente in un film compatto.

Il sol può essere anche trasformato convenientemente in un gel. Quest'ultimo viene definito come una rete tridimensionale continua, corrispondente ad uno scheletro solido di macromolecole o particelle agglomerate, contenente pori interconnessi pieni di solvente. Entrambe queste fasi hanno dimensioni colloidali (1-100 nm).

Nel 1996 Kakihana fornì una precisa classificazione dei gel, secondo la quale si distinguono in^[9]:

- colloidali;
- polimeri metallo-ossidi;
- complessi metallici;
- complessi polimerici i, con complesso polimerizzabile *in situ* (metodo pechini);
- complessi polimerici ii, polimeri di coordinamento e reticolazione.

La conversione della sospensione a un reticolo rigido interconnesso è resa possibile dall'accrescimento e policondensazione delle particelle o dei polimeri costituenti il sol. Una volta ricavato il gel, è possibile estrarre o far evaporare il solvente, ottenendo rispettivamente due strutture finali ben diverse. Nel primo caso è necessario operare in condizioni supercritiche, in modo tale che le fasi solida, liquida e gassosa siano in equilibrio tra loro.

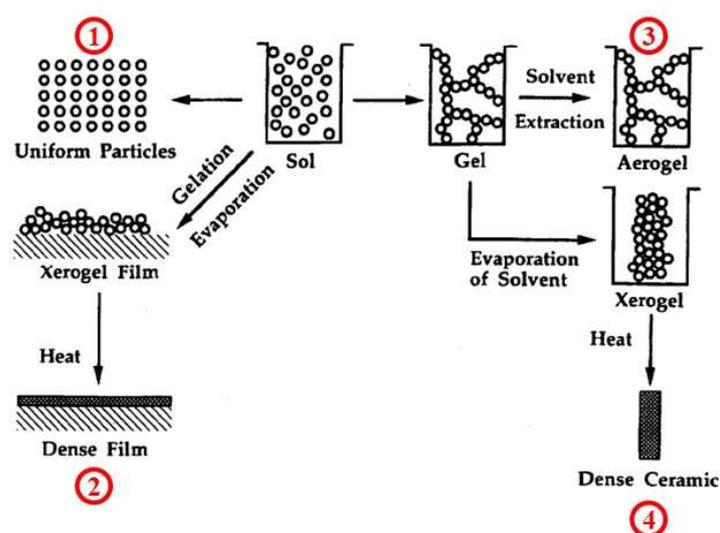


Figura 2.2 Schema illustrativo delle possibili reazioni chimiche impiegabili successivamente all'ottenimento di un sol. Come si vede da figura, i principali prodotti di reazione sono: nanoparticelle uniformi (1), un film compatto (2), un aerogel (3) e un monolite compatto (4).

In questo modo è possibile rimuovere il solvente tramite estrazione senza che si creino interfacce solido-liquido, che porterebbero alla formazione di stress interni. In assenza di forze capillari, la struttura è in grado di autosostenersi senza collassare o contrarsi. In questo modo si ottiene un aerogel (figura 2.2-3). Nel caso invece della diretta evaporazione del solvente, le particelle si agglomerano in uno xerogel che, in seguito ad un'adeguata essiccazione, si trasforma in un monolite compatto (figura 2.2-4). Alternativamente, l'impregnazione dei pori con materiali organici e inorganici porta alla formazione di svariati materiali compositi^[10].

In ragione alla sua natura, esistono diversi vantaggi nell'impiego di tale tecnologia^[10]:

- possono essere preparati composti multicomponenti con una precisa stechiometria miscelando sol differenti;

- può essere raggiunta un'elevata omogeneizzazione a livello molecolare in breve tempo, anche durante la formazione del gel;
- possibilità di controllare la morfologia e le dimensioni delle particelle;
- elevata purezza grazie alla sostituzione dei minerali con materiali sintetici come reagenti;
- durante il riscaldamento del gel, le reazioni che si instaurano sono semplici grazie all'ottima miscelazione dei reagenti;
- temperature di processo basse;
- ridotte perdite per evaporazione;
- limitate reazioni con l'ambiente circostante;
- assenza di trasformazioni di fase.

Il processo sol-gel, però, presenta anche diversi svantaggi rilevanti che è necessario evidenziare^[10]:

- elevato ritiro durante la fase di gelificazione ed essiccazione;
- elevata concentrazione di pori;
- necessaria rimozione di residui indesiderati, come ossidrili e composti organici;
- alto costo della materia prima;
- tempi di processo lunghi;
- difficoltà nella chimica del processo per quello che riguarda il conferimento delle proprietà necessarie e la riproducibilità dello stesso;
- mancanza di una profonda comprensione scientifica delle complessità associate al processo.

A causa dei motivi appena elencati, sono state investite molte energie nello studio dei meccanismi di reazione di idrolisi e condensazione, anche grazie all'impiego di nuovi strumenti analitici analoghi a quelli elencati alla fine del paragrafo precedente. La sintesi sol-gel coinvolge un ampio range di aspetti chimici che, prendendo in considerazione tutti gli step costituenti il processo, porta all'obbligatoria valutazione di un numero di variabili estremamente elevato. Per questo motivo è necessario individuare e investigare solo i parametri più rilevanti riguardanti le desiderate proprietà del materiale^[11].

2.2.1.3 Precursori e meccanismo di reazione

I precursori che vengono impiegati nelle sintesi sol-gel devono possedere alcuni requisiti essenziali affinché possano ritenersi adeguati a tale tipo di impiego^[11]:

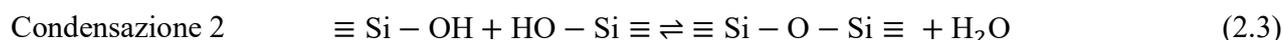
- devono essere solubili nel solvente;
- devono essere sufficientemente reattivi per partecipare al processo di formazione del gel.

Alcuni esempi di precursori sono^[11]:

- sali: nitrati, acetati, formiati e sali formatori di reticolo;
- ossidi modificatori di reticolo;
- idrossidi;
- complessi, come i precursori chelati;
- alcossidi, composti acilici, ammine.

Gli alcossidi sono i precursori sol-gel più comuni, dal momento che sono disponibili per i più importanti elementi^[11]. L'adeguatezza degli alcossidi per la sintesi sol-gel e l'esito delle reazioni dipendono da due fattori ulteriori. Uno di essi è quanto la differenza di elettronegatività tra l'ossigeno e il metallo influenza il carattere ionico del legame M-O. L'altro consiste nell'effetto che la capacità di donare o prelevare elettroni della catena alchilica o arilica possiede sulla stabilità dei gruppi alcossidi. Queste dipendenze influenzano le velocità relative delle reazioni chimiche modificando il grado di oligomerizzazione o polimerizzazione. Infine, l'adeguatezza del precursore impiegato è dettata anche dalle proprie caratteristiche fisiche, come volatilità e densità^[9].

Una volta selezionato il precursore monomero, le reazioni a cui va incontro sono l'idrolisi e la condensazione, a seguito delle quali si vanno a formare delle specie polimeriche composte da legami M-O-M. Solitamente per descrivere il processo sol-gel vengono impiegate tre reazioni, come mostrato di seguito per il silicio:



Nelle reazioni (2.1), (2.2) e (2.3) -R rappresenta un gruppo sostituito generico, trattasi tipicamente di un gruppo alchilico (R = Me, Et, ⁿBu). Nelle reazioni appena illustrate il precursore preso a titolo di esempio è il tetraetilortosilicato (TEOS), ma il concetto ha validità generale anche per alcossidi a base di altri elementi come B, Al, Ti, Ge e Zr^[4]. In seguito alla reazione di idrolisi (2.1), uno dei gruppi alchilici reagisce con l'acqua per dare un silanolo e un alcol. Con le reazioni di condensazione (2.2) e (2.3), il gruppo sostituito -R e l'atomo di idrogeno del gruppo -OH, rispettivamente, vengono ceduti in modo tale da creare il legame -Si-O-Si- a ponte tipico dei silossani.

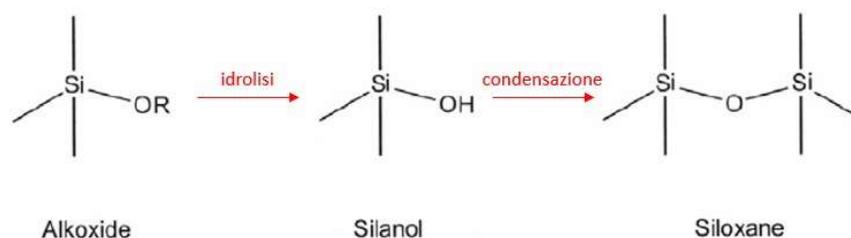


Figura 2.3 Evoluzione della molecola di alcossido in silanolo e poi silossano, conseguentemente alle reazioni di idrolisi e condensazione.

È interessante puntualizzare l'influenza che la valenza dell'atomo metallico esercita sulla struttura finale dei prodotti di reazione. Infatti, per quello che riguarda i silicati, essendo il silicio un atomo con valenza pari quattro, è in grado di generare strutture lineari, planari e tridimensionali a seconda che

siano saturati, rispettivamente, due, tre o quattro legami -OR. Lo stesso vale per gli atomi di Ge, Ti e Zr, mentre per B e Al, avendo valenza pari a tre, la saturazione totale dei legami porterà ad una struttura planare^[4].

Le reazioni (2.1), (2.2) e (2.3) proseguono fino a generare molecole molto estese, costituite da soli legami a ponte -Si-O-Si-, risultando in un vero e proprio processo di polimerizzazione. Con l'avanzamento delle reazioni, la struttura inizia a perdere flessibilità, irrigidendosi e aumentando la viscosità complessiva fino a gelificazione completa.

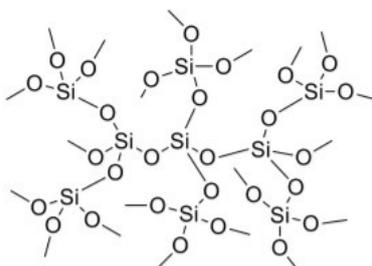


Figura 2.4 Reticolo tridimensionale di silani ottenuto in seguito ad una completa idrolisi.

Idrolisi e condensazione vengono influenzate da diversi fattori, come^[4]:

- il rapporto acqua/alcolossido;
- catalisi acida o basica;
- la natura del gruppo organico -r (effetto induttivo);
- la natura del solvente;
- la concentrazione del catalizzatore;
- la temperatura;

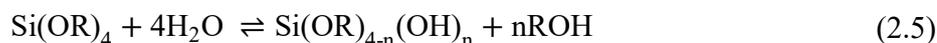
Controllando questi parametri è possibile variare notevolmente la struttura e le proprietà dei prodotti finali. Nei due paragrafi successivi verranno analizzate le reazioni di idrolisi e condensazione per il caso generale del TEOS, mettendo in evidenza come il pH e la natura del gruppo organico -R influenzano il processo. Per una trattazione più completa si rimanda al manuale *Sol-gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, di C. J. Brinker e G. W. Scherer.

2.2.1.4 Idrolisi

La reazione di idrolisi avviene per sostituzione nucleofila di un gruppo alcolico con uno ossidrilico, generando uno stato di transizione intermedio pentacoordinato, sia in condizioni di catalisi acida che basica^[9]. A seconda delle condizioni e del rapporto acqua/alcolossido, la reazione di idrolisi può andare a completezza, saturando tutti e quattro i legami -OR messi a disposizione dal Si:



Oppure può fermarsi anticipatamente portando alla formazione di un prodotto parzialmente idrolizzato:



La velocità di ciascuno step di idrolisi dipende dalla stabilità dello stato di transizione che, a sua volta, dipende dalla capacità dei gruppi -OH o -OR di donare o prelevare elettroni^[9].

Effetto del catalizzatore

L'idrolisi è notevolmente più veloce e completa quando vengono impiegati dei catalizzatori. I più frequenti sono acidi minerali e ammoniaca, mentre altri conosciuti sono l'acido acetico, KOH, le ammine, KF, HF, alcossidi di titanio, alcossidi di vanadio e ossidi.

Pohl e Osterholtz studiarono l'idrolisi dell'alchiltrialcossisilano in soluzione acquosa tamponata, trovandone l'andamento della velocità in funzione del pH.

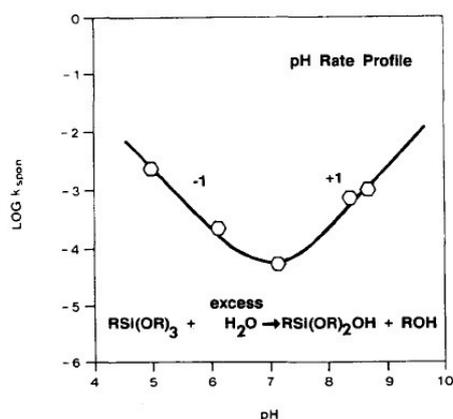


Figura 2.5 andamento della velocità di idrolisi in funzione del pH del alchiltrialcossisilano in soluzione acquosa.

Come si può osservare da figura 2.5, la velocità minima viene registrata ad un valore di pH pari a 7, mentre in condizioni acide e basiche la reazione risulta essere catalizzata, in quanto la pendenza della curva è pari, rispettivamente, a -1 e +1^[12]. L'acidità o la basicità della catalisi durante la reazione di idrolisi gioca un ruolo estremamente importante nella struttura del reticolo finale.

In condizioni acide, il gruppo alcossi è protonato in un primo step veloce. La presenza di questa carica positiva appena acquisita diminuisce la densità elettronica del silicio rendendolo più elettrofilo e quindi più suscettibile all'attacco dell'acqua. Quest'ultima attacca la molecola, legandosi ad essa e acquisendo una parziale carica positiva. Il sistema si trova in uno stato di transizione intermedio pentacoordinato in cui la carica positiva del gruppo alcossi protonato viene ridotta dalla presenza della molecola d'acqua. In questo modo l'alcol risulta essere un miglior gruppo uscente^[12].

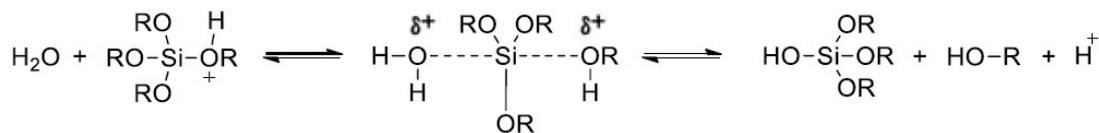


Figura 2.6 Meccanismo di idrolisi in catalisi acida.

In condizioni basiche, l'acqua si dissocia per produrre anioni ossidrili nucleofili in un primo step veloce. L'anione ossidrile attacca l'atomo centrale di silicone e, secondo un meccanismo $\text{S}_{\text{N}}2$, si ha la formazione anche in questo caso di un intermedio di reazione stabile pentacoordinato. Tale stato intermedio si sviluppa in un ulteriore stato di transizione in cui qualsiasi gruppo sostituito presente nella molecola può acquisire una parziale carica negativa. In questo modo si arriva al termine della reazione con l'uscita del gruppo $-\text{OR}$ e la consolidazione del gruppo $-\text{OH}$ ^[12].

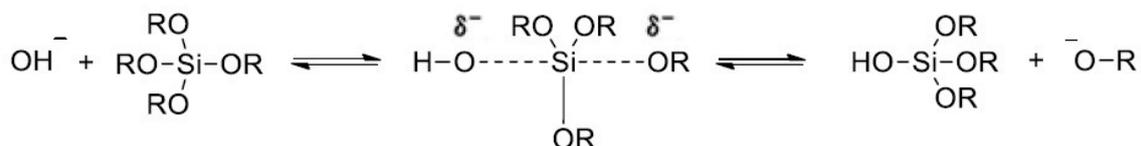


Figura 2.7 Meccanismo di idrolisi in catalisi basica.

Si può quindi concludere che in condizioni basiche gli step di idrolisi diventano progressivamente più veloci, portando alla completa sostituzione dei gruppi $-\text{OR}$ con i gruppi $-\text{OH}$ prima che la reazione di condensazione abbia inizio. In condizioni di acidità, invece, il primo step di idrolisi è tipicamente il più veloce. In questo caso la condensazione inizia prima che l'idrolisi sia completa^[9].

Natura del gruppo organico -R

I fattori sterici esercitano una delle influenze più importanti sulla stabilità idrolitica degli organosilani. La complessità dei gruppi sostituenti $-\text{R}$ ritarda l'idrolisi degli alcossisilani, in quanto la sua velocità diminuisce all'aumentare della ramificazione dei gruppi alcossi. Nella seguente tabella vengono illustrati gli effetti che la lunghezza della catena alchilica e il suo grado di ramificazione esercitano sulla costante cinetica di reazione.

Tabella 2.1 Costanti cinetiche della reazione di idrolisi di alcossisilani catalizzata in ambiente acido.

R	k $10^2 \text{ (l mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ [H}^+ \text{]}^{-1})$
C_2H_5	5.1
C_4H_9	1.9
C_6H_{13}	0.83
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$	0.30

Dallo studio dell'idrolisi dei metiletossisilani, è evidente la presenza di una certa dipendenza della velocità di reazione dal grado di sostituzione della molecola, con conseguente instaurazione di effetti induttivi (figura 2.8).

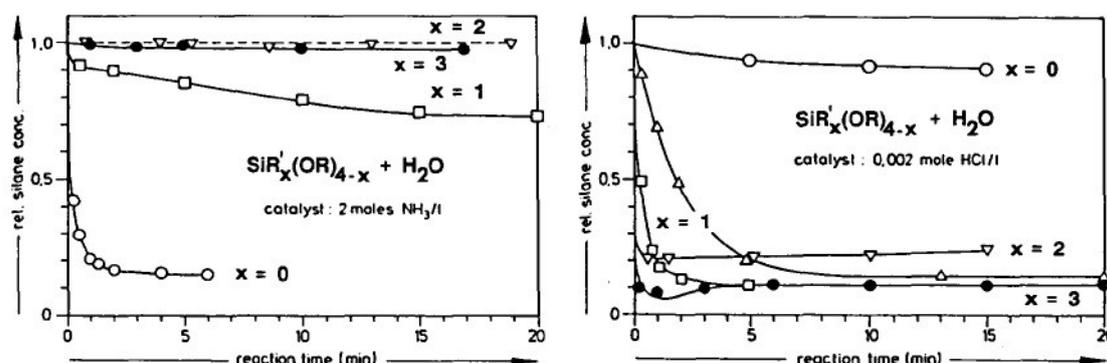


Figura 2.8 Andamento della reazione di idrolisi (espressa sotto forma di concentrazione di silicio residuo in funzione del tempo di reazione) di differenti silani in etanolo catalizzata in ambiente acido e basico: • $(\text{CH}_3)_3\text{SiOC}_2\text{H}_5$; ▽ $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$; □ $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$; ○ $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$; △ $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ (fonte: Brinker 1988).

La figura 2.8 mostra che, in condizioni acide (HCl), la velocità di idrolisi aumenta con il grado di sostituzione dei gruppi alchilici, mentre, in ambiente basico (NH₃), si osserva il comportamento opposto. La consistente accelerazione e decelerazione dell'idrolisi all'aumentare del grado di sostituzione, rispettivamente, in condizioni acide e basiche, suggerisce che il meccanismo sia soggetto ad effetto induttivo.

Poiché l'aumento di stabilità dello stato di transizione si traduce in un aumento di velocità di reazione, gli effetti induttivi dimostrano la formazione di uno stato di transizione possedente carica positiva o negativa, rispettivamente, in condizioni acide o basiche. In condizioni acide, la velocità di reazione aumenta con la presenza di sostituenti che riducono l'ingombro sterico attorno all'atomo di silicio. I sostituenti che donano elettroni aiutano a stabilizzare la carica positiva in sviluppo e aumentano leggermente la velocità di idrolisi. In condizioni basiche il silicio acquisisce una carica negativa formale nell'intermedio, rendendo il meccanismo sensibile agli effetti sterici e induttivi. I sostituenti che prelevano elettroni contribuiscono a stabilizzare la carica negativa del silicio e ad accentuare la velocità dell'idrolisi, mentre i sostituenti che donano elettroni rallentano il processo^[12].

Queste osservazioni portano a concludere che in condizioni acide la velocità di idrolisi va diminuendo con ciascuno step di idrolisi successivo, mentre in condizioni basiche, il più accentuato carattere elettrone-attrattore del gruppo -OH rispetto a -OR, porta ciascuno step di idrolisi a verificarsi via via sempre più velocemente con il proseguire delle reazioni chimiche^[12].

La densità elettronica sull'atomo di silicio cresce secondo il seguente ordine^[13]:



All'aumentare della densità elettronica sull'atomo centrale di silicio, ossia all'aumentare del carattere elettron-donatore dei sostituenti, aumenta la basicità degli stessi, stabilizzando la carica positiva dell'intermedio di reazione. Al contrario, se si riduce la densità elettronica sul silicio, aumenta l'acidità dei protoni sui silanoli rimanenti, stabilizzando la carica negativa presente nello stato di transizione.

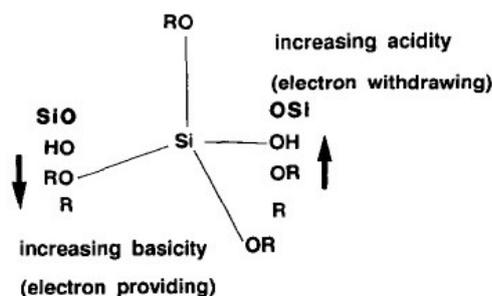
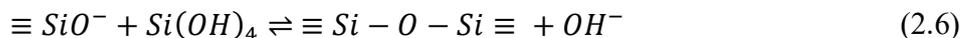


Figura 2.9 Effetto induttivo dei sostituenti R, OR, OH e OSi attaccati all'atomo centrale di Si.

2.2.1.5 Condensazione

La condensazione è il secondo step della chimica del processo sol-gel e il suo meccanismo più largamente accettato prevede l'attacco di una molecola di alcossido da parte di un silanolo deprotonato nucleofilo:



Nello specifico questo tipo di attacco può essere subito sia da un silanolo che da un alcossido, secondo le reazioni (2.2) e (2.3). Queste ultime illustrano due diverse tipologie di condensazione che prendono rispettivamente il nome di dealcolazione, con espulsione di una molecola di alcool, e disidratazione, con eliminazione di acqua.

A seconda delle condizioni, la condensazione può risultare nella formazione di un ampio range di prodotti che variano da network molecolari e particelle colloidali. Infatti, l'avanzamento della condensazione dipende dal grado di completezza della reazione di idrolisi, dal momento che, affinché avvenga, è necessario che sia presente almeno un gruppo silanolo attaccato al silicio centrale. Se l'idrolisi arriva a completezza prima che si verifichi il primo step di condensazione, il prodotto risultante rende disponibili tutti siti presenti per le successive reazioni. Al contrario, se dopo la fase di idrolisi il prodotto di reazione sarà solo parzialmente idrolizzato, i siti messi a disposizione per la reazione di condensazione saranno inferiori.

Effetto del catalizzatore

Come accennato nel paragrafo precedente, la comprensione degli effetti catalitici è spesso molto complicata a causa della sempre maggiore acidità dei gruppi silanoli che si vengono a creare durante la polimerizzazione^[12].

Pohl e Osterholtz investigarono la condensazione dell'alchilsilanotriolo in bisalchiltetraidrossidisilossano in soluzione acquosa tamponata in funzione del pD (dove D indica deuterio). La velocità minima di reazione venne registrata in corrispondenza del valore $pD = 4.5$, mentre la pendenza della curva negli intervalli di pD rispettivamente inferiori e superiori a tale valore, erano rispettivamente pari a +1 e -1. Ciò sta ad indicare che anche la condensazione è una reazione catalizzata specificatamente in ambiente acido e basico. È interessante comparare tali risultati con la dipendenza del tempo di gelificazione dal pH (figura 2.10), in quanto viene spesso considerato essere un indicatore della cinetica di condensazione per i sistemi sol-gel^[12].

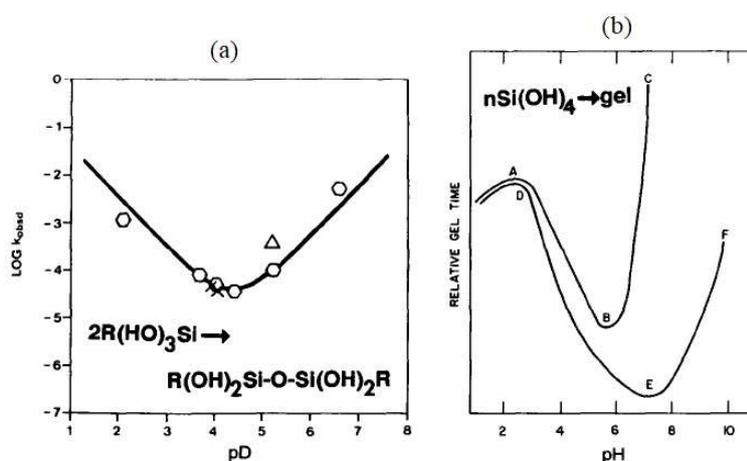


Figura 2.10 (a) profilo di velocità della condensazione dell'alchilsilanotriolo in soluzione acquosa tamponata in funzione di pD (ref. [11]). (b) Tempo di gelificazione ($\propto 1/\text{velocità di condensazione}$) versus pH per silicati (ref. [11]).

Come riportato in figura 2.10 (b), la velocità complessiva di condensazione è massimizzata a pH intermedi a minimizzata a pH pari a 2.5. In condizioni basiche è quindi possibile ottenere sistemi più stabili. Il minimo a $pH \sim 2.5$ corrisponde al punto isoelettrico della silice: i gruppi silanoli superficiali sono protonati e deprotonati a valori di pH più bassi e più alti, rispettivamente. Lo spostamento della velocità minima di reazione da un valore di pD pari a 4.5 ad uno di pH pari a 2.5 riflette non solo il carattere via via sempre più acido dei silanoli con l'avanzamento della condensazione, ma anche l'effetto induttivo che i gruppi sostituenti esercitano sull'atomo di silicio.

Così come per l'idrolisi, anche la condensazione risente quindi dell'influenza dell'utilizzo di catalizzatori acidi e basici. Nel primo caso si ha la protonazione del gruppo silanolo, con abbassamento della densità elettronica dell'atomo centrale di silicio. Questo lo rende elettrofilo ed esposto ad attacchi nucleofili da parte di ulteriori gruppi silanolo. Sostituendo i gruppi alcossido (elettron-donatori), con gruppi OH e SiO⁻ (elettron-attrattori), si destabilizza la formazione di cariche positive nello stato di transizione intermedio, con conseguente rallentamento della cinetica di condensazione^[13].

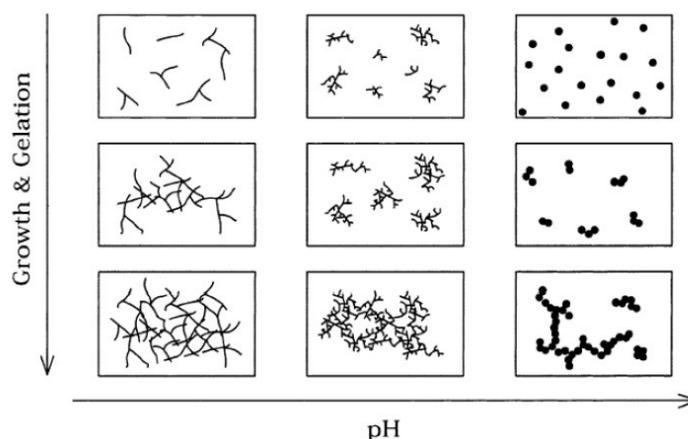


Figura 2.14 Effetto del pH sulla morfologia delle particelle durante le reazioni sol-gel. (Reprinted with permission from ref 252. Copyright 1996 Swiss Chemical Society).

Natura del gruppo organico -R

Durante il processo sol-gel, la condensazione può avvenire mediante due tipologie di reazioni (vedi reazioni (2.2) e (2.3) al paragrafo 2.2.1.3) che possono coinvolgere varie specie chimiche presenti in soluzione, derivanti del precedente stadio di idrolisi verificatosi con diversi gradi di estensione. Per questo motivo gli effetti induttivi e sterici non risultano essere ben documentati per quello che riguarda i tetra alcossidi. Come per i triorganilsilanoli, si assume che anche per gli alcossidi tetrafunzionali si verifichi un abbassamento della velocità di condensazione all'aumentare della lunghezza, del numero e del grado di ramificazione della catena alchilica o aromatica, presente. In altre parole, qualsiasi sostituito che provoca un maggiore ingombro sterico nello stato di transizione, porta ad un ritardo della condensazione. Al contrario, quest'ultima risulta essere accelerata nel caso in cui l'atomo centrale di silicio sia circondato da soli gruppi silanoli. I gruppi alchilici con carattere elettron-donatore riducono l'acidità del corrispondente silanolo, spostando il punto isoelettrico della silice verso valori di pH più elevati (figura 2.10 (a)). Si può affermare infine che, in ambiente acido, l'ingombro sterico dato dai lunghi sostituenti alchilici risulta essere predominante rispetto all'effetto induttivo provocato dagli stessi^[12].

2.2.1.6 Sale di nitrato come precursore e acido citrico come agente chelante

Dopo aver illustrato nei paragrafi precedenti il processo sol-gel per il caso generale dell'alcossido TEOS, nella seguente sezione è necessario specificare il caso particolare in cui lo stesso processo avvenga tramite un reagente differente. Infatti, nel presente lavoro di tesi, il precursore utilizzato per la sintesi è un nitrato, accoppiato all'acido citrico che funge da agente chelante.

Come spiegato al paragrafo 2.2.1.3, gli alcossidi non sono gli unici precursori che vengono utilizzati nella sintesi sol-gel a causa, per esempio, della bassa solubilità in alcol, disponibilità commerciale e difficile preparazione in laboratorio di alcuni di essi, come anche del loro elevato costo.

I precursori più impiegati in questi casi sono i sali inorganici – nitrati e cloruri – o sali organici – composti acetilacetoni e acetati.

Nitrati

I nitrati sono entrati a far parte della famiglia dei precursori per la tecnica sol-gel principalmente per introdurre elementi appartenenti ai gruppi I e II, dal momento che i loro corrispondenti alcossidi presentano una limitata solubilità in alcol. Lavorando con i nitrati è possibile imbattersi in alcune complicazioni, come per esempio la prematura tendenza alla cristallizzazione durante l'asciugatura (*drying*) del gel. Questo implica una perdita di omogeneità del sistema, anche successivamente al trattamento termico, con una distribuzione irregolare degli ioni^[14].

In generale per i composti inorganici, l'idrolisi procede con la rimozione di un protone da uno ione acqua $[MO_NH_{2N}]^{z+}$ per formare un ligante idrossido (M-OH) o osso (M=O). Le reazioni di condensazione coinvolgenti i liganti idrossido risultano in un polimero inorganico in cui i centri metallici sono collegati da ossigeni e ossidrili^[15].

Acido citrico

Una delle molecole organiche più usate nella chimica del processo sol-gel è l'acido citrico. Consiste in un acido triprotico debole contenente tre gruppi carbossilici disponibili per tre dissociazioni consecutive.

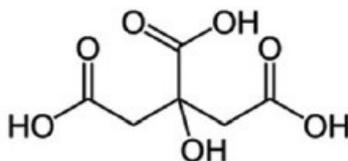
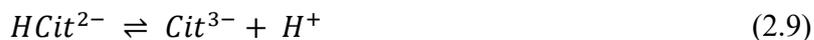
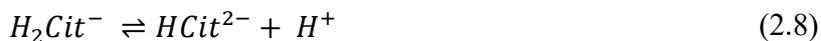


Figura 2.15 *Struttura molecolare dell'acido citrico.*



Oltre ad essere un composto facilmente reperibile sul mercato a basso costo, è anche un agente chelante molto efficace. L'omogeneità e la stabilità del complesso metallo-citrato dipende fortemente dal pH della soluzione.

2.3 Metodi di deposizione

2.3.1 Introduzione generale

Una volta ottenuto il sol, è possibile ricavare la rapida formazione del gel tramite la deposizione di un film sottile su un substrato designato.

Le tecniche di deposizione principali sono tre^{[4][16]}:

1. Dip coating. Questo metodo prevede l'immersione del substrato all'interno della soluzione con successiva estrazione a velocità costante. Lo spessore del film dipende dalla velocità di estrazione, dalla viscosità e densità della soluzione a causa delle forze viscosive, gravitazionali e di tensione superficiale che si instaurano. Se la viscosità aumenta a parità di velocità di estrazione, lo spessore del film va aumentando poiché una maggiore quantità di liquido viene trascinato durante il prelevamento del campione. Lo stesso comportamento si verifica nel caso in cui fosse la velocità ad aumentare a parità di viscosità. Al contrario, per velocità di estrazione e viscosità basse, il film risulta essere più sottile in quanto le basse velocità di deformazione mantengono il sistema in regime Newtoniano e la soluzione fluisce più facilmente.
2. Spin coating. Consiste nella messa in rotazione del substrato successivamente alla fase di deposizione. La forza centrifuga così creata porta all'uniforme distribuzione del sol su tutta l'area del campione. Trattandosi del metodo impiegato nel presente lavoro di tesi, verrà fornita una più approfondita spiegazione nel paragrafo successivo;
3. Spray coating. In questo tipo di metodo la soluzione da depositare viene inserita all'interno di una pistola, la quale spara il liquido attraverso un ugello colpendo il substrato da rivestire. Il sol viene separato in tante piccole gocce che assicurano una copertura veloce e uniforme del substrato;
4. Elettrodeposizione. Questa tipologia di deposizione prevede la promozione delle reazioni di idrolisi e condensazione tramite l'applicazione di un potenziale elettrico esterno. In questo modo i prodotti di reazione si depositano all'anodo o al catodo, a seconda della carica che possiedono, con immediato rivestimento del substrato immerso nella sospensione. Un grande vantaggio di tale tecnica è la possibilità di rivestire anche superfici con le geometrie più complesse. Uno svantaggio invece è il suo limitato impiego a substrati conduttivi.

2.3.2 Spin coating

2.3.2.1 Processo di deposizione

Come introdotto prima, il processo di spin coating è una tecnica di deposizione diventata tra le prime scelte in materia di rivestimenti, sia in ambiti di ricerca che industriali, grazie alla sua semplicità, al basso costo dell'attrezzatura impiegata e ai buoni risultati ottenibili. È un metodo di deposizione centrifuga in cui la soluzione viene depositata sul substrato, in una quantità dipendente dalle dimensioni dell'area da ricoprire. Il substrato, fissato ad una base grazie alla presenza di un aspiratore,

viene messo in rotazione attorno al proprio asse. In questo modo il liquido viene distribuito radialmente sulla superficie grazie all'azione di forze centrifughe. Con questa tecnica è possibile ottenere rivestimenti con uno spessore il cui ordine di grandezza varia dai 100 nm ai 10 μm .

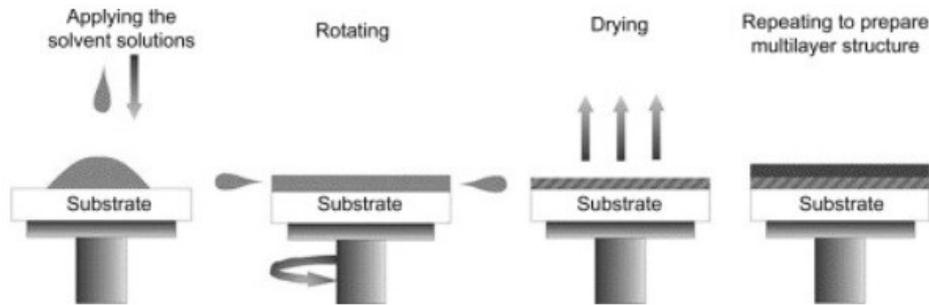


Figura 2.16 Diagramma schematico del metodo di spin-coating (ref [21]).

Come illustrato in figura 2.16, il processo di spin coating può essere suddiviso in quattro fasi principali^[4]:

1. **Deposizione.** Durante questa fase iniziale, una quantità eccessiva di soluzione viene applicata sul substrato, attraverso un ugello o mediante spruzzatura, in modo da ricoprire l'intera area. Per molte soluzioni è vantaggioso dispensare il sol attraverso un filtro di dimensioni inferiori al micron, in modo da eliminare eventuali particelle evitando difetti. Durante questo stadio è determinante osservare se la soluzione bagna la superficie del substrato o meno. Quest'ultimo caso può risultare in una copertura incompleta;
2. **Spin-up.** Dopo un'accelerazione iniziale, la velocità rotazionale si porta ad un valore costante. Questo stadio è generalmente caratterizzato da una forte espulsione del fluido in eccesso dalla superficie del substrato. A causa dell'inerzia esercitata dagli strati più superficiali del fluido, i fenomeni di torsione che si instaurano mentre il campione ruota sempre più velocemente, possono portare alla formazione di vortici. Quando il wafer raggiunge la velocità finale, le forze viscosive eguagliano perfettamente quelle centrifughe e lo spessore si assottiglia ad un valore tale per cui il fluido ruota solidale al wafer, eliminando qualsiasi disuniformità;
3. **Spin-off.** Il terzo stadio inizia nel momento in cui il substrato prosegue la propria rotazione a velocità costante. Le forze viscosive determinano l'assottigliamento del fluido, che risulta essere uniforme nella maggior parte dei casi. Generalmente si possono osservare difetti di bordo a causa del flusso del liquido radiale verso l'esterno, che si accumula sotto forma di gocce poco prima di essere rimosso dal substrato. Per questo motivo si possono osservare delle piccole variazioni nello spessore lungo il bordo. Dalle trattazioni matematiche che descrivono il comportamento reologico del fluido è possibile concludere che se il liquido mostra una viscosità Newtoniana e lo spessore iniziale è uniforme, seppur spesso, allora lo spessore del fluido esibirà un profilo uniforme in qualsiasi momento successivo, portando quindi alla formazione di un rivestimento finale omogeneo;

4. Evaporazione. Durante la rotazione a velocità costante del substrato, il quarto e ultimo stadio del processo di spin coating si avvia nel momento in cui l'assottigliamento del rivestimento è guidato prevalentemente dall'evaporazione del solvente. A questo punto del processo si ha la vera e propria trasformazione del sol in gel poiché, con la rimozione del solvente, si ha un incremento della viscosità con il consolidamento del rivestimento sul substrato.

Volendo essere più precisi, si può affermare che gli stadi 3 e 4 del processo di spin coating si verificano simultaneamente per tutta la durata della deposizione. Tuttavia, da un punto di vista ingegneristico, è necessario distinguerli in quanto i fenomeni del flusso viscoso e dell'evaporazione si verificano contemporaneamente ma con estensioni differenti.

2.3.2.2 Fattori influenzanti

Le proprietà del film depositato con metodo spin coating dipendono da diversi fattori:

- proprietà reologiche della soluzione. come nel caso del dip coating, anche in questo metodo si ha una relazione di dipendenza tra spessore e viscosità del liquido. all'aumentare della viscosità si ha un aumento dello spessore, quando la velocità viene mantenuta costante. viceversa, a viscosità costante, all'aumentare della velocità lo spessore diminuisce. per avere una buona qualità del rivestimento è molto importante che il sistema rimanga in regime newtoniano;
- condizioni di spinning, come l'accelerazione iniziale, la velocità e la durata dello spinning, che possono portare alla formazione di un film più o meno spesso;
- l'atmosfera, che può influenzare la qualità del film sia per la possibile presenza di sporcizia e inquinanti, come anche per eventuali turbolenze e disturbi;
- durata del trattamento termico e temperatura, che influenzano la velocità di evaporazione del solvente.

Tenendo in considerazione tutti i fattori sopra elencati, è stato possibile costruire un modello matematico che permettesse il calcolo dello spessore del rivestimento al variare delle condizioni di deposizione. Uguagliando le forze centrifughe a quelle viscoso e assumendo il liquido Newtoniano essere depositato su un piano orizzontale infinitamente grande con velocità rotatoria molto bassa, è stato possibile ricavare la seguente relazione:

$$h(t) = \frac{h_0}{\sqrt{\left(1 + \frac{4\rho\omega^2 h_0^2 t}{3\eta}\right)}} \quad (2.10)$$

Dove $h(t)$ è lo spessore calcolato al tempo t , h_0 è lo spessore iniziale e uniforme, ρ è la densità costante, η è la viscosità costante, ω è la velocità angolare fissa e t è il tempo.

Anche i film inizialmente non uniformi tendono asintoticamente a raggiungere uno spessore omogeneo h . Lo spessore finale verrà raggiunto una volta che il solvente sarà del tutto evaporato, ovvero quando lo stato di gel sarà del tutto consolidato. Come ultima osservazione è necessario puntualizzare che la

densità e la viscosità sono state considerate costanti in quanto si assume che non avvenga alcun fenomeno di evaporazione durante la fase di spin-off.

Meyerhofer fu in grado di ricavare delle espressioni approssimative per la quantificazione dello spessore finale h_f e la durata di tempo dell'intero processo t_f come funzione di ρ_L (massa di solvente volatile per unità di volume), ρ_{Lo} (corrispondente valore iniziale) ed e (velocità di evaporazione)^[17]:

$$h_f = \left(1 - \frac{\rho_{Lo}}{\rho_L}\right)^3 \sqrt{\frac{3\eta e}{2\rho_0 \omega^2}} \quad (2.11)$$

$$t_f = t_{spin-off} + h_{spin-off} \frac{\rho_{Lo}}{e\rho_L} \quad (2.12)$$

2.3.2.3 Vantaggi, svantaggi e difetti

Esistono diversi vantaggi nell'usare questo tipo di tecnologia, tra cui i seguenti^{[18][19]}:

- inferiore perdita di materiale rispetto alla deposizione in fase vapore;
- attrezzatura poco costosa;
- possibilità di depositare diversi strati sottili;
- bassa quantità di variabili di processo.

Insieme a quest'ultimi, però, ci sono anche degli svantaggi di cui è necessario tenere conto^{[18][19]}:

- difficoltà a creare strutture multistratificate;
- altamente sensibile alla presenza di contaminanti (tracce di solvente, ossigeno, umidità, ecc.);
- difficile controllo accurato della deposizione;
- impossibilità di creare film con spessore inferiore a 10 nm;
- bassa efficacia di deposizione per substrati di grandi dimensioni;
- elevato spreco di materiale (il film finale è costituito solo dal 2-5% della soluzione inizialmente depositata);

L'ambiente e le condizioni di deposizione esercitano un'importante influenza sulla struttura e la qualità del rivestimento finale. Di seguito vengono descritti i principali tipi di difetti che si possono venire a formare durante la deposizione con tecnica spin coating^[20].

Comete

L'eventuale presenza di contaminanti sul substrato o nell'atmosfera può portare alla formazione di comete sul rivestimento. Quest'ultime sono il difetto che si presenta più frequentemente quando si depositano rivestimenti tramite il metodo spin coating. Sono caratterizzate da grandi particelle solide che, una volta depositatesi sul substrato, impediscono il normale flusso radiale del liquido durante lo spinning (figura 2.17). L'unico modo per ridurre la loro presenza è ricorrere ad alcuni accorgimenti pre-deposizione, come per esempio assicurarsi di lavorare in un ambiente pulito e di filtrare la soluzione prima di depositarla sul substrato, in modo da eliminare sporcizia e polvere.

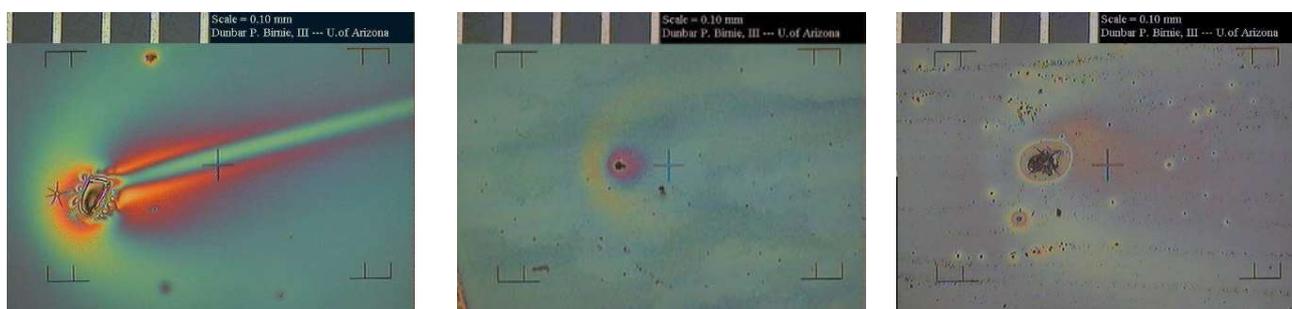


Figura 2.17 Da sinistra verso destra: Sol-gel PZT on Silicon wafer; Sol-gel PLZT 2/50/50 on conductive-oxide-coated glass. 2000RPM spinning speed. Tiny BaTiO₃ seeding particles in Suspension; Sol-Gel Silica-titania on silicon. 1000RPM spinning speed. Nominal coating thickness = 300nm.

Striature

Le striature, invece, sono delle linee di variazione di spessore orientate radialmente lungo la direzione di maggior flusso del fluido (figura 2.18). Si ritiene che la loro insorgenza sia dovuta all'evaporazione prematura del solvente a causa degli effetti di tensione superficiale. Tale evaporazione anticipata può portare ad un arricchimento di acqua o di altre specie meno volatili sulla superficie dello strato appena depositato. Se la tensione superficiale dello strato depositato è maggiore della soluzione di partenza, si viene a creare instabilità nelle zone comprese tra i punti in cui la maggior tensione superficiale trascina il fluido verso l'interno. Questo comportamento è spiegato dall'effetto Marangoni.

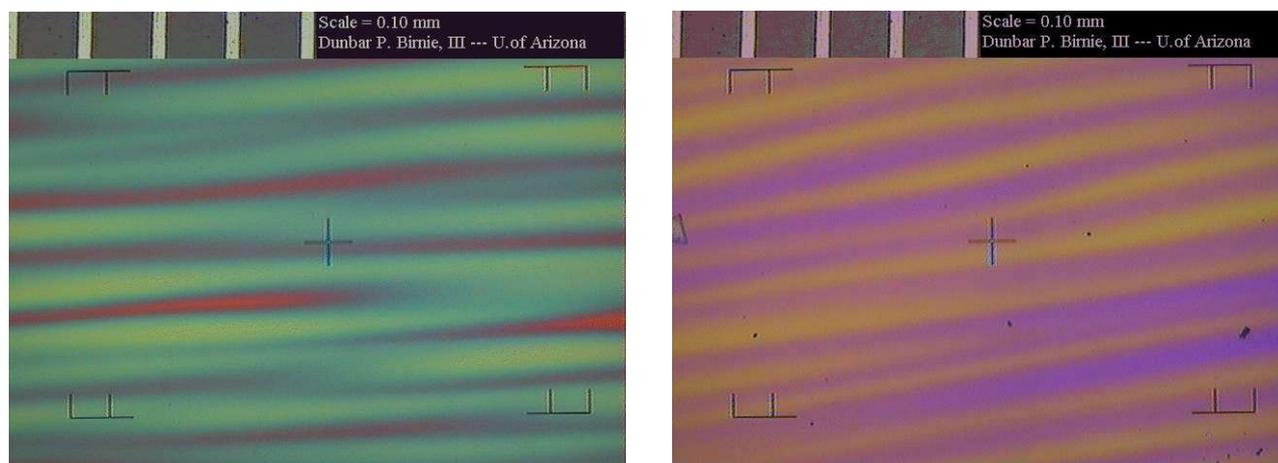


Figura 2.18 A sinistra: Sol-Gel Silica-titania. 1000RPM - nominal thickness=300nm. A destra: Sol-Gel PZT viewed near edge. 3000RPM

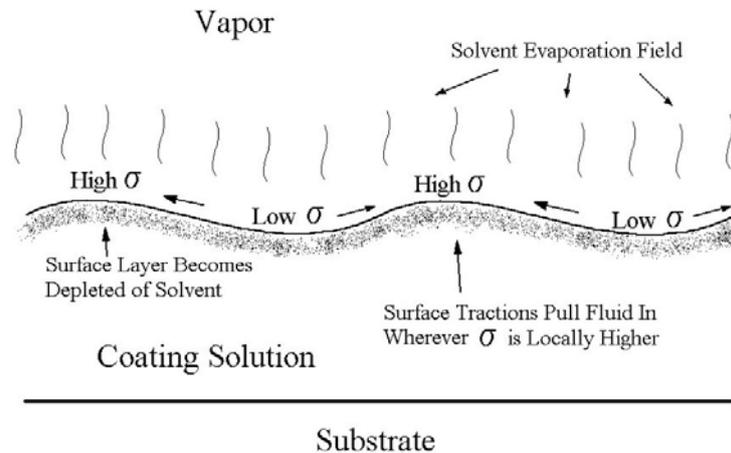


Figura 2.19 Meccanismo di formazione delle striature dovute dalla diversa tensione di vapore.

Il processo di evaporazione porta lo strato di liquido più superficiale a raggiungere una composizione differente e, di conseguenza, una diversa tensione. Le precise condizioni che determinano la stabilità o instabilità del film appena depositato sono solo parzialmente conosciute. Secondo un modello preliminare, il sistema si stabilizza nel momento in cui la tensione superficiale viene abbassata dal processo di evaporazione stesso.

Segni del mandrino

Lo scambio termico tra la soluzione e le parti metalliche del mandrino di aspirazione sul retro del substrato può portare alla formazione di particolari pattern. Di conseguenza la conduttività termica del materiale costituente il substrato risulta essere di estrema importanza, in quanto rappresenta la forza motrice dello stesso scambio termico.

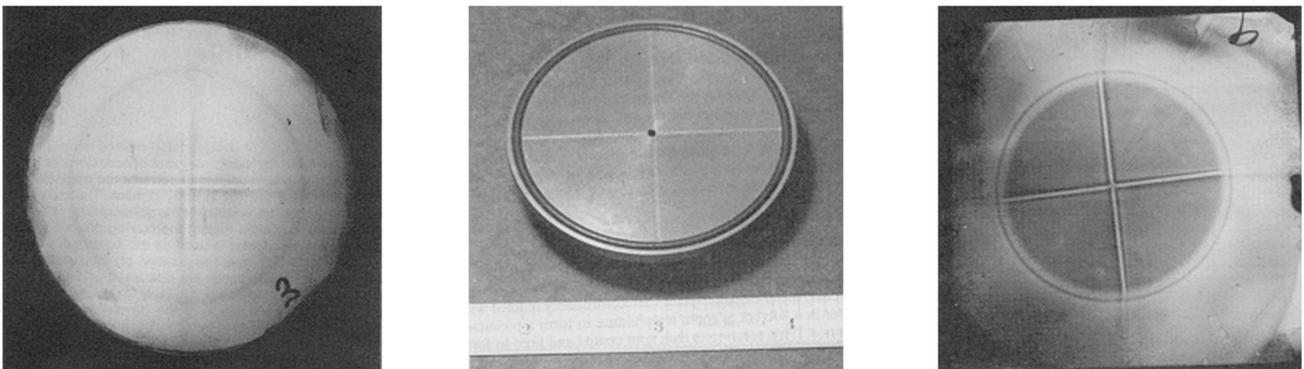


Figura 2.20 A sinistra: pattern venutosi a creare in un coating depositato su vetro in seguito al contatto con il mandrino del sistema di aspirazione dello spin coater. Al centro: mandrino di aspirazione usato per la deposizione del rivestimento presente nella figura di sinistra (scala di riferimento in pollici). A destra: medesimo pattern su un substrato di plastica^[21].

In corrispondenza delle zone del substrato che presentano una migliore adesione con il mandrino, il rivestimento risulta essere più spesso, qualitativamente osservabile dal colore più scuro. Al contrario le zone in corrispondenza delle scanalature del vuoto, o in generale quelle che non hanno alcun contatto fisico con il mandrino, presentano uno spessore più basso, ancora una volta osservabile dal colore più chiaro del rivestimento. In figura 2.20 sono illustrati i segni provocati da questo tipo di fenomeno su substrati di vetro e di plastica. Al contrario, sui wafer di silicio, che possiedono una maggiore conducibilità termica, tale difetto risulta essere meno pronunciato.

Sensibilità ambientale

Durante la deposizione di rivestimenti, è possibile che l'ambiente ne influenzi la qualità. Una variabile critica è l'umidità contenuta nell'aria. L'acqua può ricoprire un ruolo estremamente determinante per numerose soluzioni chimiche, di conseguenza una variazione dell'umidità nell'aria porta a delle variazioni nella qualità del film depositato. Questo inconveniente si manifesta sotto forma di rugosità superficiale, microcricche successive all'essiccamento (drying), eccessive striature, ecc. Per minimizzare tali difetti, è necessario tenere sotto controllo l'ambiente nelle vicinanze dello spin coater.

Effetti di bordo

I bordi dei substrati rappresentano un altro punto cruciale per quello che riguarda l'uniformità del film. Innanzitutto, gli effetti di tensione superficiale impediscono alla soluzione che si accumula sui bordi di essere efficacemente espulsa durante la terza fase del processo di spin coating. Questo porta alla formazione di uno spessore superiore lungo tutto il perimetro del substrato. Inoltre, nel caso in cui il campione da rivestire non fosse circolare (quadrato, rettangolare, ecc.), il flusso d'aria in corrispondenza degli spigoli verrebbe perturbato, portando ad uno sviluppo del flusso di liquido differente (effetto Bernoulli). Nonostante anche in questo caso le condizioni del flusso continuano ad essere laminari, questo comportamento risulta in una disomogeneità dello spessore in corrispondenza degli spigoli.

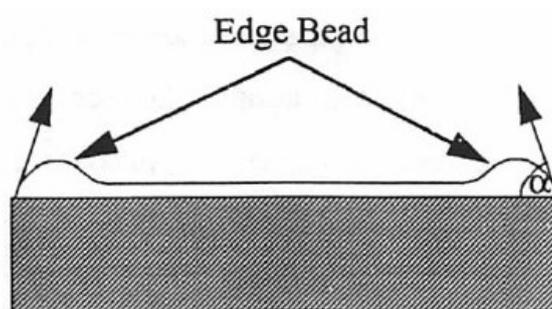


Figura 2.21 Illustrazione degli effetti di bordo.

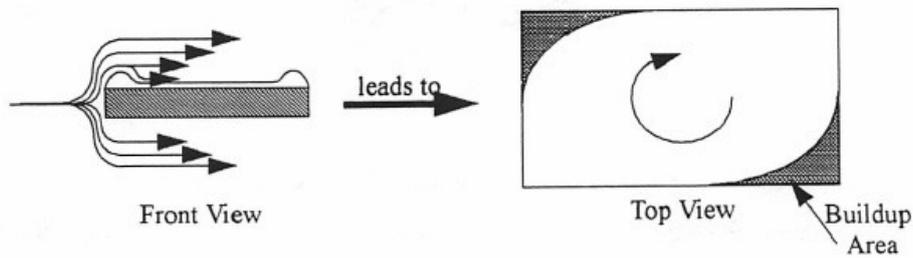


Figura 2.22 Effetto Bernoulli durante lo spin coating di substrati rettangolari.

2.4 Trattamento post deposizione

2.4.1 Aging

Quando un gel è mantenuto nel proprio stato per un determinato arco di tempo successivo al raggiungimento del punto di gelificazione, le sue proprietà e la sua struttura continuano a cambiare. Questo processo è chiamato invecchiamento, *aging*. I quattro processi che possono verificarsi, singolarmente o contemporaneamente, durante questa fase sono la policondensazione, la sineresi, il *coarsening* e trasformazione di fase. Sebbene in letteratura siano presenti numerose ricerche riguardo l'invecchiamento condotte da Iler^[22,23,24] e Scherer^[25,26], ancora oggi la conoscenza dei meccanismi e della cinetica che governano questo fenomeno è limitata, come anche le analisi quantitative in merito a come la struttura del gel e le sue proprietà vengono influenzate. Le reazioni di idrolisi e di condensazione continuano a progredire, portando all'indurimento del materiale e alla conseguente perdita di fluidità. In questa fase si assiste a due meccanismi che operano contemporaneamente, ma con velocità differenti. In particolare, si ha la dissoluzione di silice dalla superficie e la sua riprecipitazione in corrispondenza del collo fra due particelle, mentre l'altro è l'accrescimento di particelle di grandi dimensioni a scapito delle più piccole (Ostwald ripening). Il primo meccanismo ha una cinetica iniziale molto elevata ma, durante gli ultimi istanti dell'aging, rallenta gradualmente. Il secondo, invece, si sviluppa in maniera opposta partendo lentamente a causa della dimensione simile che le particelle posseggono nei primi momenti dell'aging, ma, successivamente, la cinetica va incrementandosi sempre di più a causa della progressiva dissoluzione delle particelle più piccole. La forza trainante di questo processo è la riduzione dell'area superficiale e della corrispondente energia, basandosi sulla differente solubilità delle particelle con raggio di curvatura diverso. In particolare, le zone con superfici concave hanno una solubilità molto minore rispetto alle zone piane o convesse. Pertanto, si avrà un trasporto di materia dalla superficie delle particelle alle zone di interconnessione che hanno una superficie concava. Dal punto di vista matematico si può esprimere questo concetto attraverso l'equazione di Kelvin:

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = \frac{2\gamma V_m}{rRT} \quad (2.13)$$

dove p è la pressione in corrispondenza di una superficie sferica, p_0 è la tensione di vapore su una superficie piana, γ è la tensione superficiale, V_m è il volume molare del solido, T è la temperatura e r il raggio di curvatura della particella.

2.4.2 Drying

Successivamente, ha luogo la fase di essiccamento, o *drying*, in cui si elimina completamente il solvente dai pori. Questa è un'operazione piuttosto delicata in quanto, se condotta senza le dovute precauzioni, si possono sviluppare dei forti stress capillari che possono portare alla rottura del reticolo e al collasso della struttura. Questa eventualità si può presentare nel caso in cui i pori inizino a svuotarsi di solvente troppo velocemente e che si vengano a creare dei menischi a causa della formazione di una nuova interfaccia liquido-aria. In questo caso si possono venire a creare delle pressioni anche superiori a 1000 bar. L'intensità di queste forze è data dalla formula di Laplace:

$$P = 2\gamma_{LV} \frac{\cos \theta}{r} \quad (2.14)$$

dove γ_{LV} è la tensione superficiale all'interfaccia liquido-aria, θ è l'angolo di contatto all'interfaccia liquido-solido-aria e r è il raggio del poro. C'è quindi la necessità di minimizzare le forze capillari e gli stress interni associati alla variazione di volume durante l'essiccamento. Quando il fenomeno dell'evaporazione del solvente porta alla formazioni di menischi, pori con raggi diversi sviluppano pressioni capillari differenti, portando alla formazione di gradienti di tensione. Se questi ultimi eccedono localmente la resistenza del reticolo, inizieranno a propagarsi delle cricche. Ci sono diverse soluzioni che possono essere adottate per ridurre questa eventualità e favorire l'essiccamento:

- ingrandire i pori sostituendo il solvente o utilizzando un catalizzatore basico;
- utilizzo di surfattanti per ridurre la tensione superficiale del liquido;
- rendere le superfici interne idrofobiche;
- rafforzamento del gel;
- espulsione del solvente attraverso il *freeze-drying*;
- operare in condizioni supercritiche.

2.4.3 Firing

Successivamente all'essiccamento, è necessario operare un trattamento termico del campione, detto *firing*, per favorire ulteriormente la policondensazione ed aumentare le proprietà meccaniche del coating. In questo modo la sua struttura viene definitivamente stabilizzata, con l'eliminazione della parte organica indesiderata residua. Durante il trattamento termico si ha quindi la permettendo la sinterizzazione, la densificazione e la cristallizzazione del rivestimento.

2.4.4 Trattamento con laser a eccimeri

Alternativamente al trattamento di firing, si può ricorrere a delle tecniche più innovative per la densificazione e cristallizzazione dei film nanometrici. Una di queste è il laser a eccimeri che, come accennato al capitolo 1, è estremamente versatile e si appresta ai più disparati impieghi, come il trattamento di superfici. Dalla letteratura si evince che sono stati condotti diversi studi^[27,28] sul trattamento di film sol-gel mediante l'utilizzo del laser a eccimeri. Dall'analisi condotta da C. S. Sandu *et al.*^[27] su film di SnO₂:Sb trattati con laser, si può osservare che la radiazione UV induce il rivestimento amorfo alla cristallizzazione. Questo fenomeno però dipende dalla lunghezza d'onda del fascio incidente, dalla sua energia e dal numero di impulsi. In particolare, il film di SnO₂:Sb irradiato è costituito da un gradiente di cristallizzazione lungo lo spessore tale per cui i grani cristallini presenti in superficie hanno dimensioni maggiori rispetto a quelli collocati all'interfaccia con il substrato. All'aumentare dell'energia della radiazione o del numero di impulsi questo gradiente va esaurendosi, portando il film ad una cristallizzazione completa di tutto lo spessore. Tale trattamento, però, induce anche un aumento della rugosità superficiale a causa delle dimensioni dei grani cristallini. Questo aspetto può essere un vantaggio, come uno svantaggio, a seconda delle applicazioni del film in analisi. Risultati simili sono stati trovati anche negli studi condotti da K. Kim *et al.* e C. Y. Tsay *et al.*^[28,29] su film sol-gel di ZnO, da G. Fiaschi *et al.*^[30] su nanorods di ZnO, da C. Y. Tsay *et al.*^[31] su film sol-gel di IGZO (*Indium Gallium Zinc Oxide*) e da H. J. Kim *et al.*^[32] su film sol-gel di ITO (*Indium Tin Oxide*). Si può quindi affermare che il laser ad eccimeri agisce in numerose maniere differenti sui film sol-gel:

1. induce la rimozione di residui di precursore eventualmente presente anche dopo l'essiccazione;
2. favorisce la crescita dei grani cristallini e la densificazione del film, con conseguente riduzione dello spessore ad elevate energie e numeri di impulsi;
3. porta ad un inevitabile aumento della rugosità superficiale;
4. migliora le proprietà elettriche e ottiche del rivestimento.

Il laser ad eccimeri rappresenta, inoltre, un ottimo candidato per tutti i processi di trattamento condotti a bassa temperatura e su substrati flessibili o termicamente sensibili come i polimeri.

È stato possibile verificare che in letteratura non è presente alcuno studio sul trattamento di film sol-gel di CeO₂ mediante laser ad eccimeri. È per questa ragione che la presente tesi si prefigge lo scopo di offrire uno studio preliminare sugli effetti provocati dal trattamento laser su rivestimenti di questo particole ossido metallico.

Bibliografia e sitologia

- [1] <https://www.merriam-webster.com/dictionary/thin%20film>
- [2] https://www.youtube.com/watch?v=UcYSOp_g8TI
- [3] Dispense del Prof. A. Martucci relative al corso di Nanostructured Materials.
- [4] Schroeder, H. *Opt. Acta* **1962**, 9, 249.
- [5] Mackenzie, J. D. *J. Non-Cryst. Solids* **1982**, 41, 1.
- [6] Mackenzie, J. D. In *Ultrasonic Processing of Ceramics, Glasses and Composites*; Hench, L. L., Ulrich, D. R., Eds.; Wiley: New York, 1984; p 15.
- [7] Wenzel, J. In *Glass Current Issues*; Wright, A. F., Dupuy, A. F., Eds.; Martinus Nijhoff: Dordrecht, Netherlands, 1985; p 224.
- [8] L. L. Hench; J. K. West: The sol-gel process, *Chem. Rev.*, **1990**, 90, 33-72.
- [9] A. E. Danks; S. R. Hall; Z. Schnepf: The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis, *Mater. Horiz.*, **2016**, 3, 91.
- [10] J. D. Mackenzie: Application of sol-gel process, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1988**, 100, 162-168.
- [11] H. Schmidt: Chemistry of material preparation by sol-gel process, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1988**, 100, 51-64.
- [12] C. J. Brinker: Hydrolysis and condensation of silicates, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1988**, 100, 31-50.
- [13] D. Levy; M. Zayat: The Sol-Gel Handbook: Synthesis, Characterization and Application, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Weinheim, Germany, **2015**, cap.1, 2-27.
- [14] M. Guglielmi; G. Carturan: Precursors of sol-gel preparations, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1988**, 100, 16-30.
- [15] C. J. Brinker; G. C. Freye; A. J. Hurd; C. S. Ashley: Physics and chemistry of sol-gel dip coating, *Thin Solids Films*, **1991**, 201, 97-108.
- [16] C. J. Brinker; G. W. Scherer: Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press Inc., Harcourt Brace Jovanich Publishers.
- [17] A. Mishra; N. Bhatt; A. K. Bajpai: Nanostructured Superhydrophobic Coatings for Solar Panel Applications, in *Nanomaterials-Based Coatings*, **2019**, chapter 12.
- [18] N. Thejo Kalyani, Hendrik Swart and S.J. Dhoble: Organic Light-emitting Diodes
- [19] G. A. Luurtsema: Spin Coating for Rectangular Substrates, Electronics Research Laboratory, College of Engineering University California, **1997**.
- [20] M. D. Tonya: Advances in Materials Research, *Advances in Materials Research*, **2013**, 4, vol. 2, 195-208
- [21] D. P. Birnie, III, B. J. J. Zelinski, S. P. Marvel, S. M. Melpolder, and R. Roncone, "Film/Substrate/Vacuum-Chuck Interactions During Spin Coating", *Optical Engineering*, 31, 2012-2020 (1992)

- [22] Iler, R. K. *The Chemistry of Silica*; Wiley: New York, **1955**.
- [23] Iler, R. K. *The Chemistry of Silica*; Wiley: New York, **1979**.
- [24] Iler R. K. in *Soluble Silicates*; Falcone, J. S., Ed.; Symposium Series No. 194, ACS American Chemistry Society: Washington, D.C., **1982**.
- [25] Brinker, C. J.; Scherer, G. W. *Sol-Gel Science*; Academic Press: New York, **1989**.
- [26] Scherer, J. W.: Better Ceramics Through Chemistry III; Brinker, C. J., Clark, D. E., Ulrich, D. R., Eds.; Materials Research Society: Pittsburgh, PA, 1988; Vol. 121, p179.
- [27] C. S. Sandu; V. S. Teodorescu; C. Ghica; B. Canut; M. G. Blanchin; J. A. Roger; A. Brioude; T. Bret; P. Hoffmann; C. Garapon: Densification and Crystallization of SnO₂:Sb Sol-Gel Films using Excimer Laser Annealing, *Applied Surface Science*, **2003**, 208-209, 382-387.
- [28] K. Kim; S. Kim; S. Y. Lee: Effect of Excimer Laser Annealing on the Properties of ZnO Thin Film prepared by Sol-Gel Method, *Current Applied Physics*, **2012**, 12, 585-588.
- [28] C. Y. Tsay; M. C. Wang: Structural and Optical Studies on Sol-Gel Derived ZnO Thin Films by Excimer Laser Annealing, *Ceramics International*, **2013**, 39, 469-474. **[29]**
- [30] G. Fiaschi; S. Mirabella; G. Franzò; L. Maiolo; A. Chitu, Y. Komem; Y. Shacham-Diamand: Effect of Laser Annealing on ZnO Nanorods Grown by Chemical Bath Deposition on Flexible Substrate, *Applied Surface Science*, **2018**, 458, 800-804.
- [31] C. Y. Tsay; T. T. Huang: Improvement of Physical Properties of IGZO Thin Films Prepared by Excimer Laser Annealing of Sol-Gel Derived Precursor Films, *Materials Chemistry and Physics*, **2013**, 140, 365-372.
- [32] H. J. Kim; M. J. Maeng; J. H. Park; M. G. Kang; C. Y. Kang; Y. Park; Y. J. Chang: Chemical and Structural Analysis of Low-Temperature Excimer-Laser Annealing in Indium-Tin Oxide Sol-Gel Films, *Current Applied Physics*, **2019**, 19, 168-173.

Capitolo 3

Sintesi di film di CeO_2 e metodi di caratterizzazione

Il seguente capitolo inizia con l'illustrazione delle proprietà fisiche e chimiche dell'ossido di cerio CeO_2 , motivi per i quali il suo impiego risulta essere di largo interesse in ambito ingegneristico e industriale. Successivamente prosegue con la spiegazione della procedura sperimentale impiegata per la sintesi di tale ossido e, a seguire, tutti i metodi utilizzati per la caratterizzazione del rivestimento così ottenuto. Questo capitolo ha quindi lo scopo non di solo di fornire il preciso protocollo sperimentale attuato a livello di laboratorio, ma anche di illustrare i principi fisici che permettono il funzionamento dell'attrezzatura utilizzata per la caratterizzazione dei materiali.

3.1 L'ossido di cerio e le sue proprietà

Il cerio fa parte della categoria delle terre rare, in particolare è un lantanide perché appartenente al sesto periodo della tavola periodica. Le sue proprietà fisiche e chimiche hanno suscitato notevole interesse nella comunità scientifica, in particolare quando si presenta sotto forma di ossido CeO_2 . Le sue caratteristiche principali sono^{[1][2]}:

- temperatura di cristallizzazione compresa tra 250°C e 550°C;
- elevata durezza;
- notevole resistenza all'abrasione;
- carattere isolante;
- elevata costante dielettrica;
- stabilità chimica e termica;
- resistenza meccanica;
- reticolo cristallino e la costante di espansione termica simili al silicio;
- elevato indice di rifrazione;
- buona trasmissione nel visibile e nell'infrarosso;
- carattere elettrocromico.

Ma oltre alle proprietà appena elencate, la ceria è oggetto di ampio studio soprattutto per quello che riguarda la bagnabilità. Infatti, fa parte di una particolare categoria di materiali ceramici, insieme a tutta la serie degli ossidi lantanidi (*REOs*), che presenta un'idrofobicità intrinseca. Quest'ultima è

attribuibile alla particolare configurazione elettronica di tali materiali, che impedisce la formazione di legami ad idrogeno con le molecole d'acqua superficiali^[1]. Infatti, è stato dimostrato che le interazioni polari sono minimizzate e che le molecole d'acqua sono orientate nella struttura idrofobica. In aggiunta, questi materiali ceramici promuovono la condensazione sotto forma di goccioline, respingendole e conservando la propria idrofobicità anche dopo l'esposizione ad ambienti aggressivi. Entrando nello specifico, l'orbitale $4f$ insaturo dell'atomo metallico di cerio è schermato dagli elettroni presenti negli orbitali esterni $5s^2p^6$, impedendone quindi l'interazione con l'ambiente esterno. Di conseguenza il cerio, come tutti gli altri ossidi REOs, ha bassa tendenza a scambiare elettroni e formare legami ad idrogeno con le molecole d'acqua superficiali.

Di seguito vengono illustrati gli spettri di assorbimento dell'acqua, nella regione di stretching dei gruppi OH, ottenuti con la spettroscopia FTIR della ceria e dell'allumina, tipicamente idrofilica.

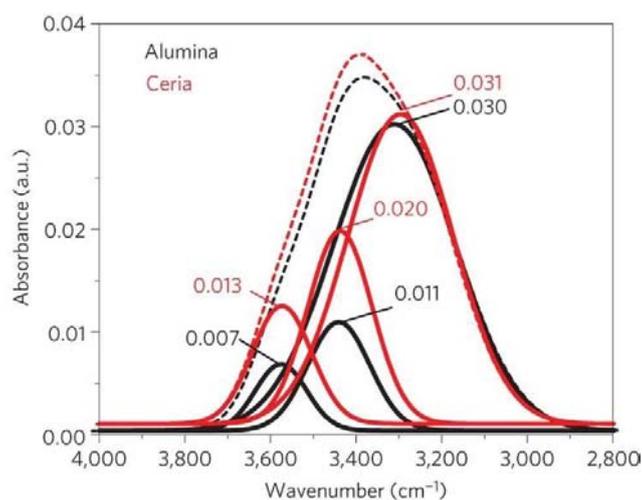


Figura 3.1 Spettro di assorbimento della ceria e dell'allumina dopo la deposizione di uno strato d'acqua spesso ~150 nm. Il picco a 3200 cm⁻¹ descrive lo stretching dei gruppi OH associati alla struttura tetraedrica delle molecole d'acqua del bulk, quelli a 3400 cm⁻¹ e 3600 cm⁻¹ invece sono attribuiti, rispettivamente, ai legami idrogeno dei gruppi OH in corrispondenza dell'interfaccia e ai gruppi OH superficiali privi di legami a idrogeno.

Il picco a 3600 cm⁻¹ è il punto di maggior importanza dello spettro di assorbimento, in quanto rappresenta la quantità di gruppi OH presenti in superficie non legati da legami ad idrogeno. L'idrofobicità intrinseca della ceria è quindi confermata dalla maggiore intensità, rispetto all'allumina, del picco a 3600 cm⁻¹. Inoltre, da precedenti studi si trova che l'angolo di contatto dell'acqua sulla ceria varia da 100° a 115°, mentre la sua isteresi (CAH) varia notevolmente a seconda della tecnologia utilizzata per la sua sintesi. Tramite sinterizzazione di pellet si trova un CAH pari a 40°-58°, probabilmente a causa delle disomogeneità risultanti dai bordi di grano, mentre utilizzando la tecnica sputtering il CAH si abbassa a ~19°^[1]. Inoltre, in seguito ad esperimenti di condensazione di vapore, si

è osservato che quest'ultimo condensa sui film di ceria formando delle goccioline sferiche, la cui dimensione critica per il distacco dal substrato risulta essere il 30% più bassa rispetto ad altri substrati che promuovono lo stesso tipo di meccanismo, come l'acido oleico e l'oro. Una volta che le gocce più grandi si staccano, trascinano con sé tutti i residui di acqua, lasciando la superficie asciutta^[1].

Successivi studi hanno messo in evidenza ulteriori fattori che sono determinanti ai fini della bagnabilità della ceria^[3,4,5,6,7,8]. Ne sono un esempio^[9,10]:

- il rapporto O/Ce sulla superficie del substrato, il cui abbassamento determina la conversione dell'ossido di cerio da idrofilico a idrofobico;
- la distanza metallo-metallo sulla superficie dell'ossido, il cui accorciamento accentua l'idrofobicità intrinseca;
- l'adsorbimento di composti organici volatili (VOC), la cui presenza determina il comportamento idrofobico, indipendentemente dallo stato di ossidazione del cerio (i.e., rapporto O/Ce);
- l'esposizione all'aria, che induce gli strati più superficiali del REO a convertirsi in carbonati e idrossidi;
- orientazione dei piani cristallini, in quanto presentano una diversa energia di assorbimento superficiale. In particolare, i piani (111) conferiscono la maggior idrofobicità, con un angolo di contatto pari a 112.53°, seguiti dai piani (100) e (110) con angoli, rispettivamente, pari a 93.91° e 64.09°.

3.2 Sintesi mediante tecnica sol-gel

Al fine di ottenere il rivestimento di ossido cerio desiderato tramite tecnica sol-gel, ci si è affidati alla letteratura e a ricerche precedentemente condotte in questo ambito. Per il presente lavoro di tesi sono state testate due sintesi differenti, rispettivamente illustrate negli articoli:

- R. D. C. Balboni; R. M. J. Lemos; A. E. Moura; C. M. Cholant; C. F. Azevedo; I. M. Caldeira; A. Gündel; W. H. Flores; A. Pawlicka; C. O. Avellaneda: Electrochemical, UV-Vis, and Microscopical Characteristics of Sol-Gel CeO₂:V₂O₅ Thin Films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **2018**, *29*, 16911-16920;
- Y. de Jesus Acosta-Silva; R. Castañedo-Perez; G. Torres-Delgado; A. Méndez-Lopez; O. Zelaya-Ángel: Effect of Annealing Temperature on Structural, Morphological and Optical Properties of CeO₂ Thin Films Obtained from a Simple Precursor Solution. *J. Sol-Gel Sci Technol* **2017**, *82*, 20-27.

Entrambe le sintesi prevedono l'utilizzo di un sale metallico come precursore del cerio, dell'acido citrico come stabilizzante e dell'etanolo come solvente.

3.2.1 Prima sintesi con i cloruri

La prima procedura sperimentale è stata ricavata dal primo articolo elencato alla pagina precedente. Seguendo quest'ultima, la soluzione da depositare è stata ottenuta tramite la dissoluzione del cloruro di cerio (III) eptaidrato (Sigma-Aldrich, 99.9% $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) in alcol etilico assoluto (Sigma-Aldrich, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$), con l'aggiunta di acido citrico monoidrato (Sigma-Aldrich, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$), usato come stabilizzante per facilitare la dissoluzione di $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in etanolo. La soluzione finale così ricavata è stata mantenuta sotto l'azione di un agitatore magnetico per mezz'ora a temperatura ambiente.

Tabella 3.1 Volumi dei reagenti per la prima sintesi.

Reagenti	ρ (g/cm ³)	V (ml)	m (g)	MM (g/mol)	n (mol)
EtOH	0.789	10	7.89	46.07	0.17
$\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	3.94	0.14	0.56	372.58	1.50×10^{-3}
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1.54	0.37	0.58	210.14	2.76×10^{-3}

3.2.2 Seconda sintesi con i nitrati

Per la seconda sintesi, invece, è stata seguita la procedura illustrata nel secondo articolo elencato alla pagina precedente ma, a causa della limitata disponibilità di reagenti, si è dovuti ricorrere a delle modifiche. In particolare, l'acido lattico è stato sostituito con l'acido citrico, prendendo come riferimento la sintesi presente nell'articolo di Wang *et al.*^[11]. Tale sostituzione è stata effettuata con una certa sicurezza in quanto, secondo l'articolo appena citato, l'acido citrico svolge la medesima funzione dell'acido lattico ai fini delle reazioni di idrolisi e policondensazione. Ovvero, si comporta come agente chelante, coordinandosi all'atomo metallico e portando il complesso così formato ad una maggiore stabilità. La soluzione da depositare è stata ottenuta dalla preparazione di due soluzioni differenti, entrambe a base di alcol etilico (Sigma-Aldrich, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$). Nella prima si è disciolto il nitrato di cerio esaidrato (Aldrich, 98% $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) con un rapporto molare rispetto al solvente pari a 1:50, mentre nella seconda si è disciolto l'acido citrico monoidrato (Sigma-Aldrich, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e il glicole etilenico (Merck, 98% $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$), anch'esso con rapporto molare rispetto all'etanolo pari a 1:50. Le due soluzioni sono state mantenute separate e sotto l'azione di un agitatore magnetico per mezz'ora a temperatura ambiente. Dopo tale arco di tempo, le soluzioni sono state unite e ulteriormente mescolate per un'ora, sempre alla medesima temperatura.

Tabella 3.2 Volumi dei reagenti per la seconda sintesi.

Reagenti	ρ (g/cm ³)	V (ml)	m (g)	MM (g/mol)	n (mol)
EtOH soluzione 1	0.789	10	7.89	46.07	0.17
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1.050	1.42	1.48	434.22	3.43×10^{-3}
EtOH soluzione 2	0.789	10	7.89	46.07	0.17
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1.54	0.47	0.31	210.14	1.47×10^{-3}
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	1.11	0.19	0.21	62.07	3.43×10^{-3}

3.3 Preparazione dei campioni e deposizione

I substrati scelti per lo studio preliminare delle soluzioni sono di silicio mentre, per le analisi di trasmittanza e assorbanza effettuate solo per la soluzione ricavata dai nitrati, si sono utilizzati dei substrati di vetro. Entrambi i tipi di wafer, prima di effettuare la deposizione, sono stati opportunamente tagliati e puliti. Le dimensioni dei substrati di silicio sono pari a 1.5×2 , mentre quelli di vetro sono 2×2 e la procedura di pulizia a cui sono stati sottoposti indifferentemente prevede:

- lavaggio con acqua e sapone;
- sonicazione in etanolo per due minuti;
- sonicazione in acetone per due minuti;
- pulizia in *plasma cleaner* per due minuti.

Ciascuno dei passaggi appena elencati sono stati alternati all'asciugatura del campione con un getto di azoto compresso, in modo tale da rimuovere i residui di liquido ed evitare la deposizione di polvere e sporcizia eventualmente presenti in un normale getto di aria compressa.

Successivamente alla pulizia si è proseguiti alla deposizione della soluzione, che è avvenuta con metodo spin coating, spiegato esaurientemente al paragrafo 2.3.2. Ciascun substrato è stato posizionato sulla piattaforma di supporto dello spin coater, aderendo al mandrino grazie all'applicazione del vuoto, in seguito all'accensione di una pompa esterna. La soluzione da indagare è stata filtrata e dispensata tramite una pipetta in quantità costante per tutti i substrati, in modo tale che il liquido ricoprisse l'intera superficie. Con l'accensione del motore dello spin coater, si ha la messa in rotazione del substrato attorno al proprio asse e solidale al mandrino, eliminando tutto il liquido in eccesso e portando lo spessore del rivestimento al suo valore finale. Per una migliore comprensione, si riporta la figura schematica del processo, già precedentemente illustrata al paragrafo 2.3.2:

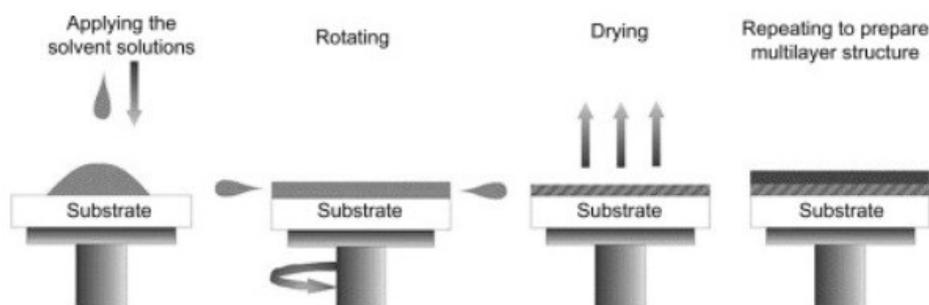


Figura 3.2 Diagramma schematico del metodo di spin-coating.

Tutto il procedimento appena illustrato si è svolto all'interno della camera chiusa dello spin coater, in modo da non disperdere la soluzione scartata nell'ambiente e per evitare di sporcare il campione con eventuale polvere e sporcizia provenienti dall'esterno. Per la deposizione dei rivestimenti, sia a base di cloruri che di nitrati, si è deciso di seguire la metodologia presente nell'articolo di Balboni *et al.*^[12]. Nello specifico la deposizione è avvenuta con due cicli di rotazione consecutivi, il primo a 500 rpm per

3 secondi e il secondo a 2000 rpm per 30 secondi. Come ultimo step precedente al trattamento termico, si ha la stabilizzazione a 300°C in forno per 10 minuti di ciascuno strato depositato. Tale procedura di stabilizzazione è stata concordata, prendendo spunto sia dallo studio di Balboni *et al.*^[12] che da quello di Acosta-Silva *et al.*^[13], affinché fosse applicabile ad entrambe le sintesi. Sui substrati di silicio il processo di deposizione e stabilizzazione è stato ripetuto una, tre e cinque volte, in modo da ottenere tre campioni con, rispettivamente, uno, tre e cinque strati ciascuno. Su quelli di vetro, invece, si sono ricavati due campioni, il primo con uno strato, mentre il secondo con tre. Di seguito viene illustrato uno schema che riassume l'intera fase di deposizione e stabilizzazione.

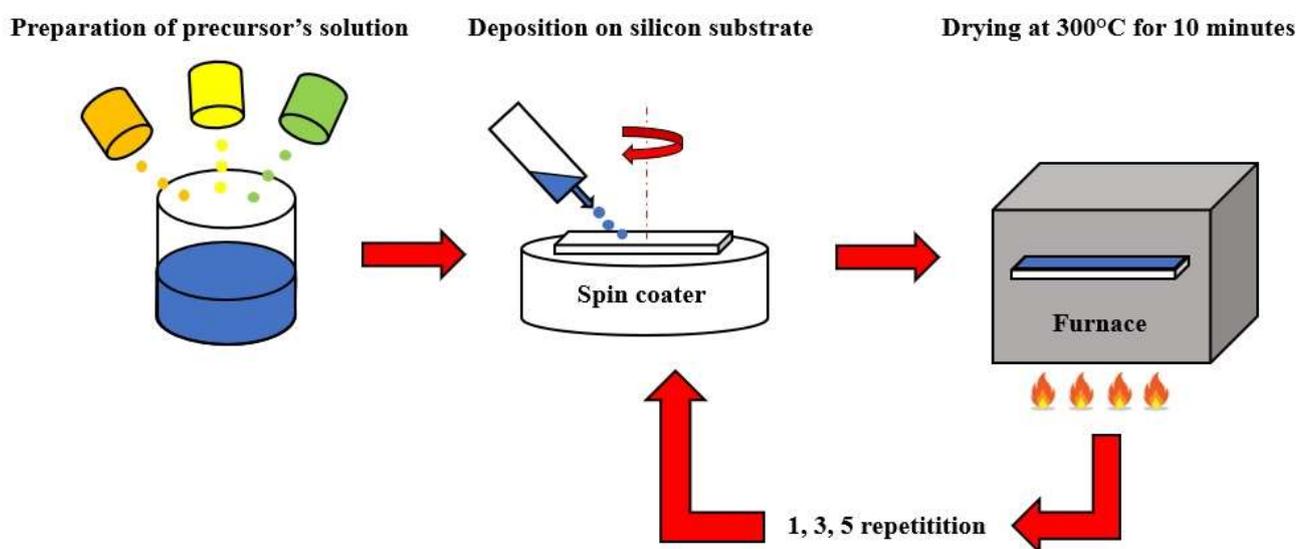


Figura 3.3 Schema illustrativo del processo di deposizione e stabilizzazione del film di CeO_2 .

Oltre ai substrati di silicio e di vetro, la deposizione è stata tentata anche su substrati di policarbonato. Tale rotta è stata però scartata nel momento in cui si sono verificati fin dai primissimi istanti numerosi fenomeni di *de-wetting* che impedivano l'adesione della soluzione al substrato, anche dopo metodi di pulizia più aggressivi.

3.4 Trattamento di cristallizzazione

L'ultimo stadio della consolidazione e completa formazione dei film sottili è il trattamento termico. Questo ultimo stadio permette la corretta cristallizzazione delle specie chimiche, in concomitanza alla densificazione del film ed eliminazione di eventuali residui organici.

Nel presente lavoro di tesi sono state studiate due tipologie di trattamento di stabilizzazione e cristallizzazione differenti: il primo convenzionale, effettuato in forno, il secondo innovativo, mediante l'utilizzo di laser ad eccimeri. Nei seguenti paragrafi viene illustrata la procedura impiegata per ciascuno di questi metodi.

3.4.1 Trattamento termico convenzionale

Il trattamento termico convenzionale in forno è stato svolto sia per la soluzione derivante dai cloruri, sia per quella derivante dai nitrati. La procedura è stata tratta dall'articolo di Y. de Jesus Acosta-Silva *et al.*^[13], adattando i parametri della temperatura e della durata in modo tale che fosse applicabile ad entrambe le sintesi. Nello specifico, ciascun rivestimento precedentemente stabilizzato a 300°C è stato messo in forno a 500°C per un'ora, con rampa di riscaldamento di 10°C/min. Il successivo raffreddamento è avvenuto sempre in forno. È necessario puntualizzare che la temperatura di 500°C è stata selezionata anche perché, secondo lo studio di Y. de Jesus Acosta-Silva *et al.*^[13], risulta offrire le migliori condizioni per la completa cristallizzazione del rivestimento. Di seguito viene illustrato lo schema dell'intero processo, a completamento di quello già riportato in figura 3.3. In fase preliminare si sono investigate anche altre temperature di trattamento (1000°C), al fine di determinare l'effetto sulla cristallizzazione.

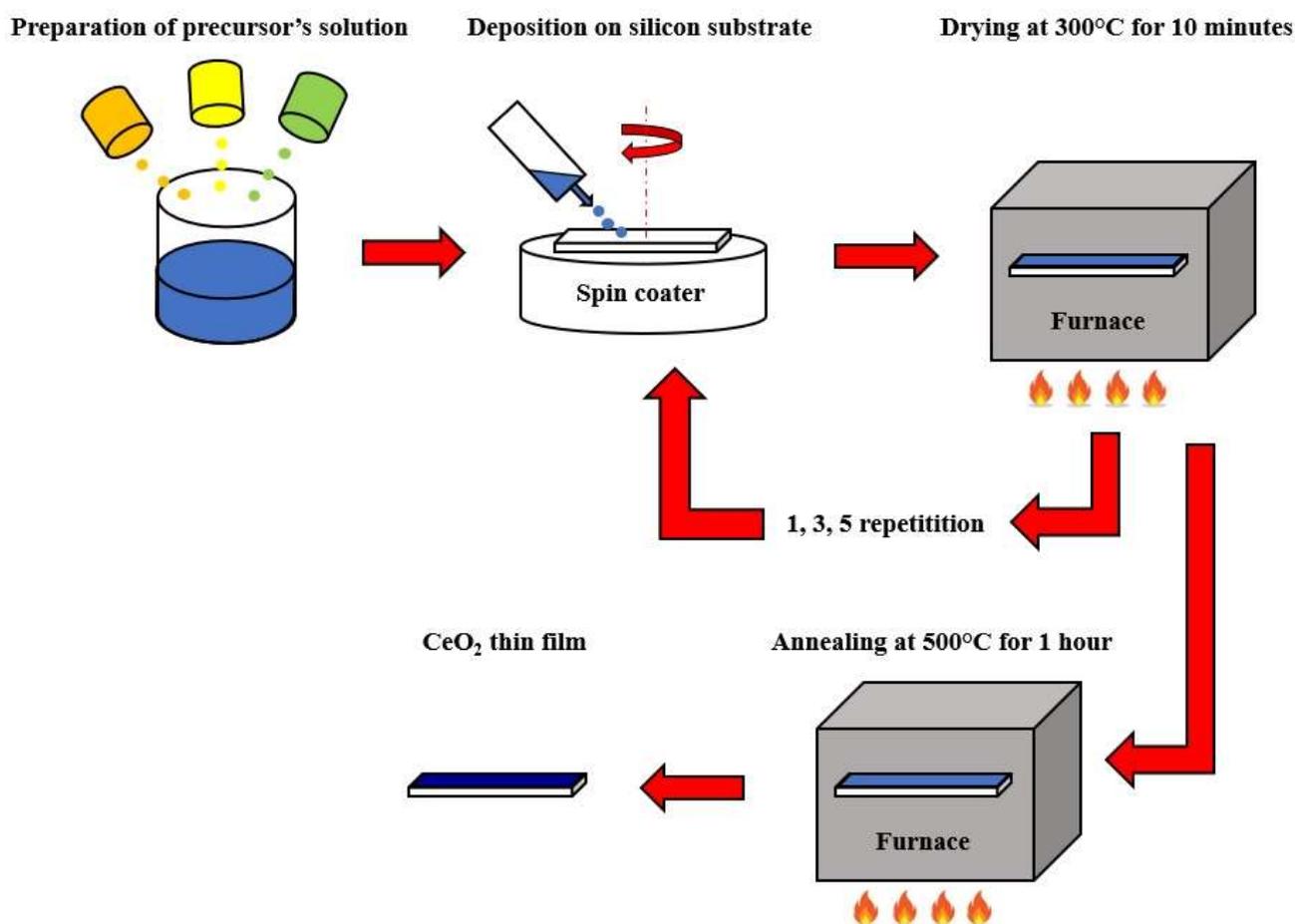


Figura 3.4 Schema illustrativo del processo di deposizione, stabilizzazione e cristallizzazione del film di CeO_2 con metodo convenzionale.

3.4.2 Trattamento con laser a eccimeri

Il trattamento operato mediante l'utilizzo del laser ad eccimeri è stato condotto solamente sui campioni ottenuti dalla deposizione della soluzione a base di nitrati. Tale trattamento innovativo è stato realizzato servendosi dell'utilizzo del laser ad eccimeri Coherent - Compex PRO 201F, messo a disposizione dal gruppo di ricerca con a capo il Prof. Napolitani del Dipartimento di Fisica dell'Università degli Studi di Padova. In particolare, lo strumento è a base di KrF ed emette una radiazione con lunghezza d'onda pari a 248 nm, frequenza di 10 Hz (*repetition rate*) e durata dell'impulso di 22 ns. Per accomodare le basse energie impiegate, è stato utilizzato un potenziale di eccitazione del gas pari a 19 kV e una configurazione dell'attenuatore chiusa. Di seguito viene illustrata la procedura completa eseguita per questo tipo di trattamento.

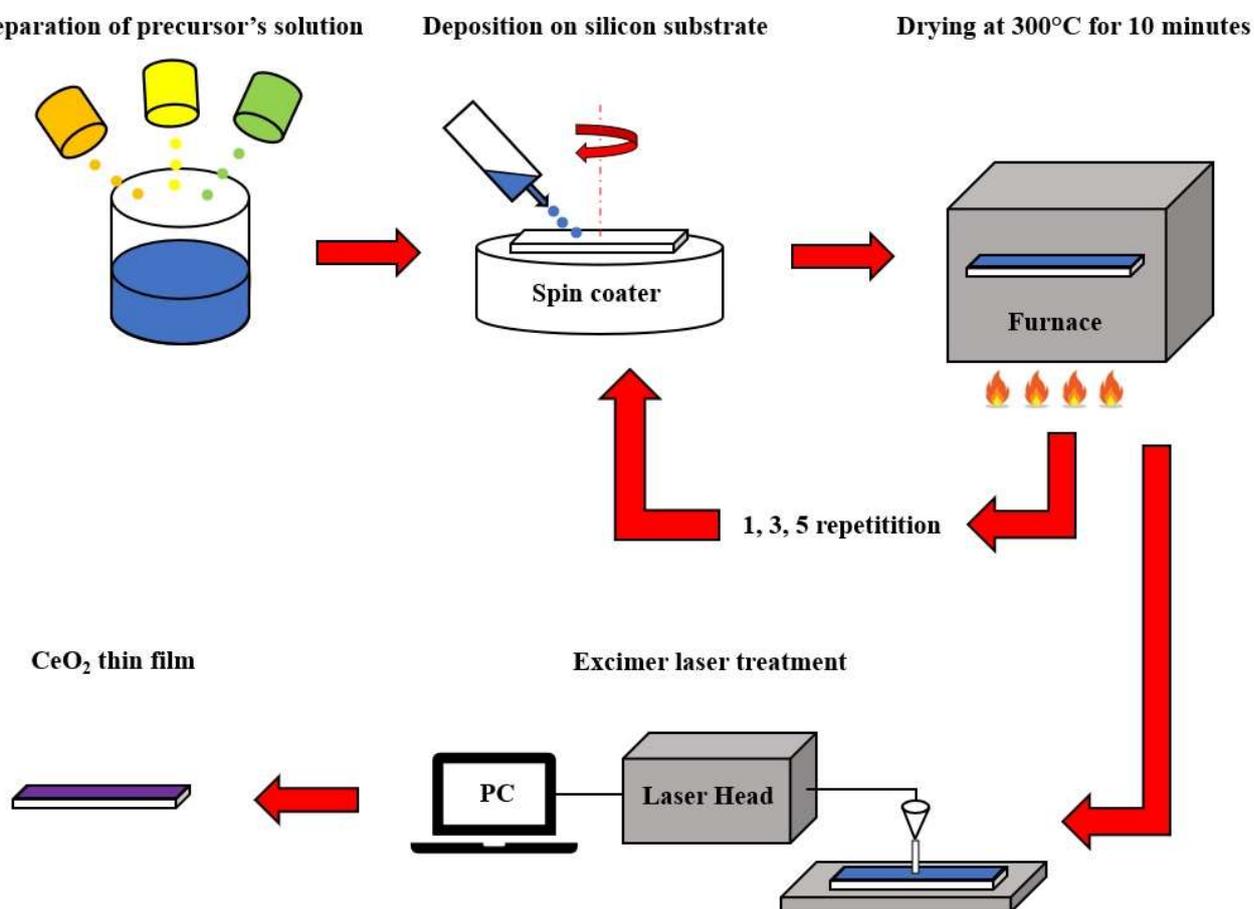


Figura 3.5 Schema illustrativo del processo di deposizione, stabilizzazione e cristallizzazione del film di CeO_2 con metodo innovativo mediante laser ad eccimeri.

Una volta fissato il repetition rate e il potenziale, i due parametri che influiscono sul trattamento sono la densità di energia e il numero di impulsi. Trattandosi questo di uno studio preliminare, i valori di tali parametri sono stati scelti sulla base della letteratura già disponibile in materia^[14,15]. Per i campioni su

silicio sono state selezionate le densità di energia 40 mJ/cm^2 , 70 mJ/cm^2 e 100 mJ/cm^2 , poiché valori superiori hanno provocato la disintegrazione del film. Ciascuna di queste energie è stata indagata per un numero di impulsi pari a 10, 100 e 1000, ottenendo quindi in tutto nove condizioni diverse che sono state applicate ai rivestimenti costituiti da 1, 3 e 5 layer. La dimensione degli spot colpiti dalla radiazione UV del laser è $5.1 \times 5.1 \text{ mm}^2$ perciò, per facilitare le analisi successive, ciascuna condizione è stata progettata in modo tale che ricoprisse un'area di $10.2 \times 5.1 \text{ mm}^2$, ovvero il fascio del laser è stato posizionato in modo da formare un rettangolo costituito da due spot quadrati consecutivi. Per agevolare il taglio del campione è stato scelto un distanziamento tra i rettangoli di 3 mm. Per i campioni in vetro, invece, sono state indagate le energie 70 mJ/cm^2 e 80 mJ/cm^2 , ciascuna per un numero di impulsi pari a 10 e 100. Tali condizioni sono state applicate ai rivestimenti costituiti da 1 e 3 layer, questa volta distanziando i rettangoli di 5 mm gli uni dagli altri.

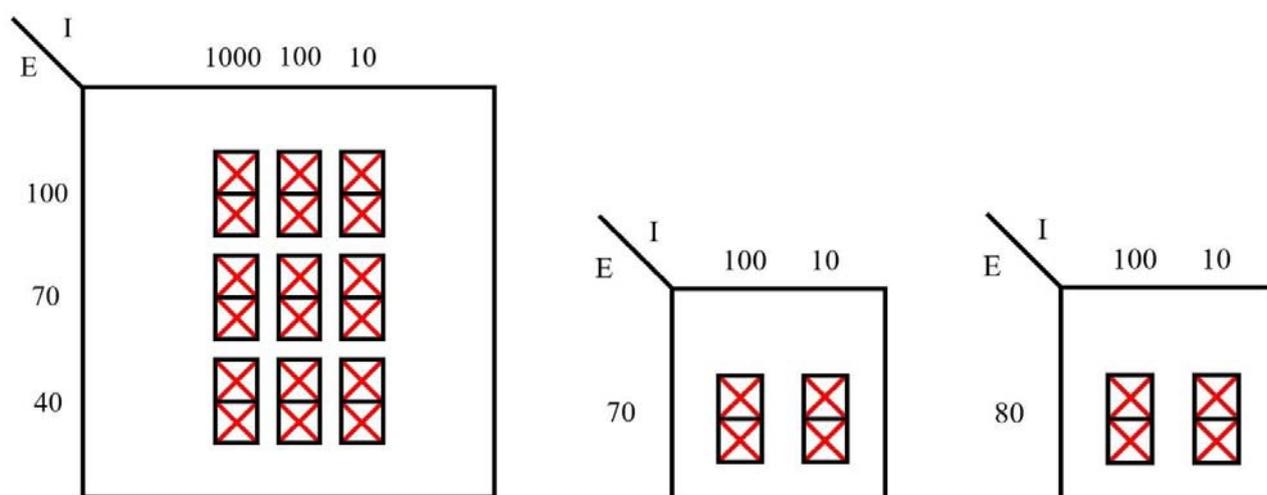


Figura 3.6 Schema degli spot colpiti dal laser sui substrati di silicio (sinistra) e sui substrati di vetro (centro e destra).

A livello di progettazione, è stato necessario compilare uno script che regolasse gli spostamenti del piattello su cui appoggiava il campione, essendo il fascio del laser fisso. Per completezza della trattazione, il suddetto script è consultabile all'Appendice A. Inoltre, per ciascun trattamento effettuato, sono stati raccolti dei dati sperimentali a fini statistici, disponibili all'Appendice B.

3.5 Metodi di caratterizzazione

Dopo la sintesi e il trattamento termico dei campioni, lo step successivo nel protocollo sperimentale è la loro completa caratterizzazione. In questo modo è possibile studiare la variazione delle proprietà chimico-fisiche dei rivestimenti e avere una migliore comprensione dei meccanismi che stanno alla base dei trattamenti indagati. Nel presente lavoro di tesi sono state svolte le seguenti analisi:

- Diffrattometria a raggi X: per valutare la presenza di fasi cristalline e calcolare la dimensione dei cristalliti;

- Ellissometria: per la misura dello spessore e dell'indice di rifrazione;
- Angolo di contatto: per la misura della bagnabilità statica, dinamica e ciclo di isteresi;
- Microscopio ottico (OM) ed elettronico a scansione (SEM): per l'osservazione della morfologia superficiale;
- Spettroscopia UV-Vis: per la misura dell'assorbimento e della trasmissione di film depositati su vetro;
- Paper abrasion test: per testare l'adesione del rivestimento al substrato.

3.5.1 Diffrazione a raggi X

La diffrazione a raggi X è una delle tecniche più utilizzate per la caratterizzazione dei materiali cristallini: questo tipo di analisi permette lo studio delle fasi cristalline, che è reso possibile dall'interazione tra la radiazione X impiegata e il reticolo atomico del materiale esaminato. Il macchinario utilizzato a tale scopo, detto diffrattometro, è costituito da un tubo radiogeno sottovuoto contenente un filamento di tungsteno che, in seguito al passaggio di corrente, genera per effetto termoionico un fascio di elettroni. Tale fascio viene accelerato e indirizzato, mediante una differenza di potenziale, in modo tale che colpisca l'anodo di rame: quest'ultimo a sua volta genera un fascio monocromatico di raggi X con una specifica lunghezza d'onda λ . Tutti i diffrattometri sono muniti di un porta campioni collocato al centro di un goniometro sul quale sono montati la sorgente e il rivelatore di raggi X: questi organi sono in grado di ruotare descrivendo degli archi di circonferenza, rendendo possibile in questo modo l'incidenza della radiazione sul campione a qualsiasi angolo.

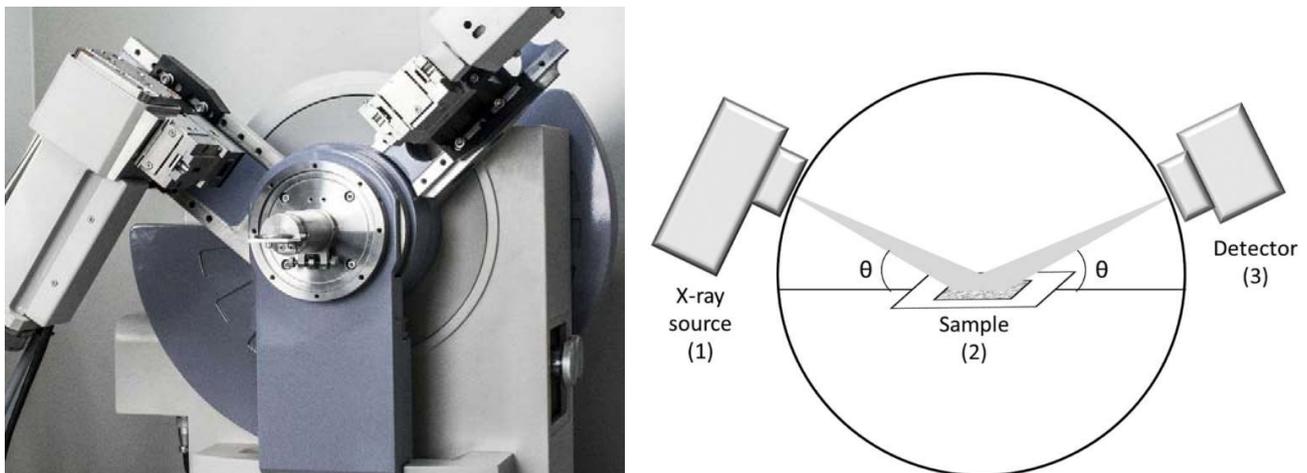


Figura 3.7 Immagine di un diffrattometro a raggi X con relativo schema riassuntivo di funzionamento.

La tecnica della diffrazione si basa sulla sovrapposizione coerente delle onde elettromagnetiche da parte dagli atomi appartenenti alla stessa famiglia di piani reticolari. Si osserva interferenza costruttiva, cioè un rafforzamento dell'intensità dei raggi riflessi, quando la differenza di cammino libero tra i raggi

risulta essere un multiplo intero della lunghezza d'onda della radiazione incidente, rispettando così la legge di Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.1)$$

dove n che indica un numero intero, λ la lunghezza d'onda della radiazione incidente, d la distanza tra i piani cristallografici e θ l'angolo di incidenza della radiazione.

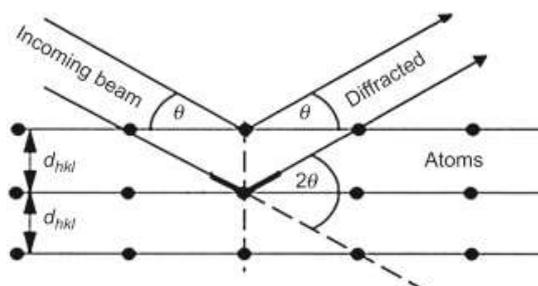


Figura 3.8 Schematizzazione della diffrazione di raggi X da parte di un reticolo cristallino.

Le analisi condotte al diffrattometro forniscono dei diffrattogrammi che riportano l'intensità dei raggi diffratti in funzione dell'angolo di diffrazione 2θ . I picchi costituenti il diffrattogramma consentono di ricavare diverse informazioni riguardo il campione analizzato:

- la posizione dei picchi fornisce dati sulle fasi presenti, sulle distanze interplanari, sul sistema cristallino e sulla dimensione della cella cristallografica;
- dall'intensità dei picchi è possibile risalire alla quantità di fase presente;
- dalla larghezza dei picchi è possibile stimare la dimensione dei cristalli e la loro deformazione.

Le analisi di diffrazione condotte per questo lavoro di tesi sono state mediante il diffrattometro Philips PW1710, equipaggiato con un'ottica per misure ad incidenza radente impiegando una radiazione CuKalfa filtrata-Ni a 30 kV e 40 mA. Tutte le misurazioni sono state condotte nell'intervallo tra 10° e 50° , adottando un incremento di 0.05° , una sosta di 8 secondi e angolo di incidenza pari a 3° .

L'identificazione delle fasi cristalline è stata condotta con l'utilizzo del programma Match! Phase Identification from Powder Diffraction (Crystal Impact GbR, Bonn, Germany) e il database ICDD PDF-2 powder Diffraction File (International Center for Diffraction Data, Newtown Square, PA, USA). Il calcolo delle dimensioni medie dei cristalliti è stato reso possibile dall'utilizzo della formula di Scherrer, dopo aver rilevato il picco principale a 28.55° :

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.2)$$

dove τ è la dimensione media dei domini cristallini ordinati, K è un coefficiente di forma adimensionale che assume il valore di 0.94, λ la lunghezza d'onda dei raggi X assunta pari a 0.154 nm, β è l'intervallo in radianti registrato a metà altezza del picco considerato (FWHM) e θ è l'angolo di Bragg.

3.5.2 Ellissometria

L'ellissometria è una tecnica ottica che permette di caratterizzare film sottili fornendone i valori dell'indice di rifrazione n , del coefficiente di estinzione k e di spessore t . L'analisi consiste nella misura della variazione dello stato di polarizzazione di un fascio di luce polarizzata in seguito all'interazione con un elemento ottico lineare. In particolare, si osserva che la riflessione non normale del fascio incidente, provoca una trasformazione della polarizzazione da lineare ad ellittica. Il fatto che si misuri solo la variazione dello stato di polarizzazione tra onda incidente e riflessa rende la misura indipendente dall'intensità del fascio rendendola altamente precisa.

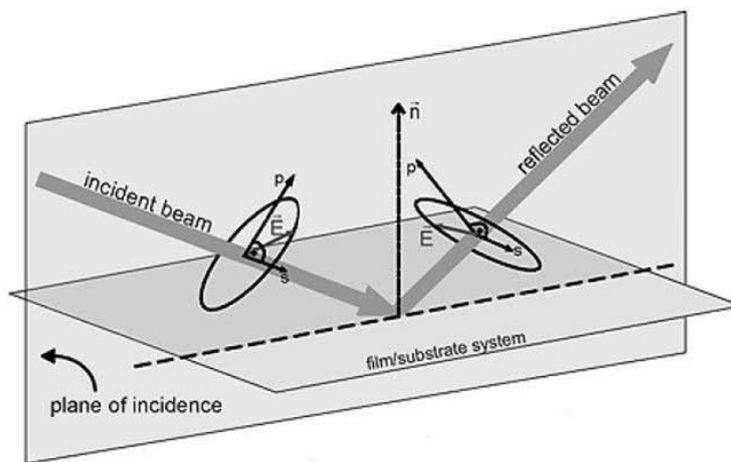


Figura 3.9 Principio fisico del funzionamento di un ellissometro.

Per l'interpretazione dei dati ellissometrici ci si affida alla teoria di Fresnel, secondo il cui modello il campo elettrico dell'onda elettromagnetica incidente polarizzata è sempre suddiviso in due componenti ortogonali e polarizzate linearmente, una normale al piano di incidenza E_s ed una parallela E_p . Le variazioni di tali componenti dovute alla riflessione sono date dai coefficienti di Fresnel, che nel caso di un'onda polarizzata s e nel caso di un'onda polarizzata p , sono:

$$\tilde{r}_p = \frac{E_{rp}}{E_{ip}} = |r_p| \exp(i\delta_p) \quad (3.3)$$

$$\tilde{r}_s = \frac{E_{rs}}{E_{is}} = |r_s| \exp(i\delta_s) \quad (3.4)$$

dove i è l'unità immaginaria e δ è lo sfasamento tra l'onda incidente e riflessa. I coefficienti di Fresnel così trovati vengono impiegati per determinare il coefficiente di riflessione, mediante la seguente formula:

$$\rho = \frac{\tilde{r}_p}{\tilde{r}_s} = \tan \Psi \cdot e^{i\Delta} \quad (3.5)$$

dove Ψ rappresenta il rapporto tra l'ampiezza della radiazione incidente e di quella riflessa per entrambi gli stati di polarizzazione s e p , mentre Δ è la differenza tra i due sfasamenti dell'onda riflessa e incidente. I due parametri indipendenti Ψ e Δ non hanno immediato significato fisico, ma permettono di determinare le proprietà ottiche del substrato, come l'indice di rifrazione o la funzione dielettrica complessa, o proprietà geometriche come lo spessore di un film trasparente depositato su un substrato noto. In particolare, è possibile ricavare le proprietà geometriche del rivestimento oggetto di studio mediante il fitting non lineare dei dati sperimentali attraverso l'utilizzo del modello di Cauchy. Quest'ultimo consiste in un modello a tre parametri descritto dalla seguente formula:

$$n_{\lambda} = A_n + \frac{B_n}{\lambda^2} + \frac{C_n}{\lambda^4} \quad (3.6)$$

che implica, quindi, una certa dipendenza dell'indice di rifrazione n dalla lunghezza d'onda λ . Questo modello è puramente empirico ed è adatto per materiali dielettrici e isotropi (ossidi, nitruri, vetro), studiati in un range di lunghezze d'onda in cui il materiale è totalmente trasparente. Permette delle stime molto accurate nel caso in cui il rivestimento abbia uno spessore confrontabile con lunghezza d'onda incidente. Al contrario, è inadeguato per rivestimenti molto rugosi o disomogenei, in quanto le grandezze fisiche finali risultano affette da errori non trascurabili. Inoltre, in campioni con una rugosità superficiale superiore al 10%, ci possono essere dei problemi durante la fase di raccolta del segnale da parte del detector, in quanto si instaurano fenomeni di scattering della radiazione.

Per le analisi ellissometriche del presente lavoro di tesi è stato utilizzato l'ellissometro J. A. Woollam V-VASE mostrato in figura 3.10, con successiva elaborazione dei dati mediante il software in dotazione con lo strumento.



Figura 3.10 Immagine dell'ellissometro utilizzato per le misure di spessore e di indice di rifrazione.

Le analisi effettuate sui campioni sono state eseguite nel range di lunghezza d'onda compreso tra 300 nm e 1200 nm, con una risoluzione di 10 nm, alle angolazioni del fascio incidente pari a 65° e 75° per i substrati di silicio, 60° e 70° per quelli di vetro.

3.5.3 Angolo di contatto

Le superfici solide a contatto con gas o liquidi tendono ad adsorbirne, fisicamente o chimicamente, le molecole al fine di diminuire la propria energia. In questo senso, possono essere classificate in superfici a bassa energia (tensione superficiale inferiore a 0.1 J/m^2) o ad alta energia (tensione superficiale superiore a 0.1 J/m^2). La differenza che caratterizza queste due tipologie di superfici consiste nella diversa capacità di essere bagnate dai liquidi. Infatti, le superfici ad alta energia tendono ad essere bagnate da tutti i liquidi, mentre quelle a bassa energia presentano una bagnabilità più limitata^[16]. È in questo contesto che è utile introdurre la misura dell'angolo di contatto, poiché è in grado di determinare e quantificare il carattere idrofobico o idrofilico della superficie, o rivestimento, in esame. Si definisce angolo di contatto (*contact angle, CA*) l'angolo interno che si viene a creare tra una goccia e il piano tangente a quest'ultima in corrispondenza del punto di contatto con la superficie su cui è stata depositata, come mostrato in figura 3.11.

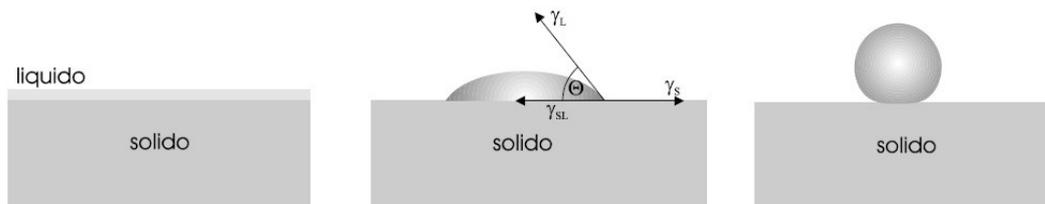


Figura 3.11 Rappresentazione dell'angolo di contatto per tre superfici con diversa bagnabilità. Da sinistra verso destra: bagnabilità assoluta, parziale e nulla.

In particolare, si definisce angolo di contatto statico (*static contact angle, SCA*) l'angolo misurato all'equilibrio su una superficie orizzontale statica. Una superficie isotropa, quindi, si definisce:

- idrofilica, o idrofila, se $0^\circ < SCA < 90^\circ$;
- idrofobica, o idrofoba, se $90^\circ < SCA < 140^\circ$;
- superidrofofica, o superidrofofa, se $140^\circ < SCA < 180^\circ$.

L'angolo di bagnabilità statico Θ è definito dall'equazione di Young:

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \Theta \quad (3.7)$$

$$\cos \Theta = \frac{\gamma_S - \gamma_{SL}}{\gamma_L} \quad (3.8)$$

dove γ_S è la tensione superficiale del solido, γ_L è la tensione superficiale del liquido e γ_{SL} è la tensione interfacciale tra il liquido e il solido.

Il solo angolo di contatto statico, però, non fornisce sufficienti informazioni per una completa e corretta classificazione della superficie. È necessario, quindi, operare anche delle misure dinamiche per poter studiare l'evoluzione della linea di contatto tra la goccia e la superficie quando il sistema è in

movimento. Tale evoluzione può avvenire o per scivolamento (*sliding*) della goccia su un piano inclinato, oppure per un progressivo aumento e diminuzione del volume della goccia su una superficie orizzontale. In entrambi i metodi, si definisce angolo di contatto dinamico di avanzamento (*advancing*) l'angolo più elevato registrato durante l'aumento dell'area bagnata dalla goccia, e angolo di contatto dinamico di recessione (*receding*) l'angolo più piccolo rilevato durante la diminuzione dell'area bagnata. La differenza tra l'angolo di avanzamento e quello di recessione prende il nome di isteresi dell'angolo di contatto, che è direttamente proporzionale all'energia di adesione.

Nel presente lavoro di tesi è stato utilizzato il metodo della goccia sessile:

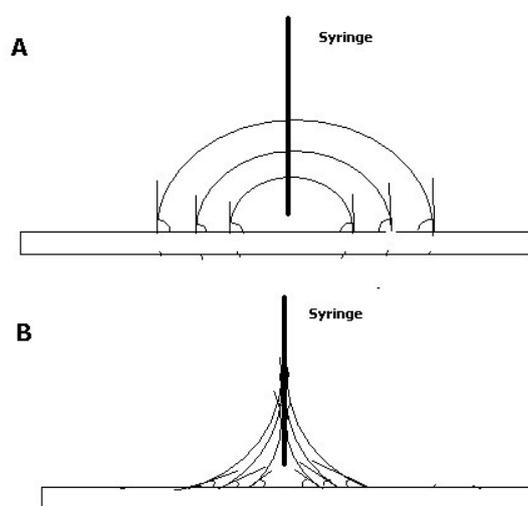


Figura 3.12 (A) Fase di dispensazione del liquido sottoforma di goccia per la valutazione dell'angolo di contatto dinamico di avanzamento (B) fase di ritiro del liquido per la valutazione dell'angolo di contatto dinamico di recessione.

il quale prevede la dispensazione dell'acqua sul campione attraverso una siringa e poi il suo successivo ritiro attraverso la medesima. Tutto il processo viene registrato da una fotocamera e, una volta ottenuto il video completo, si passa all'elaborazione di quest'ultimo tramite un software di analisi di immagine. Gli angoli di avanzamento e recessione sono stati rilevati con il programma *Image Pro-Plus 6.0* una volta raggiunta la loro stabilizzazione.



Figura 3.13 Postazione operativa della misura dell'angolo di contatto. A sinistra è posizionata la fonte della luce, al centro il campione con la siringa, a destra la fotocamera.

3.5.4 Microscopio ottico (OM)

Il microscopio ottico è uno strumento utilizzato per l'osservazione della materia mediante l'utilizzo della radiazione visibile. La superficie da osservare viene appoggiata sul porta campioni, orientabile attraverso due viti micrometriche, al cui centro è presente un foro per il passaggio della luce. La radiazione proveniente dalla sorgente, opportunamente collimata da diaframmi e condensatori, è indirizzata da uno specchio verso la superficie del provino. Dopo aver attraversato l'obiettivo, la luce impatta il campione e viene riflessa concentrandosi nuovamente nell'obiettivo. Il segnale luminoso è deviato dal prisma verso la lente oculare, che permette la visione ingrandita del preparato. Il segnale può essere infine deviato da uno specchio e inviato ad uno schermo fotografico o a una telecamera.

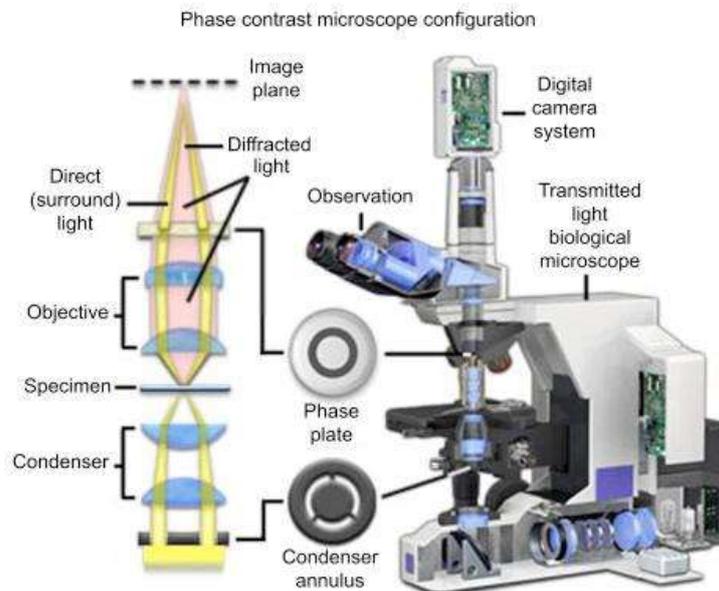


Figura 3.14 *Rappresentazione schematica del microscopio ottico.*

A causa della natura stessa dello strumento, ci sono numerose limitazioni di cui è necessario tenere conto. Innanzitutto, può arrivare al massimo a 1500 ingrandimenti, corrispondenti ad una scala di osservazione pari 10 μm . Inoltre, a causa dell'impiego della radiazione visibile, il potere risolutivo è limitato dovuto al difetto della diffrazione. La lunghezza d'onda tipicamente impiegata è pari a 550 nm, corrispondente al range del colore verde e, mediante la formula (3.9), è possibile calcolare le dimensioni limite al di sotto delle quali la diffrazione non permette la focalizzazione del fascio:

$$D = \frac{\lambda}{2NA} \quad (3.9)$$

dove λ è la lunghezza d'onda della radiazione incidente e NA è l'apertura numerica della lente, ovvero il range di angoli nel quale il sistema può accettare la radiazione. Infine, questo tipo di tecnologia presenta una bassa profondità di campo, pari a 0.1 mm a 10x e 1 μ m a 100x.

In questo lavoro di tesi, il microscopio ottico impiegato è il modello Leica DMRE, utilizzato con tutti gli ingrandimenti messi a disposizione, sia in modalità *bright field* che in *dark field*. Quest'analisi visiva è stata determinante per l'osservazione preliminare dei rivestimenti in termini di qualità e difetti.

3.5.5 Microscopio elettronico a scansione (SEM)

La microscopia a scansione elettronica è una tecnologia che permette la scansione della superficie del campione in esame mediante la generazione di un fascio elettronico ad alta energia. Infatti, dall'interazione di quest'ultimo con il campione si ha l'emissione di diversi segnali contenenti informazioni riguardo la sua topografia e composizione. In particolare, il fascio elettronico viene generato per effetto termoionico all'interno di un cannone elettronico contenente un filamento in tungsteno o esaboruro di lantanio che, sottoposto a riscaldamento, libera elettroni ad alta energia. Il cannone elettronico funge quindi da sorgente di illuminazione ed opera normalmente tra 5 e 30 kV in vuoto molto spinto (10^{-2} Pa). Tale requisito è assolutamente necessario per evitare il bombardamento della regione di emissione da parte di ioni molecolari e per far sì che il cammino libero medio degli elettroni sia superiore alla distanza sorgente-campione. Questo aspetto implica un allungamento dei tempi necessari allo svolgimento della misura. Dopo la sua generazione, il fascio viene accelerato da una differenza di potenziale e gli elettroni passano attraverso un sistema di condensazione e focalizzazione che ne permette l'indirizzamento verso l'area di interesse. Tutto ciò è reso possibile grazie all'impiego di campi magnetici, grazie ai quali, secondo la legge di Lorentz, la traiettoria degli elettroni può essere modificata e il fascio degli stessi può essere più o meno focalizzato. Una volta direzionato, il fascio colpisce il campione e dalla loro interazione si generano diversi segnali che vengono acquisiti da opportuni detectors e successivamente elaborati. Tra le diverse particelle prodotte dalla collisione del fascio primario con il campione, ci sono gli elettroni secondari che derivano da regioni superficiali del campione. Questi ultimi sono individuati da un rivelatore e convertiti in impulsi elettrici, che vengono utilizzati per produrre le immagini.

La lunghezza d'onda degli elettroni permette di lavorare con un potere di risoluzione ben superiore rispetto a quello di un microscopio ottico. Infatti, le misure condotte al microscopio elettronico a scansione non sono limitate da fattori intrinseci che si rifanno alla tecnologia dello strumento stesso. Con questo tipo di analisi è possibile ottenere ingrandimenti tridimensionali di aree dell'ordine del nanometro grazie all'elevata profondità di campo. L'impiego del microscopio elettronico a scansione è però limitato ai campioni elettricamente conduttivi in quanto, in campioni isolanti, si può avere un accumulo di cariche superficiali con conseguente deflessione del fascio incidente e formazione di artefatti e rumore nel corso dell'acquisizione. Un altro inconveniente del SEM è la possibile bruciatura

del campione nel caso in cui venga generato un fascio troppo intenso, peggiorandone la conduttività e la qualità della misura.

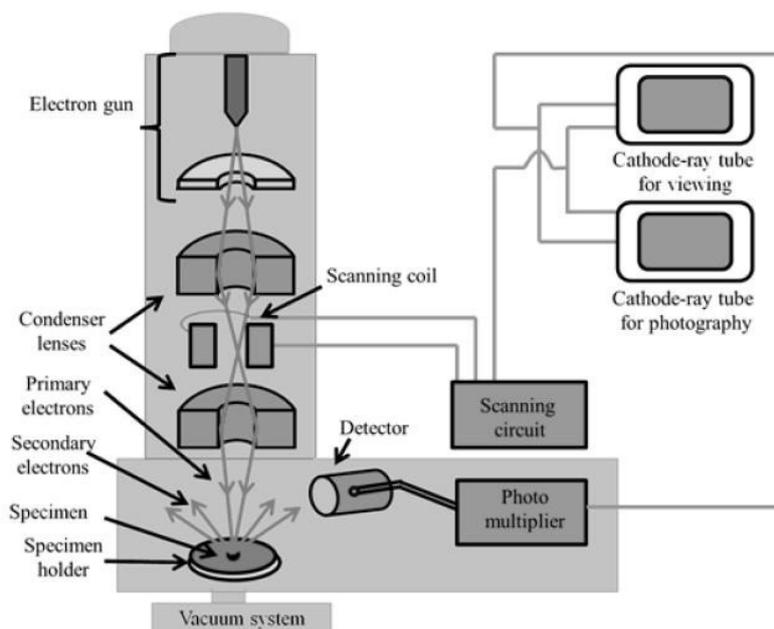


Figura 3.15 Schema generale del SEM e delle sue componenti.

In questo caso, le microscopie riportate sono state effettuate utilizzando un FE-SEM (field effect transmission SEM) Gemini della Zeiss, capace di lavorare a bassi potenziali (2 – 3 kV) e dotato di un detector in silicio ad alta risoluzione. Si sono effettuate le analisi in due modalità, elettroni secondari (SE) e inlens. Le misure sono state effettuate sui film depositati su silicio.

3.5.6 Spettrofotometro standard

La spettroscopia di assorbimento è una tecnica analitica basata sull'assorbimento di quanti di luce da parte di una sostanza chimica, dovuto alla promozione di elettroni in un orbitale ad energia più elevata. Lo spettro di assorbimento è caratteristico di un composto in particolare e non cambia al variare della concentrazione. Lo strumento che permette di condurre questo tipo di indagine è lo spettrofotometro standard. In tale apparecchiatura una fonte di luce, accoppiata ad un reticolo di diffrazione, permette la misurazione dell'assorbimento a diverse lunghezze d'onda. La radiazione incidente viene emessa da una lampada a scarica a gas di deuterio e viene guidata attraverso un monocromatore che seleziona una particolare lunghezza d'onda dello spettro continuo. La luce rimanente in seguito al trapasso del campione viene misurata da un fotodiodo o un altro sensore. In seguito a tale rilevazione è possibile calcolare la trasmittanza (T), ovvero la frazione di luce che passa attraverso il campione rispetto al fascio iniziale (vedi figura 3.16).

$$T\% = \frac{I_1}{I_0} \cdot 100\% = e^{-\alpha lc} \cdot 100\% \quad (3.10)$$

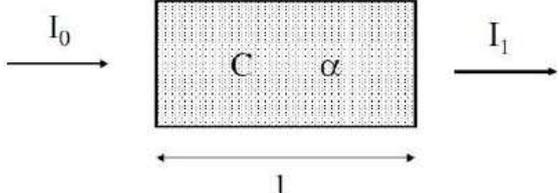
$$\frac{I_1}{I_0} = e^{-\alpha lc}, \quad A = \log \frac{I_0}{I_1}, \quad A = \epsilon lc$$


Figura 3.16 Schema del meccanismo di assorbimento della luce da parte di un materiale generico e relative formule della legge di Lambert-Beer.

Dalla relazione (3.10) viene definita l'assorbanza (A) come segue:

$$A = -\log T \quad (3.11)$$

che risulta essere proporzionale allo spessore del campione e alla concentrazione della specie, mentre T ha una dipendenza esponenziale da questi due fattori secondo la legge di Lambert-Beer.

È bene precisare che A non sempre misura l'assorbimento: A contempla la frazione di luce trasmessa in relazione alla luce incidente, indipendentemente dal meccanismo fisico che provoca la diminuzione d'intensità della luce attraverso e oltre il campione. Perciò, con questo tipo di strumentazione, non è possibile distinguere il meccanismo di scattering e da quello di assorbimento della radiazione.

Gli spettrofotometri più comuni sono utilizzati nelle regioni del visibile e UV dello spettro, come nel caso della presente tesi, ma altri operano anche nel range del vicino IR. La tipologia di cuvetta che contiene la sostanza chimica da analizzare, può essere di diversi tipi a seconda della regione dello spettro di interesse:

- per un'analisi con luce visibile può essere di polistirene, quarzo e borosilicato, o di qualsiasi altro materiale visibilmente trasparente;
- per un'analisi nell'UV si usano cuvette di quarzo, in quanto tale radiazione è assorbita dalla maggior parte dei vetri e delle plastiche;
- per un'analisi nell'IR la questione diventa più complicata in quanto i gruppi Si-O nei vetri e nel quarzo, e i gruppi C-C nelle plastiche assorbono la luce infrarossa. Per questo motivo è preferibile procedere con tale analisi ricorrendo ad un film sottile del campione mantenuto in posizione tra due piastrine di cloruro di sodio. A tal scopo sono presenti altri metodi come la sospensione del composto in una sostanza che non assorbe nella regione di studio (per esempio emulsioni di olii minerali Nujol, vetri di KBr e NaCl).

Nella presente lavoro di tesi si è ricorso all'utilizzo di substrati di quarzo in quanto lo spettro di assorbimento atteso è compreso nella regione del visibile. Le misure sono state effettuate con uno spettrofotometro UV-VIS Jasco V570, nel range di lunghezze d'onda comprese tra 200 nm e 900 nm, con una risoluzione di 2 nm. La baseline è stata effettuata in aria e le misure sul film depositato su quarzo, senza sottrazione del contributo del substrato.

Bibliografia e sitologia

- [1] G. Azimi; R. Dhiman; H. M. Kwon; A. T. Paxson; K. K. Varanasi: Hydrophobicity of Rare-Earth Oxide Ceramics, *Nature Materials*, **2013**, vol 12.
- [2] F. P. Gökdemir; A. E. Saatci; O. Özdemir; B. Keskin: Structural, Optical and Electrochromic Properties of Cerium Dioxide Thin Films Prepared by Sol-Gel Dip Coating Method, *Materials Science in Semiconductor Processing*, **2015**, 38, 300-305.
- [3] Khan, S.; Azimi, G.; Yildiz, B.; Vranasi, K. K.: Role of Surface Oxygen-to-Metal Ratio on the Wettability of Rare-Earth Oxides. *Appl. Phys. Lett.* **2015**, 106, 061601.
- [4] Pedraza, F; Mahadik, S. A.; Bouchaud B.: Synthesis of Ceria Based Superhydrophobic Coating on Ni20Cr Substrate via Cathodic Electrodeposition. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17, 31750-31757.
- [5] Carchini, G.; García-Melchor, M.; Lodziana, Z.; López, N.: Understanding and Tuning the Intrinsic Hydrophobicity of Rare-Earth Oxides: A DFT+U Study. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, 8, 152-160.
- [6] Lundy, R.; Byrne, C.; Bogan, J.; Nolan, K.; Collins, M. N.; Dalton, E.; Enright, R.: Exploring the Role of Adsorption and Surface State of Hydrophobicity of Rare Earth Oxides. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, 9, 13751-13760.
- [7] Külah, E.; Marot, L.; Steiner, R.; Romanyuk, A.; Jung, T. A.; Wäckerlin, A.; Meyer, E.: Surface Chemistry of Rare-Earth Oxide Surfaces at Ambient Conditions: Reactions with Water and Hydrocarbons, *Sci. Rep.* **2017**, 7, 43369.
- [8] Fu, S.-P.; Rossero, J.; Chen, C.; Li, D.; Takoudis, C.G.; Abiade, J. T.: On the Wetting of Behavior of Ceria Thin Films Grown by Pulsed Laser Deposition. *Appl. Phys. Lett.* **2017**, 110, 081601.
- [9] Condensation Heat-Transfer Performance of Thermally Stable Superhydrophobic Cerium-Oxide Surfaces – Shim, Seo, Oh, Lee, Nam.
- [10] M. Fronzi; M. Hussein; N. Assadi; D. A. H. Hanaor: Theoretical Insight into the Hydrophobicity of Low Index CeO₂ Surfaces, *Applied Surface Science*, **2019**, 478, 68-74.
- [11] Wang K.; Chang Y.; Lv L.; Long Y.: Effect of Annealing Temperature on Oxygen Vacancy Concentrations of Nanocrystalline CeO₂ Film, *Applied Surface Science* **2015**, 351, 164-168.
- [12] R. D. C. Balboni; R. M. J. Lemos; A. E. Moura; C. M. Cholang; C. F. Azevedo; I. M. Caldeira; A. Gündel; W. H. Flores; A. Pawlicka; C. O. Avellaneda Electrochemical, UV-Vis, and Microscopical Characteristics of Sol-Gel CeO₂:V₂O₅ Thin Films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **2018**, 29, 16911-16920.
- [13] Y. de Jesus Acosta-Silva; R. Castañedo-Perez; G. Torres-Delgado; A. Méndez-Lopez; O. Zelaya-Ángel Effect of Annealing Temperature on Structural, Morphological and Optical Properties of CeO₂ Thin Films Obtained from a Simple Precursor Solution. *J. Sol-Gel Sci Technol* **2017**, 82, 20-27.
- [14] C. S. Sandu; V. S. Teodorescu; C. Ghica; B. Canut; M. G. Blanchin; J. A. Roger; A. Brioude; T. Bret; P. Hoffmann; C. Garapon Densification and Crystallization of SnO₂:Sb Sol-Gel Films using Excimer Laser Annealing. *Applied Surface Science* **2003**, 208-209, 382-387.

- [15] K. Kim; S. Kim; S. Y. Lee: Effect of Excimer Laser Annealing on the Properties of ZnO Thin Film prepared by Sol-Gel Method. *Current Applied Physics* **2012**, *12*, 585-588.
- [16] M. Guglielmi, Dispense delle Lezioni di Fondamenti di Scienza dei Materiali tenute dal Prof. Massimo Guglielmi, Università di Padova, Edizioni Libreria Progetto Padova.

Capitolo 4

Risultati sperimentali

In questo capitolo vengono illustrati i risultati sperimentali ottenuti dalle analisi elencate al capitolo precedente. Ricapitolando, sono stati analizzati i campioni depositati su silicio ottenuti con entrambe le sintesi e densificati con trattamento termico tradizionale, e i campioni depositati su silicio e vetro ottenuti con la seconda sintesi e trattati con il laser.

4.1 Confronto tra le due sintesi

Come anticipato al capitolo 3, sono state impiegate due sintesi diverse per l'ottenimento dell'ossido di cerio CeO_2 mediante tecnica sol-gel. Trattandosi di uno studio mai precedentemente affrontato nei laboratori dell'Università degli Studi di Padova, è stato necessario effettuare un'approfondita ricerca bibliografica preliminare. In letteratura sono stati trovati numerosi studi su questo ossido metallico, nella maggior parte dei quali veniva utilizzata la tecnica sputtering. In conclusione, si sono selezionate le sintesi utilizzate negli articoli di R. D. C. Balboni *et al.*^[1] e di Y. de Jesus Acosta-Silva *et al.*^[2], già introdotti nel capitolo 3, con una successiva modifica basata sull'articolo di K. Wang *et al.*^[3]. La motivazione dietro la presa in considerazione di due diverse sintesi giace nel voler individuare la migliore in termini di cristallinità e stabilità del rivestimento ai fini del presente lavoro di tesi.

Entrambe le soluzioni sono state depositate su substrati di silicio mediante tecnica spin coating, come descritto al paragrafo 3.3, ottenendo due campioni per ciascuna sintesi, il primo costituito da 1 layer e il secondo da 5 layer. Di seguito si riporta una tabella riassuntiva per fornire una più chiara comprensione di tutti i passaggi effettuati in questa fase:

Tabella 4.1 Parametri di processo per la deposizione e il trattamento dei campioni di CeO_2 .

Sintesi	Primo campione	Secondo campione	Velocità di deposizione	Stabilizzazione	TT
N°1 (con cloruri)	1 layer	5 layer	500 rpm per 3 secondi e 2000 rpm per 30 secondi	300°C in forno per 10 minuti e raffreddamento in aria per 10 minuti	500°C in forno per 1 ora
N°2 (con nitrati)	1 layer	5 layer			

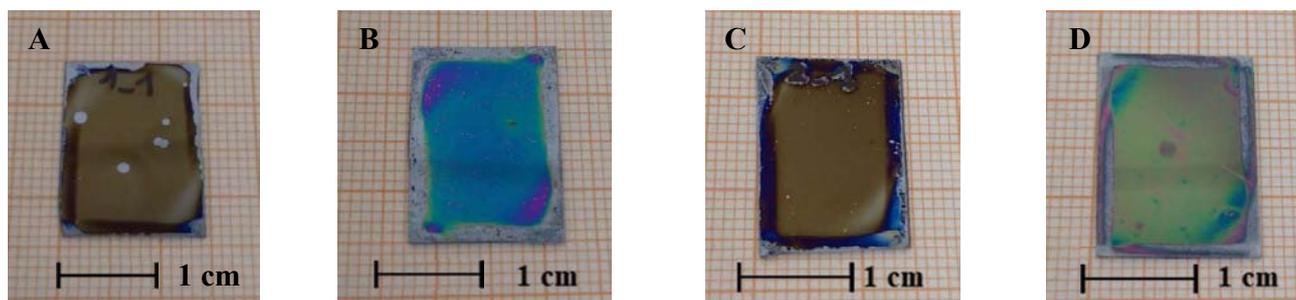
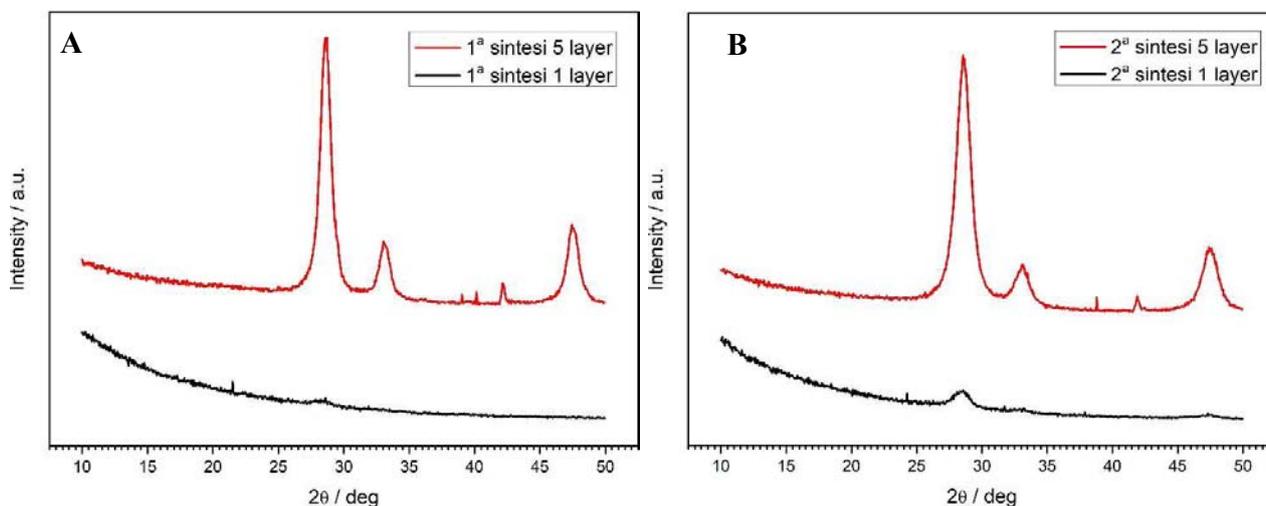


Figura 4.1 Campioni ottenuti dalla deposizione e trattamento previsti dalla procedura illustrata in tabella 4.1. In particolare, A) 1° sintesi 1 layer, B) 1° sintesi 5 layer, C) 2° sintesi 1 layer, D) 2° sintesi 5 layer.

Una volta stabilizzati e trattati i rivestimenti, sono state effettuate delle analisi al diffrattometro a raggi X (XRD) per determinare la fase cristallina, mentre variazioni di spessore e di indice sono state determinate mediante ellissometria. Si è poi effettuata un'analisi qualitativa dei campioni osservandoli al microscopio ottico e si è investigata la bagnabilità superficiale mediante misure di angolo di contatto con la tecnica della goccia sessile.

Dall'analisi al diffrattometro è stato possibile valutare la cristallinità dei campioni, come anche la dimensione dei cristalliti attraverso la formula di Scherrer (vedi formula 3.2 al paragrafo 3.5.1). Di seguito vengono illustrati i diffrattogrammi ottenuti.



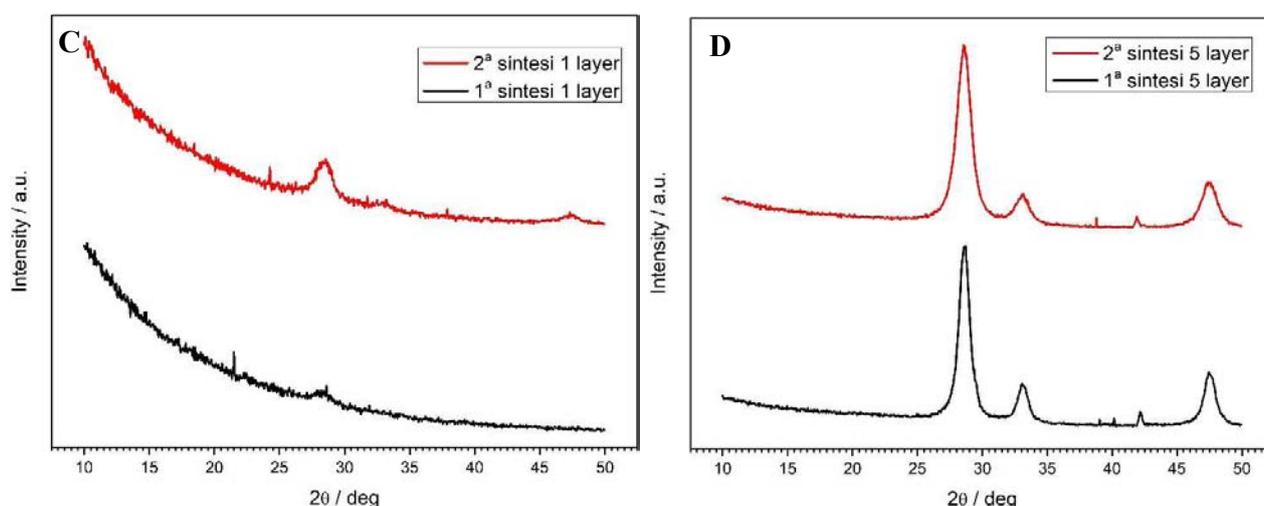


Figura 4.2 Diffrattogrammi dei campioni ricavati dalla prima e dalla seconda sintesi. A) 1 layer vs 5 layer prima sintesi; B) 1 layer vs 5 layer seconda sintesi; C) 1 layer prima sintesi vs 1 layer seconda sintesi; D) 5 layer prima vs 5 layer seconda sintesi.

Come si può osservare dalla figura 4.2, tutti i diffattogrammi presentano il picco principale di cristallizzazione a un angolo di incidenza pari a 28.55° , tipico della ceria^[2]. Questo indica che il trattamento dei rivestimenti ha portato con successo alla formazione di CeO_2 cristallino per tutte le condizioni studiate. Si può vedere che il numero di strati depositati esercita un'importante influenza sulla rilevabilità della cristallizzazione da parte del diffrattometro. Infatti, il picco a 28.55° dei campioni costituiti da 1 layer risulta molto basso e largo rispetto ai corrispondenti 5 layer (figura 4.1 A e B). Si può inoltre osservare un'interessante differenza tra i campioni costituiti da 1 layer (figura 4.1 C): a parità di strati depositati, lo strumento rileva per la seconda sintesi (con i nitrati) una maggiore cristallizzazione rispetto alla prima (con i cloruri). Evidentemente questo diverso comportamento va svanendo all'aumentare del numero di strati depositati, in quanto i rivestimenti con 5 layer possiedono lo stesso grado di cristallizzazione.

In seguito all'analisi all'ellissometro, è stato possibile misurare lo spessore e l'indice di rifrazione dei rivestimenti ottenuti. I risultati vengono illustrati nella tabella seguente, incorporando anche la dimensione dei cristalliti.

Tabella 4.2 Risultati ottenuti dall'elaborazione dei diffattogrammi e dal fitting delle curve di depolarizzazione.

Sintesi	N° di layer	Spessore (nm)	Indice di rifrazione a $\lambda = 500 \text{ nm}$	Dimensione cristalliti (nm)
N 1° (con cloruri)	1	37.7 ± 5	2.07 ± 0.21	10.69
	5	196.8 ± 10	2.22 ± 0.02	9.02
N 2° (con nitrati)	1	45 ± 5	2.06 ± 0.02	6.52
	5	275 ± 15	1.96 ± 0.02	6.84

Dalla letteratura si sono stati ricavati diversi valori di indice di rifrazione a seconda della tecnologia utilizzata per la sintesi di CeO₂:

Tabella 4.3 Valori di indice di rifrazione della ceria in funzione della tecnologia impiegata.

Tecnologia	λ (nm)	Indice di rifrazione
Sputtering ^[4]	550	2.25 – 2.4
Radio frequency sputtering ^[5]	633	2.3 – 2.4
Ion beam sputtering ^[6]	600	2.36 – 2.44
Oxygen ion bombardment ^[7]	550	2.3
Sol-Gel ^[8]	633	2.18
Metal-organic decomposition ^[8]	633	2.13 – 2.33

Come si può vedere dalla tabella 4.3, in media il valore di indice è compreso tra 2.2 e 2.4. A livello di confronto con i dati sperimentali presenti in tabella 4.2, verrà tenuto in considerazione il valore trovato per la tecnica sol-gel, pari a 2.18. Dalle sintesi n°1 e n°2 impiegate in questa tesi, stabilizzate e densificate con trattamento termico tradizionale, si sono ottenuti dei valori di indice che non si discostano di molto dalle quantità trovate in letteratura. Inoltre, si può osservare che gli spessori misurati successivamente alla densificazione del film sono pressoché proporzionali al numero di strati depositati.

Grazie alle misure di bagnabilità è stato possibile ricavare i valori di angolo di contatto di avanzamento e di recessione per tutti i rivestimenti studiati. Di seguito si illustrano le fotografie della prova condotta per ciascun campione con i relativi risultati derivanti dall'elaborazione dei dati sperimentali.

Tabella 4.4 Valori degli angoli di contatto dinamici per i campioni ottenuti dal trattamento termico tradizionale.

Sintesi N° 1 (cloruri)				Sintesi N° 2			
1 layer		5 layer		1 layer		5 layer	
Avanzamento	Recessione	Avanzamento	Recessione	Avanzamento	Recessione	Avanzamento	Recessione
71.0° ± 3.1°	< 10°	55.9° ± 5.4°	< 10°	71.5° ± 1.7°	< 10°	51.3° ± 4.6°	< 10°



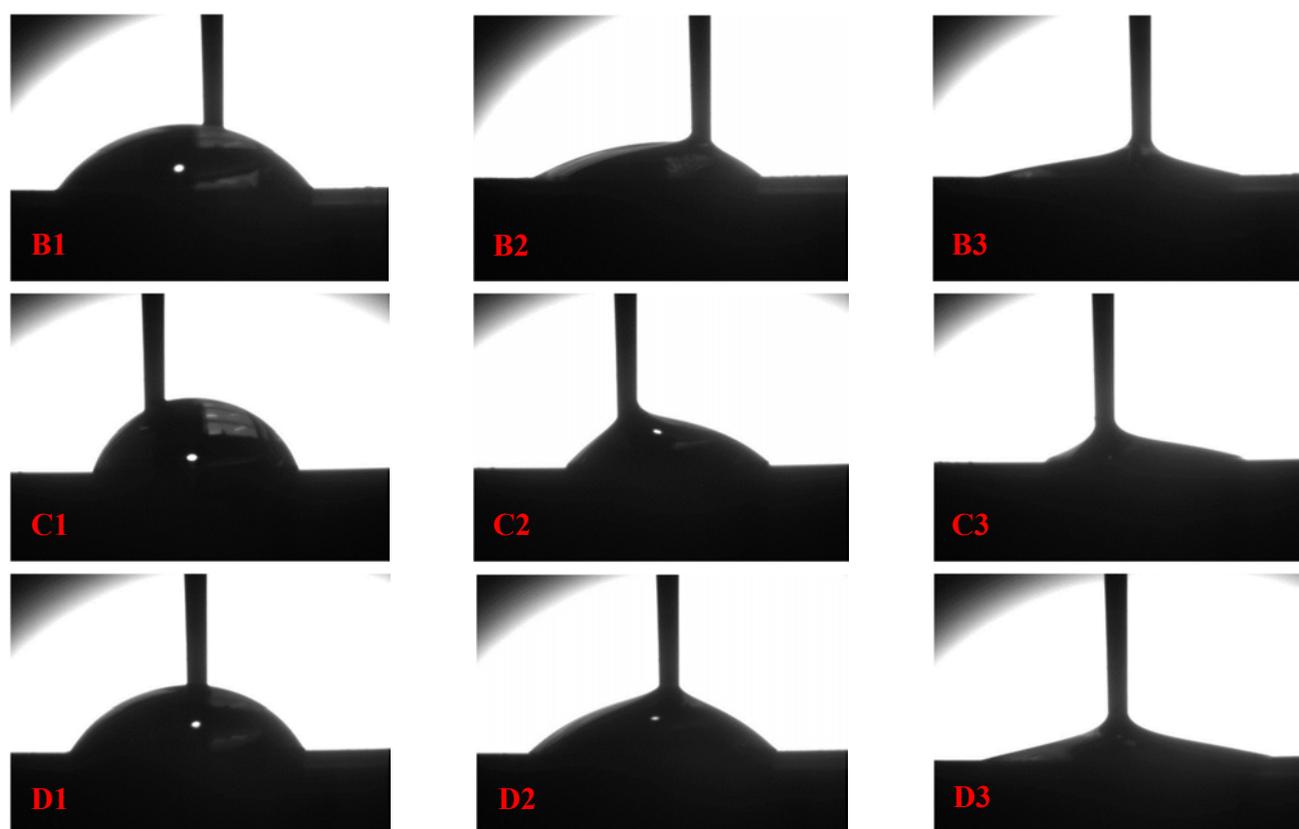


Figura 4.3 Frame degli angoli di avanzamento (a sinistra contrassegnati dal numero 1) e recessione (al centro e a destra contrassegnati rispettivamente dai numeri 2 e 3) dei campioni: A) 1° sintesi 1 layer, B) 1° sintesi 5 layer, C) 2° sintesi 1 layer, D) 2° sintesi 5 layer.

Osservando i valori degli angoli di contatto in tabella 4.4, si può affermare che tutti i rivestimenti presentano carattere idrofilico, al contrario di quanto previsto dalla letteratura. Infatti, nello studio condotto da M. Fronzi *et al.*^[9] si dimostra che i piani cristallini (111), corrispondenti al picco di diffrazione posizionato a 28.55° ^[9,10], determina l'idrofobicità del rivestimento. Nonostante anche nel nostro caso la cristallizzazione della ceria sia avvenuta principalmente lungo il piano (111), il film restituisce dei valori di angolo di contatto ben inferiori a 90° , confutando la sua idrofobicità teorica. Come si può osservare dalle fotografie 4.2 A)2-3, B)2-3, C)2-3 e D)2-3, durante la fase di ritiro del liquido la goccia rimane ancorata al substrato con un completo svuotamento del suo volume. Questo porta ad una continua diminuzione dell'angolo di recessione per tutta la durata della fase di ritiro, senza che questo si stabilizzi ad un valore costante. Per questo motivo in tabella 4.4 il valore di angolo di recessione è stato indicato essere inferiore a 10° , poiché il suddetto fenomeno è sostanzialmente inesistente.

I campioni ottenuti sono stati osservati al microscopio ottico per indagare la superficie dei rivestimenti.

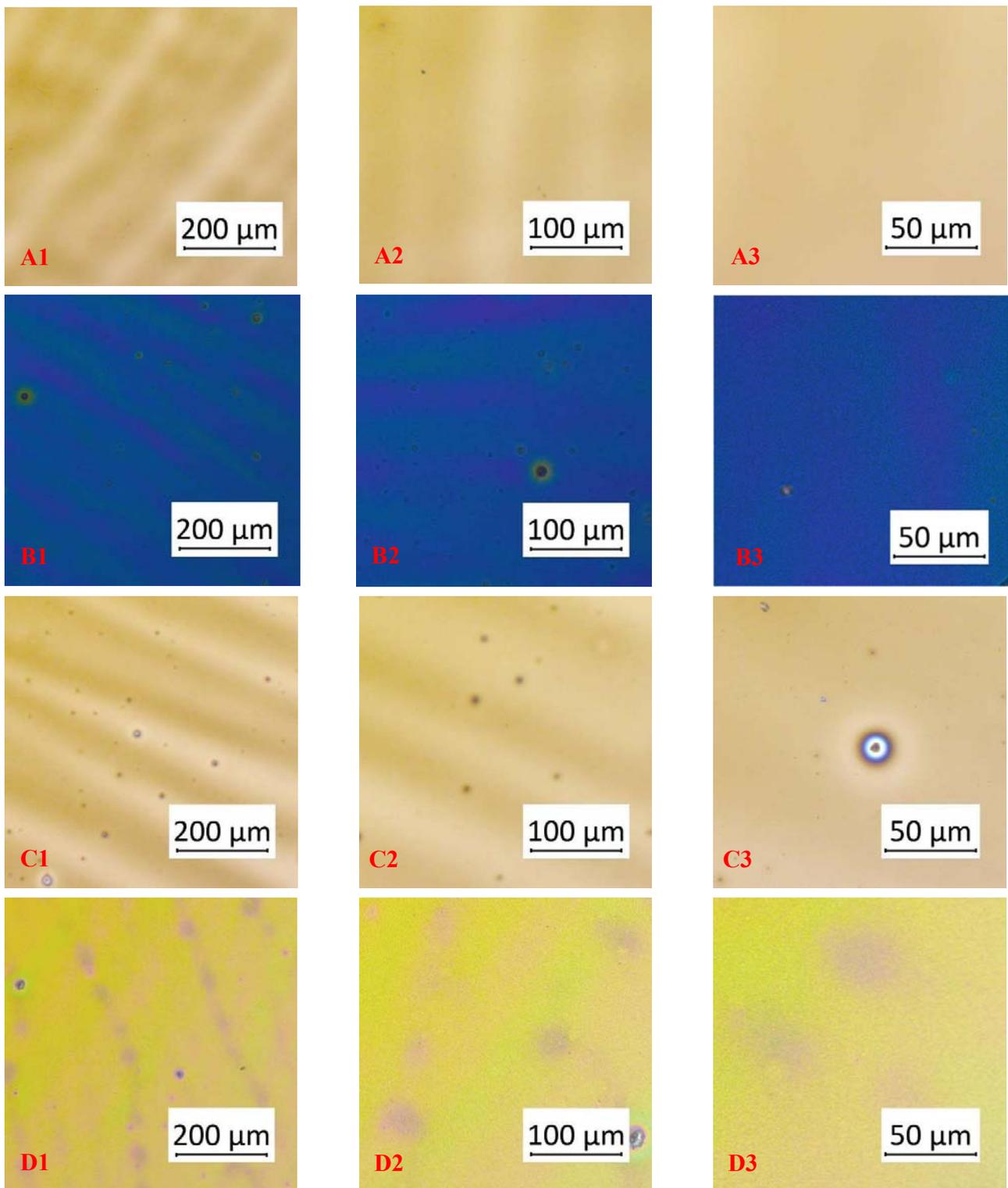


Figura 4.4 Fotografie al microscopio ottico dei rivestimenti: A1)-A2)-A3) 1° sintesi 1 layer 5x, 10x e 20x; B1)-B2)-B3) 1° sintesi 5 layer 5x, 10x e 20x; C1)-C2)-C3) 2° sintesi 1 layer 5x, 10x e 20x; D1)-D2)-D3) 2° sintesi 5 layer 5x, 10x e 20x.

Come si può vedere dalle fotografie 4.4, i due rivestimenti non presentano grosse differenze tra loro, né nei campioni costituiti da un singolo layer, né in quelli che ne possiedono 5. In particolare, nelle fotografie A1, B1, B2, C1 e C2 sono piuttosto evidenti le striature dovute all'effetto Marangoni. In tutti i rivestimenti sono presenti dei difetti di deposizione, per lo più sporcizia e polvere, dovuti all'impossibilità di lavorare in *clean room*. Inoltre, all'aumentare del numero di layer si osserva un aumento delle disuniformità superficiali, in particolare nelle figure B e D si osserva che il campione presenta un aspetto a "buccia d'arancia", probabilmente dovuto ad un aumento di rugosità. Analisi più approfondite al microscopio permetteranno di valutare la microstruttura superficiale.

L'ultima prova effettuata al fine di selezionare la sintesi più stabile ha consistito nella variazione della temperatura di trattamento termico. Sono stati preparati altri due campioni su substrato di silicio, ciascuno costituito da 5 layer, secondo la medesima procedura vista precedentemente. Il trattamento termico finale è stato effettuato a 1000°C, anziché a 500°C, sempre per 1 ora.

Tabella 4.5 Parametri di processo per la deposizione e il trattamento a 1000°C dei campioni di CeO₂.

Sintesi	N° layer	Velocità di deposizione	Stabilizzazione	TT
N°1 (con cloruri)	5	500 rpm per 3 secondi e 2000 rpm per 30 secondi	300°C in forno per 10 minuti e raffreddamento in aria per 10 minuti	1000°C in forno per 1 ora
N°2 (con nitrati)	5			

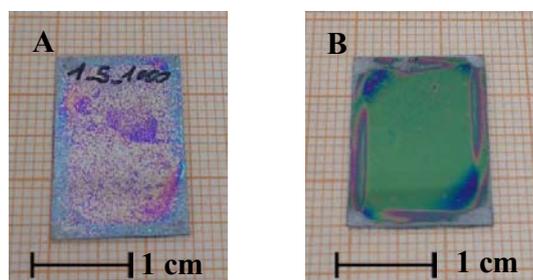
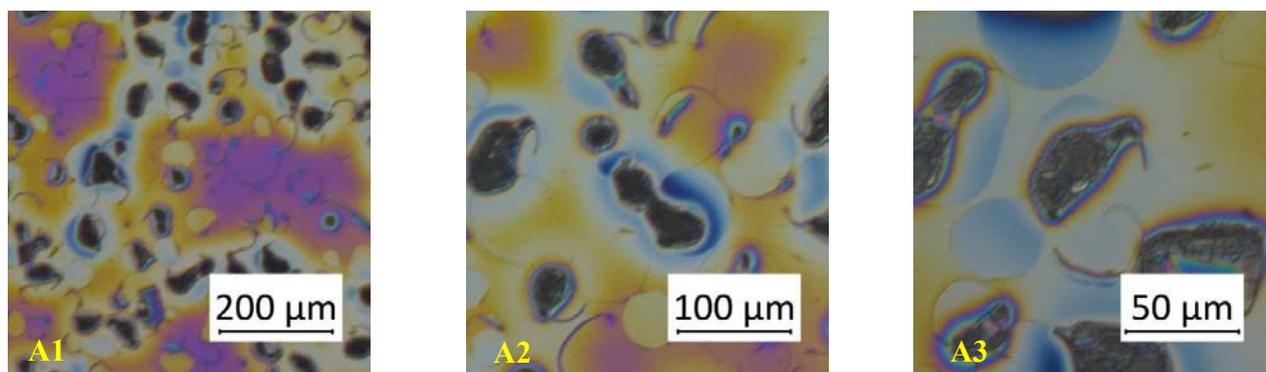


Figura 4.5 Campioni ottenuti dalla deposizione e trattamento previsti dalla procedura illustrata in tabella 4.5. In particolare, A) 1° sintesi 5 layer, B) 2° sintesi 5 layer.

Una più accurata osservazione dei campioni effettuata al microscopio ottico ha rivelato un comportamento dei film molto interessante.



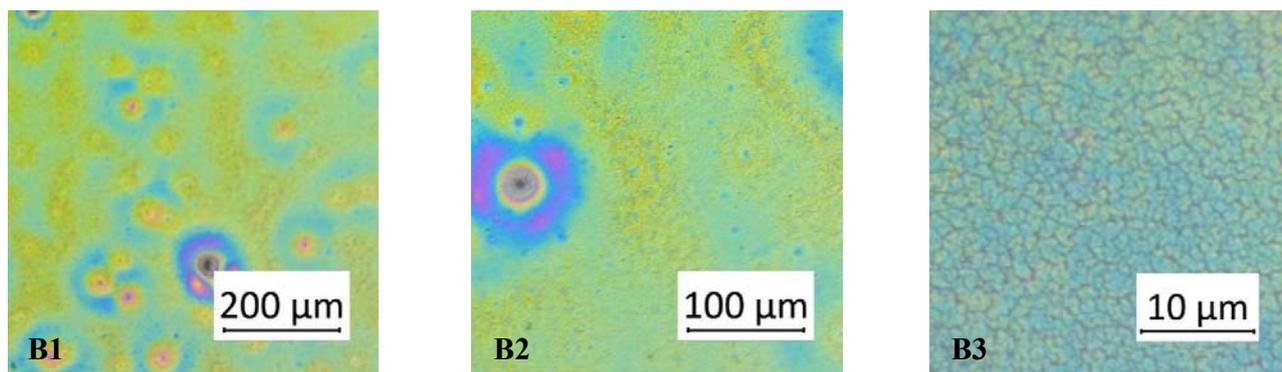


Figura 4.6 Fotografie al microscopio ottico dei rivestimenti: A1)-A2)-A3) 1° sintesi 5 layer TT 1000°C 5x, 10x e 20x; B1)-B2)-B3) 2° sintesi 5 layer TT 1000°C 5x, 10x e 50x.

Come si può notare dalle fotografie 4.6, il film derivante dalla prima sintesi, una volta trattato a 1000°C, ha dato importanti problemi di *de-wetting* e di precipitazione di particelle, probabilmente a causa del precursore a base di cloruri. Il rivestimento derivante dalla seconda sintesi, invece, risulta molto più uniforme e presenta una rugosità superficiale molto più accentuata. Sono stati messi a confronto anche i diffrattogrammi dei campioni ricavati dalla seconda sintesi e trattati a 500°C e 1000°C, per verificare quali effetti le temperatura avesse provocato sul grado di cristallizzazione del rivestimento.

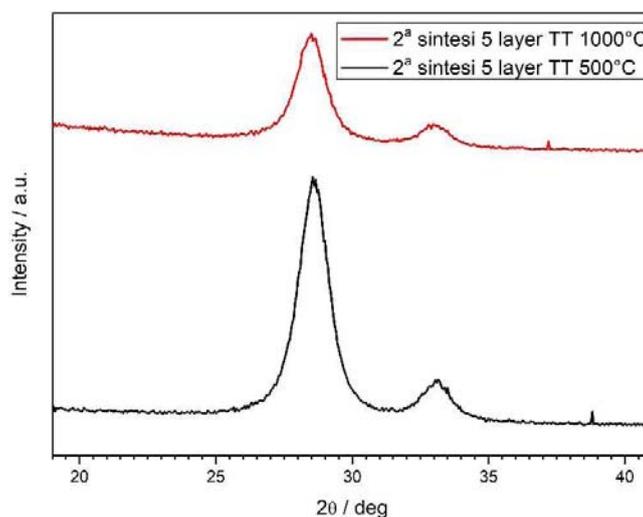


Figura 4.7 Confronto tra i diffrattogrammi dei campioni ricavati dalla seconda sintesi con 5 layer e trattati a 500°C e 1000°C.

Tabella 4.6 Risultati ottenuti dall'elaborazione dei diffrattogrammi.

Campione	Dimensioni delle cristalliti (nm)
2° sintesi 5 layer TT 500°C	6.84
2° sintesi 5 layer TT 1000°C	7.19

Dal diffrattogramma in figura 4.7 è evidente la grande differenza di cristallizzazione che la diversa temperatura di trattamento ha provocato nel rivestimento. In particolare, si è osservato un aumento della dimensione media dei cristalli. In seguito ai risultati ottenuti da quest'ultima analisi, si è deciso di proseguire il lavoro sperimentale di questa tesi basandosi sull'utilizzo della seconda sintesi e sull'impiego del trattamento termico inizialmente proposto. In questo modo si ha la certezza di aver selezionato la sintesi migliore tra le due candidate. Infatti, nel caso si dovessero raggiungere elevate temperature, il film in questione, nonostante l'inferiore cristallizzazione, risulta comunque stabile e privo di difetti. Tale aspetto è di notevole importanza per quello che riguarda il successivo sviluppo del lavoro di tesi che vedrà l'impiego del laser ad eccimeri.

Per completezza e confrontabilità con i successivi rivestimenti trattati al laser, è stato preparato anche un campione costituito da 3 layer e cristallizzato sempre a 500°C per 1 ora. Di seguito si riporta il corrispondente diffrattogramma paragonato a quello dello stesso campione unicamente stabilizzato. Come si può osservare dalla figura 4.8A, il trattamento termico rappresenta la fase decisiva per la cristallizzazione dell'ossido in quanto, se solo stabilizzato, presenta una struttura amorfa. In figura 4.8B, invece, sono stati messi a confronti i diffrattogrammi dei rivestimenti ricavati dalla seconda sintesi all'aumentare del numero di strati depositati. Osservando quindi l'andamento dell'intensità del picco principale a 28,55°, si può concludere che il fenomeno della cristallizzazione diventa apprezzabile mediante analisi XRD solo quando il rivestimento è costituito da un numero di layer superiore a 1. Ci si aspetta quindi di ritrovare un comportamento analogo anche nei campioni trattati al laser.

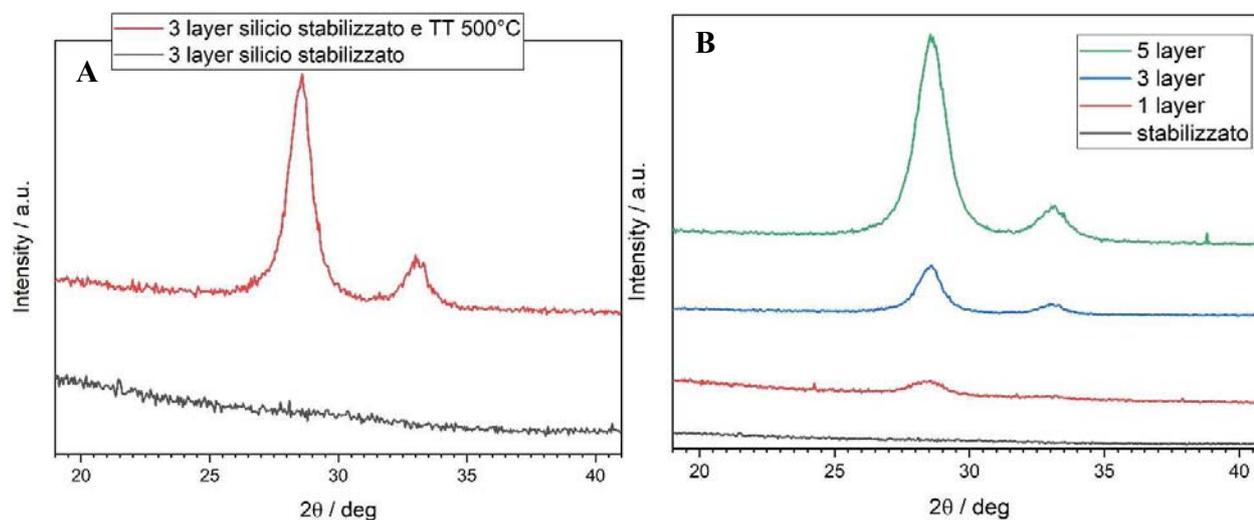


Figura 4.8 A) Confronto tra il diffrattogramma di un film con 3 layer pre e post trattamento termico a 500°C per 1 ora; B) grado di cristallizzazione del film in funzione del numero di strati depositati.

4.2 Trattamento mediante laser a eccimeri

Ai fini dello studio dell'interazione tra film e laser a eccimeri, sono stati preparati tre campioni con la medesima metodologia illustrata al paragrafo precedente, rispettivamente con 1 layer, 3 layer e 5 layer.

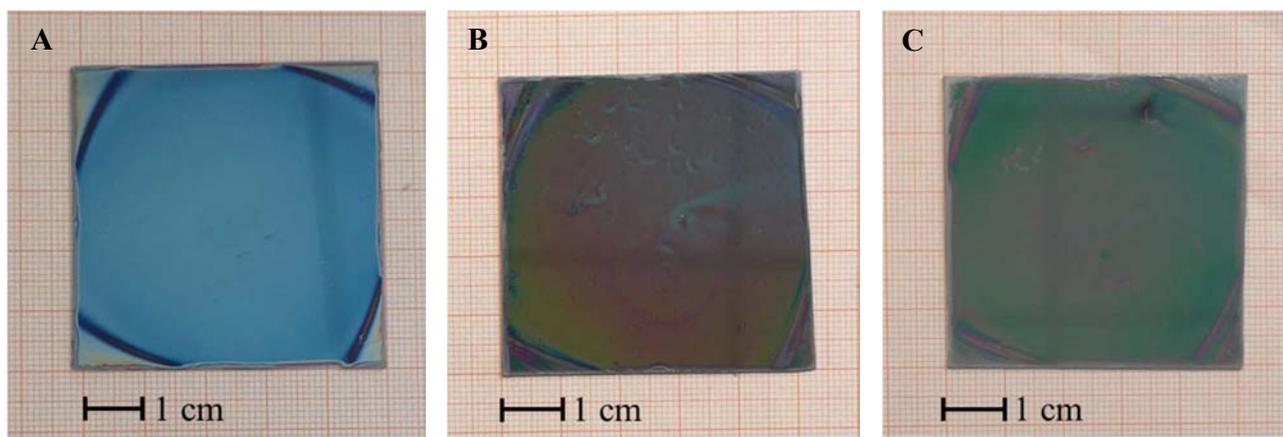


Figura 4.9 Campioni su silicio da A) 1 layer, B) 3 layer, C) 5 layer pre trattamento laser.

I tre campioni sono stati trattati secondo le modalità descritte al paragrafo 3.4.2 e il loro aspetto è rappresentato in figura 4.10. Per una maggiore comprensione, in ciascuna fotografia dei campioni sono state riportate le energie (E) e gli impulsi (Imp) utilizzati per ciascuno spot a guisa di griglia.

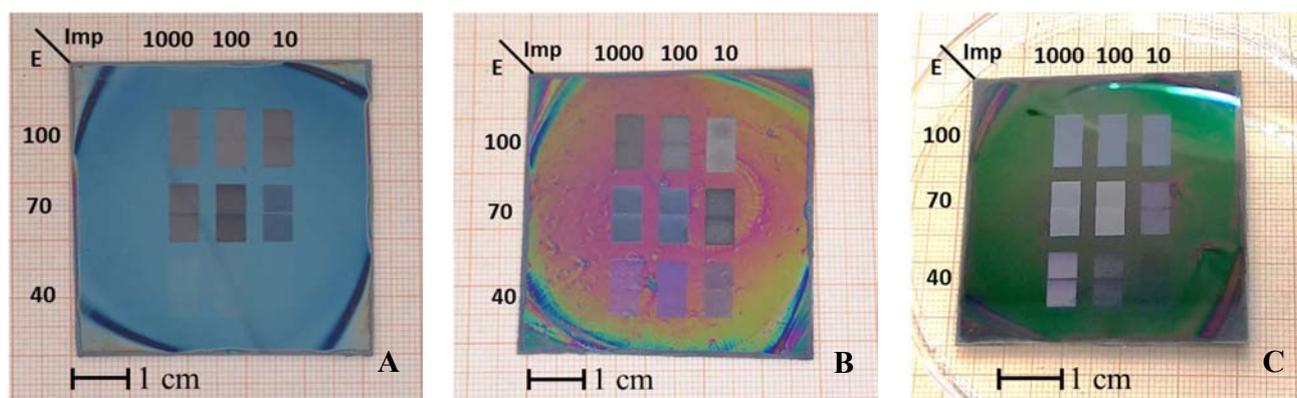


Figura 4.10 Campioni su silicio da A) 1 layer, B) 3 layer, C) 5 layer post trattamento laser.

Da un'analisi visiva preliminare si può notare come gli spot a più bassa energia (40 mJ/cm^2) nel campione con 1 layer (figura 4.10 A) siano difficilmente rilevabili a occhio nudo. Nel caso dei campioni da 3 layer (figura 4.10 B) e da 5 layer (figura 4.10 C) invece tutti gli spot sono chiaramente visibili. Il loro aspetto sembra avere una tendenza generale tale per cui all'aumentare dell'energia e degli impulsi diventano più opachi.

Dalle osservazioni effettuate nel paragrafo precedente riguardo la bassa rilevabilità delle fasi cristalline in campioni con basso spessore, si è deciso di impiegare il campione trattato costituito da 1 layer per

condurre una prova qualitativa di abrasione per verificare la resistenza meccanica e l'adesione. Tale aspetto verrà esposto successivamente.

4.2.1 Effetto sulla cristallizzazione

La prima analisi condotta sugli spot dei campioni da 3 layer e 5 layer è stata la diffrazione a raggi X. A tale scopo i substrati sono stati opportunamente tagliati in modo da analizzare correttamente ciascuna condizione studiata. Di seguito si riporta il confronto fra i diffrattogrammi ottenuti relativi agli spot a parità di energia, sempre rapportati al rivestimento unicamente stabilizzato.

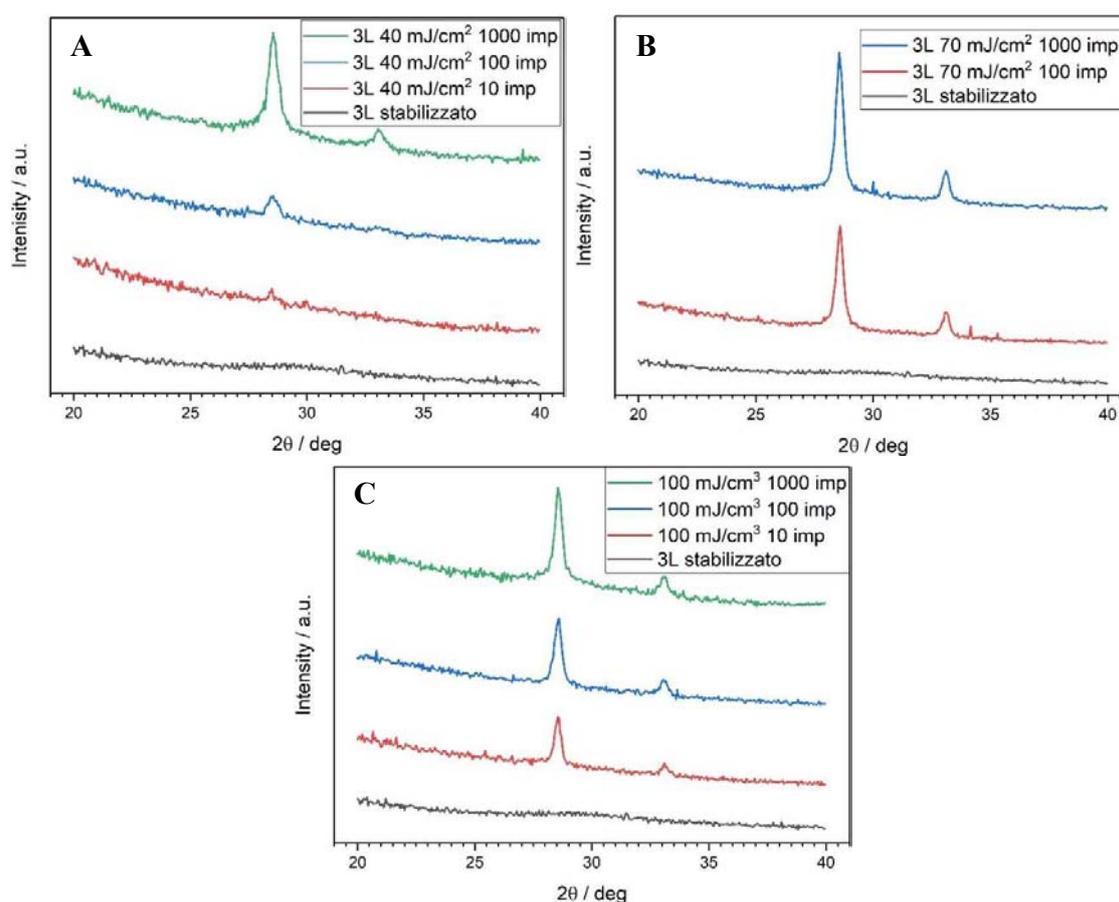


Figura 4.12 Diffrattogrammi degli spot del campione da 3 layer trattati al laser a A) energia costante pari a 40 mJ/cm^2 , B) energia costante pari a 70 mJ/cm^2 , C) energia costante pari a 100 mJ/cm^2 .

Come si può vedere dai grafici in figura 4.12 A, B e C, l'intensità dei picchi cristallini del rivestimento costituito da 3 layer tende ad aumentare con il numero di impulsi per ogni valore di energia indagata. Questa tendenza è particolarmente evidente nel sottostante grafico 4.1 che raffigura l'andamento dell'intensità del picco a 28.55° all'aumentare del numero di impulsi, fissata l'energia.

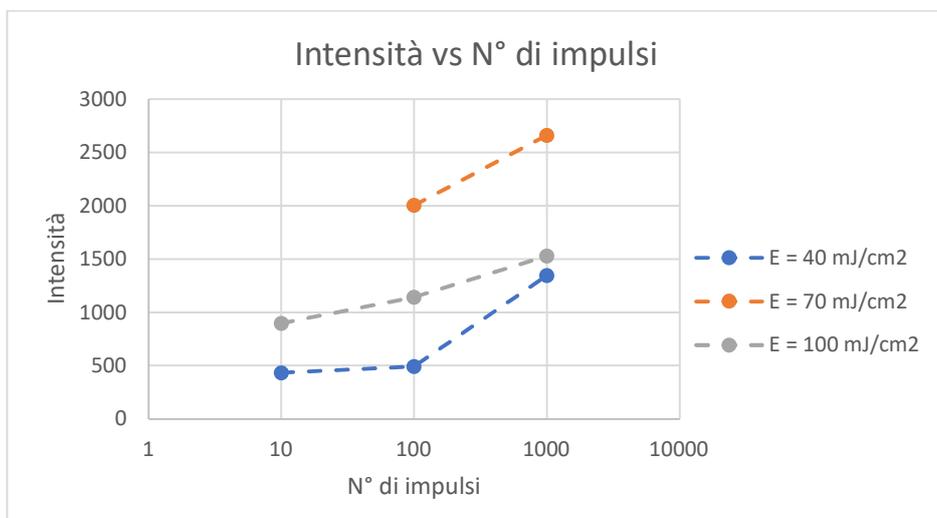
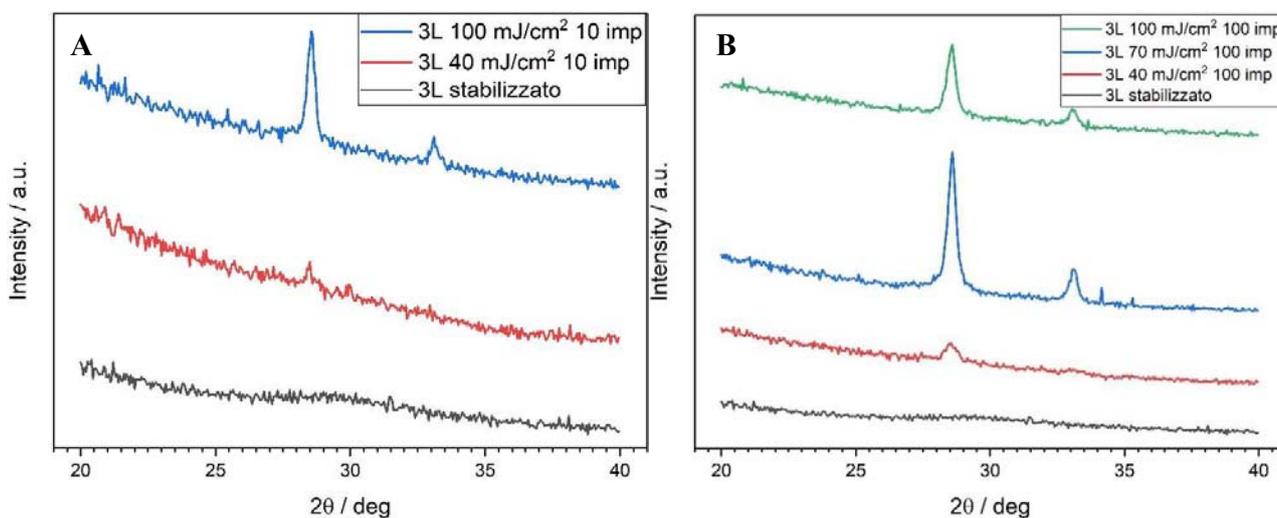


Grafico 4.1 Andamento dell'intensità del picco a 28.55° in funzione del numero di impulsi a parità di energia per il campione da 3 layer.

Nel grafico 4.1 sono state tracciate delle linee tratteggiate in modo da evidenziare la tendenza generale dei dati raccolti nelle condizioni di studio prestabilite. Per poter affermare con sicurezza un preciso andamento dei dati sperimentali, sarebbe necessario condurre diverse prove, prendendo in considerazione altri valori di energia e numero di impulsi. Nonostante ciò, dall'osservazione della disposizione dei dati sperimentali, sembra che il fenomeno della cristallizzazione avvenga con la stessa modalità al variare dell'energia, trovando la sua condizione migliore a 1000 impulsi e la peggiore a 10 impulsi per tutte le energie indagate. Di seguito si riporta il confronto fra i diffratogrammi ottenuti relativi agli spot a parità di numeri di impulsi, sempre rapportati al rivestimento unicamente stabilizzato.



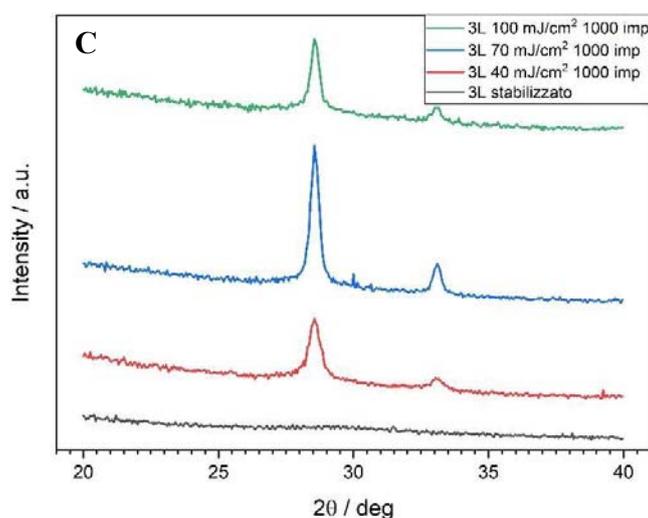


Figura 4.13 Diffratogrammi degli spot del campione da 3 layer trattati al laser a A) impulsi costanti pari a 10, B) impulsi costanti pari a 100, C) impulsi costanti pari a 1000.

L'andamento in funzione dell'energia, invece, risulta leggermente diverso rispetto a quello osservato nel grafico 4.1. Infatti, a parità di impulsi (figura 4.13 B e C), il picco a 28.55° viene massimizzato ad un valore di energia pari a 70 mJ/cm^2 . Non c'è quindi una crescita lineare monotona dell'intensità all'aumentare dell'energia come si è verificato precedentemente per il caso del numero di impulsi. La natura di tale comportamento è sconosciuta e relativamente indagabile in quanto il numero di dati raccolti in questo lavoro di tesi è insufficiente per formulare qualsiasi tipo di ipotesi. Inoltre, ai fini della presente trattazione, è necessario puntualizzare che non è stato possibile investigare la condizione 70 mJ/cm^2 e 10 impulsi (vedi figura 3.13 A). Questa osservazione lascia spazio a possibili approfondimenti futuri in materia. Come prima, di seguito viene illustrato un grafico rappresentante l'andamento dell'intensità in funzione dell'energia, fissato il numero di impulsi, per una migliore comprensione delle dipendenze esistenti.

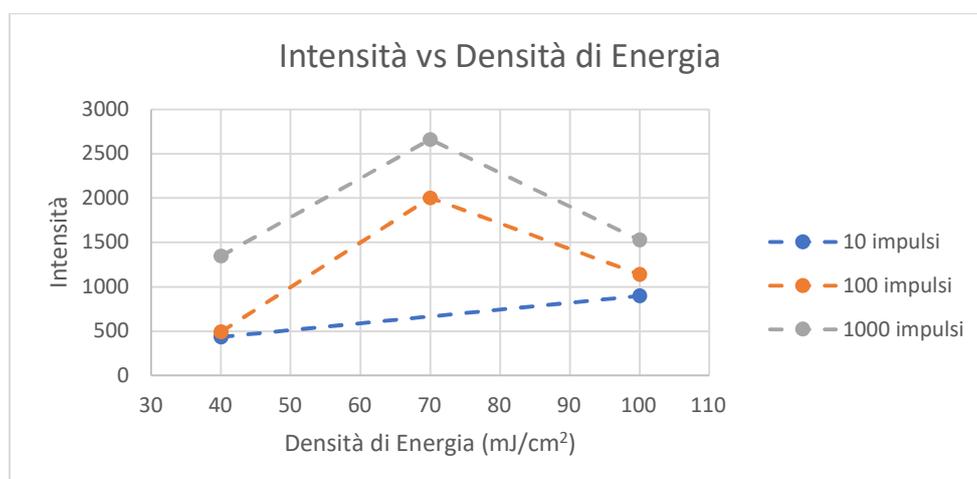


Grafico 4.2 Andamento dell'intensità del picco a 28.55° in funzione della densità di energia a parità del numero di impulsi per il campione da 3 layer.

Nel grafico 4.2 è evidente come l'intensità si diriga verso il valore massimo in corrispondenza di un'energia pari a 70 mJ/cm^2 , mentre gli spot trattati a 40 mJ/cm^2 risultano, come prima, possedere i picchi con più bassa intensità. Se fosse stata presente la condizione 70 mJ/cm^2 10 impulsi, sarebbe stato possibile confermare o confutare l'andamento generale osservato finora. Sia dal grafico 4.1 che 4.2 si osserva, sorprendentemente, che gli spot trattati a 100 mJ/cm^2 possiedono un'intensità intermedia rispetto agli altri due valori prestabiliti. Questo suggerisce che il trattamento mediante laser a eccimeri ha un effetto benefico sui film sol-gel solo entro un determinato valore di energia. Tale effetto deleterio sembra analogo a quello già osservato per il trattamento convenzionale a 1000°C illustrato al paragrafo 4.1, anche se è necessario effettuare ulteriori approfondimenti.

Ancora una volta, grazie alla formula di Scherrer, è stato possibile calcolare la dimensione dei cristalliti che si sono formati durante il trattamento.

Tabella 4.7 Grandezza dei cristalliti in corrispondenza degli spot sul campione da 3 layer.

E (mJ/cm²) \ Imp	1000	100	10
100	23.8 nm	24.1 nm	25.9 nm
70	23.3 nm	25.7 nm	-
40	17.2 nm	16.6 nm	55.7 nm

Come si può vedere dai valori elencati in tabella 4.7, all'aumentare dell'energia della radiazione, la dimensione dei cristalliti va aumentando. Questo tipo di comportamento è stato osservato anche dallo studio condotto da C. Y. Tsay *et al.*^[11] su film sol-gel di ZnO trattati con laser ad eccimeri, confermando quindi l'effetto benefico del laser sulla crescita dei cristalliti. È necessario puntualizzare, però, che le misure effettuate per gli spot trattati a 40 mJ/cm^2 sono evidentemente affette da un errore molto importante, in quanto il picco di cristallizzazione è di difficile individuazione nei diffrattogrammi. Ciò che la letteratura non spiega è la diminuzione delle dimensioni dei cristalliti all'aumentare del numero di impulsi, fatta sempre eccezione per le condizioni a 40 mJ/cm^2 . Di seguito si illustrano due grafici per una migliore comprensione della dipendenza tra la dimensione dei cristalliti, l'energia e il numero di impulsi.

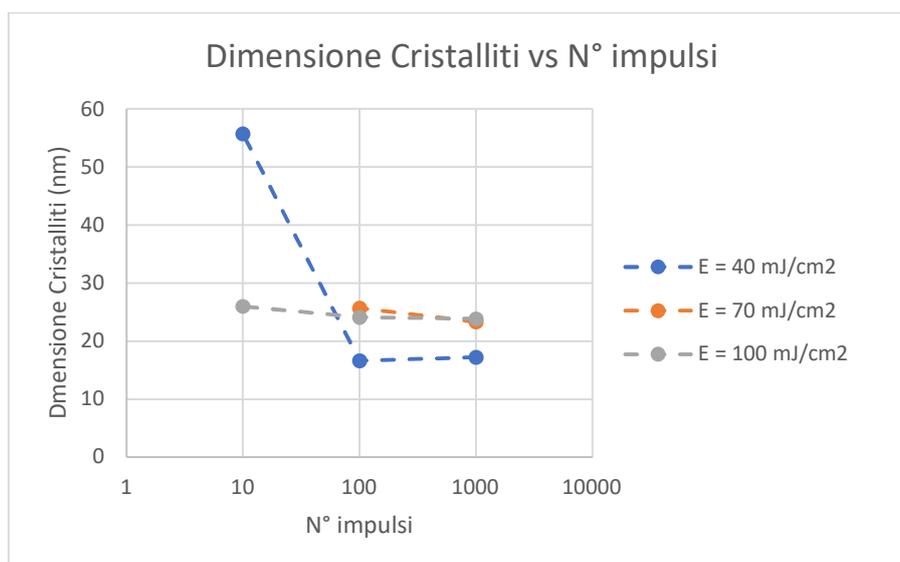


Grafico 4.3 Andamento della dimensione dei cristalliti in funzione del numero di impulsi a parità di energia per il campione da 3 layer.

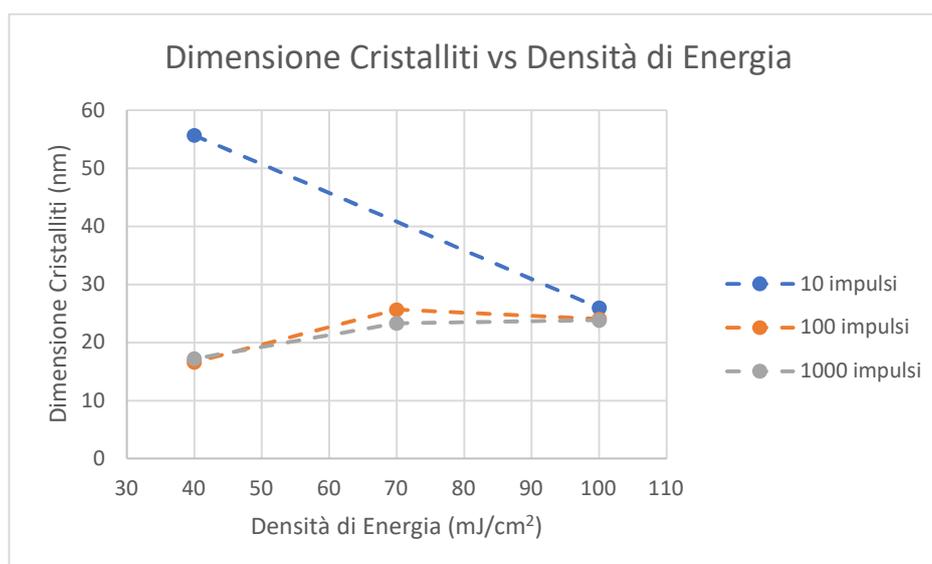


Grafico 4.4 Andamento della dimensione dei cristalliti in funzione della densità di energia a parità del numero di impulsi per il campione da 3 layer.

Di seguito si illustrano i risultati ottenuti dal trattamento del campione di 5 layer.

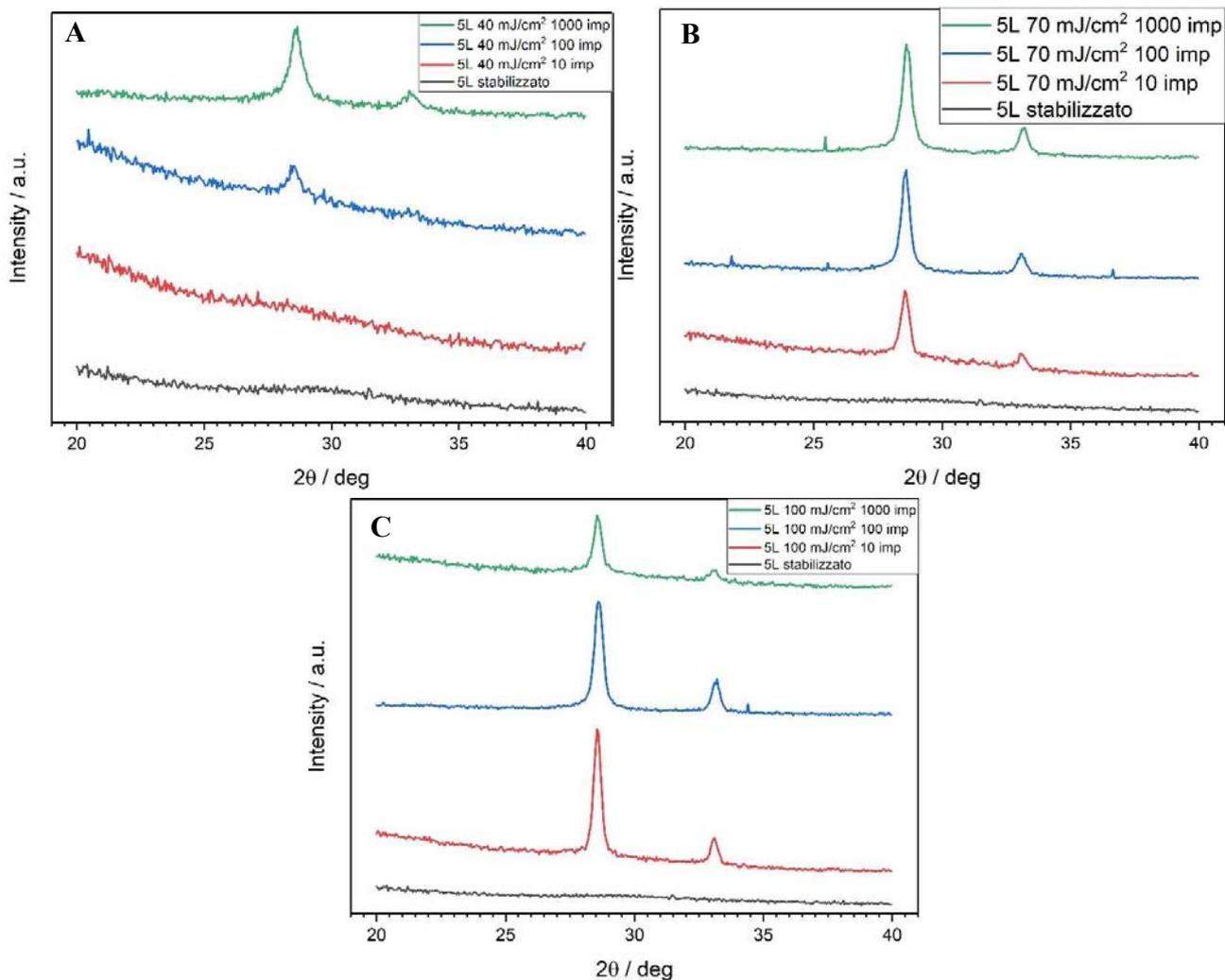


Figura 4.14 *Diffratogrammi degli spot del campione da 5 layer trattati al laser a A) energia costante pari a 40 mJ/cm², B) energia costante pari a 70 mJ/cm², C) energia costante pari a 100 mJ/cm².*

In questo caso si può notare come l'intensità dei picchi del film da 5 layer vada aumentando monotonamente con il numero di impulsi solamente per valori di energia pari a 40 mJ/cm² e 70 mJ/cm² (figura 4.14 A e B). Infatti, come si può osservare dalla figura 4.14 C, ad energie più elevate si ha l'inversione di tale andamento. Questo comportamento è ben diverso da quello osservato nel campione di 3 layer. Infatti, nel caso precedente, l'energia 100 mJ/cm² non condizionava a tal punto l'intensità al variare degli impulsi. Al contrario, si era notato il medesimo andamento generale trovato anche nelle condizioni a 40 mJ/cm² e 70 mJ/cm². Probabilmente uno dei motivi dietro tale comportamento è la struttura multistrato più complessa che si è venuta a creare nel campione con 5 layer, anche se ulteriori accertamenti sono indispensabili.

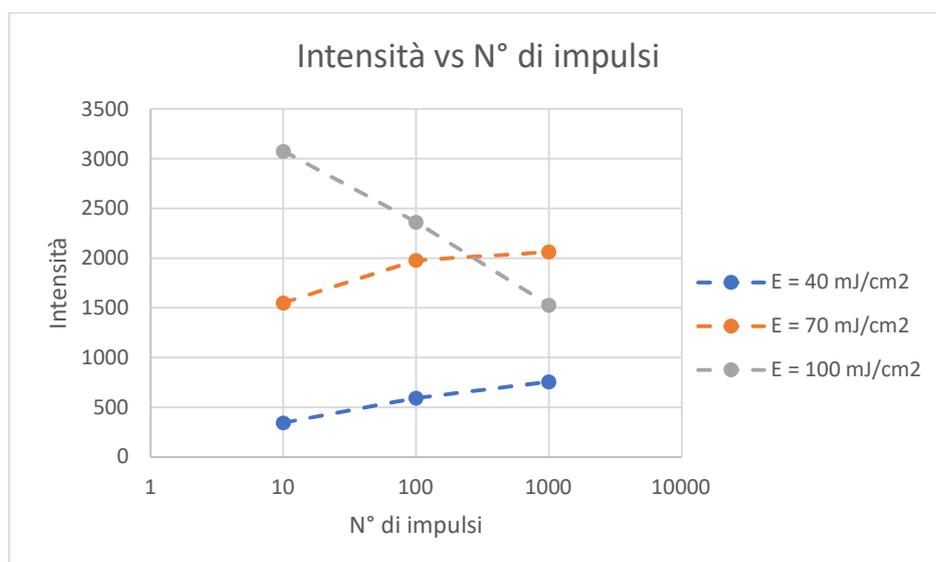
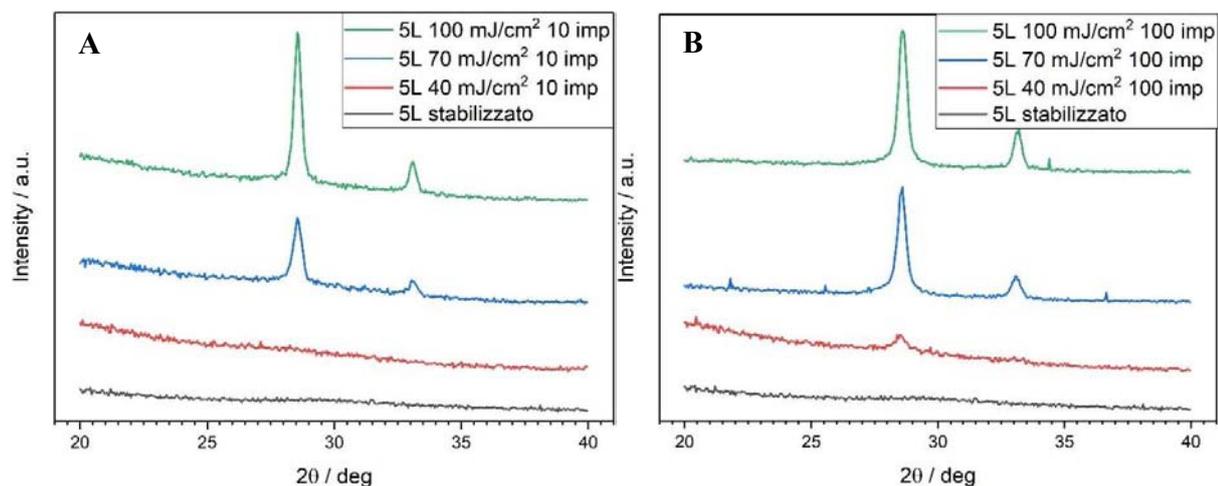


Grafico 4.5 Andamento dell'intensità del picco a 28.55° in funzione del numero di impulsi a parità di energia per il campione da 5 layer.

Dalla rappresentazione dei dati nel grafico 4.5 è chiara differenza tra le condizioni studiate. Le curve tratteggiate rappresentanti le energie 40 mJ/cm^2 e 70 mJ/cm^2 sembrano avere il medesimo andamento crescente monotono. L'intensità a 100 mJ/cm^2 , come detto prima, va diminuendo costantemente all'aumentare del numero di impulsi. Di seguito vengono rappresentati i diffrattogrammi degli spot del campione di 5 layer comparati gli uni con gli altri al variare dell'energia della radiazione.



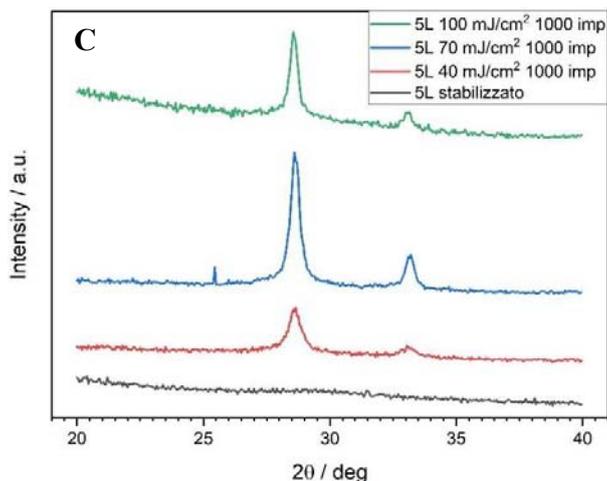


Figura 4.15 *Diffratogrammi degli spot del campione da 5 layer trattati al laser a A) impulsi costanti pari a 10, B) impulsi costanti pari a 100, C) impulsi costanti pari a 1000.*

Contrariamente a quanto osservato prima, a parità del numero di impulsi (figura 4.15 A e B), l'intensità del picco a 28.55° cresce proporzionalmente con l'energia del fascio incidente per le condizioni a 10 e 100 impulsi. L'unica eccezione è il caso a 1000 impulsi (figura 4.15 C) che, come prima, presenta la massima intensità a 70 mJ/cm^2 . Ancora una volta vengono illustrati dei grafici per aiutare la comprensione delle osservazioni appena effettuate.

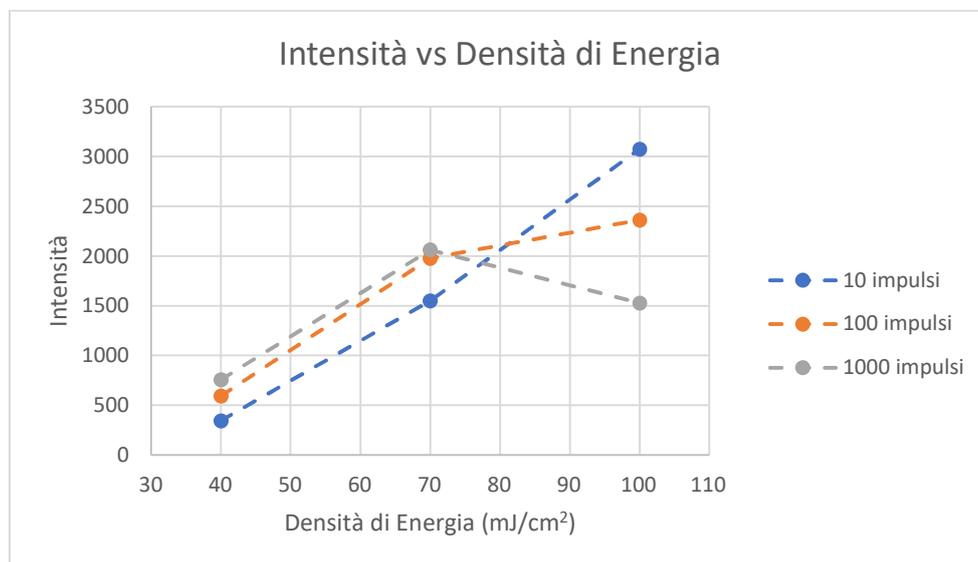


Grafico 4.6 *Andamento dell'intensità del picco a 28.55° in funzione della densità di energia a parità del numero di impulsi per il campione da 5 layer.*

I grafici 4.5 e 4.6 confermano ulteriormente quanto anticipato prima, in particolare sembra che un'energia troppo elevata accoppiata con un numero di impulsi altrettanto alto, sia deleteria per il rivestimento. Si ottiene un effetto benefico solo nel momento in cui la radiazione a 100 mJ/cm^2 viene

combinata con un numero di impulsi pari a 10. Si può quindi affermare che per valori di energia molto bassi l'intensità dei picchi è minima, per valori intermedi è discreta e pressoché costante a parità di impulsi, mentre per valori molto elevati di energia diminuisce con il numero di impulsi. Per questo motivo e per la migliore cristallizzazione indotta dal trattamento a 70 mJ/cm^2 nel rivestimento da 3 layer, si è deciso di prendere questa energia come valore di riferimento e condizione migliore per le successive considerazioni.

Di seguito viene riportata la tabella con le dimensioni dei cristalliti corrispondenti a ciascuno spot.

Tabella 4.8 Grandezza dei cristalliti in corrispondenza degli spot sul campione da 5 layer.

$E \text{ (mJ/cm}^2\text{)}$ \diagdown	Imp	1000	100	10
100		21.4 nm	21.5 nm	25.3 nm
70		21.0 nm	22.4 nm	21.4 nm
40		16.5 nm	20.3 nm	0

In tabella 4.8 in corrispondenza della condizione a 40 mJ/cm^2 e 10 impulsi è stato riportato il valore zero perché il diffrattogramma non è costituito da alcun picco distinguibile (vedi figura 4.14 A e 4.15 A). Come prima si osserva che l'andamento delle dimensioni dei cristalliti va diminuendo, fissata l'energia, all'aumentare del numero di impulsi. Viceversa, per un numero fissato di impulsi, le dimensioni crescono all'aumentare dell'energia. Di seguito di riportano i grafici che raffigurano la dipendenza tra la dimensione dei cristalliti, l'energia e il numero di impulsi.

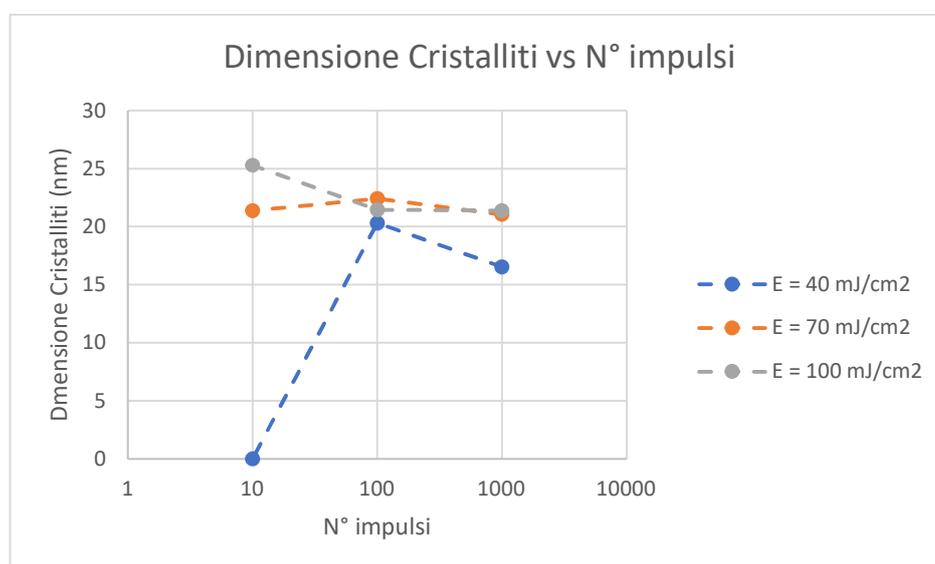


Grafico 4.7 Andamento della dimensione dei cristalliti in funzione del numero di impulsi a parità di energia per il campione da 5 layer.

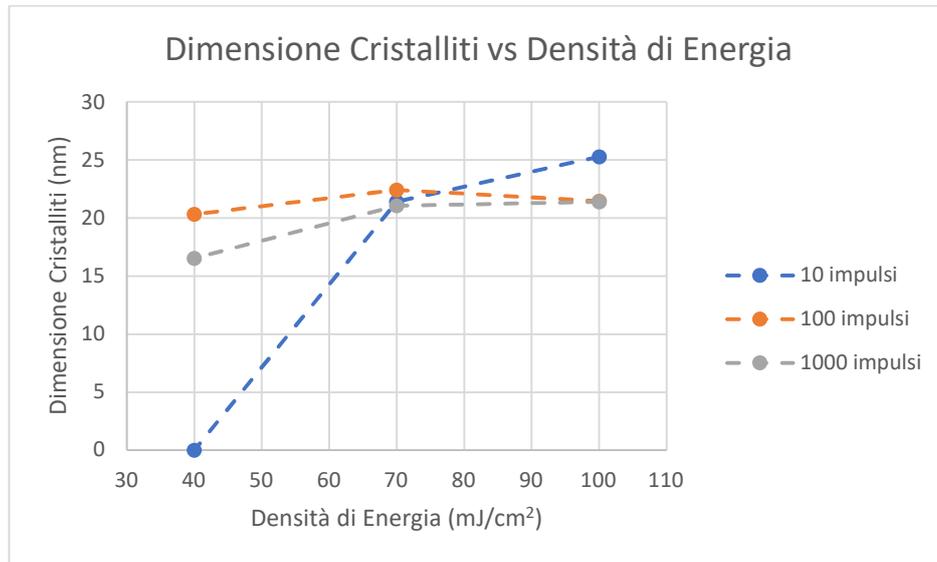


Grafico 4.8 Andamento della dimensione dei cristalliti in funzione dell'energia a parità del numero di impulsi per il campione da 5 layer.

È necessario osservare che le dimensioni dei cristalliti trovate per il rivestimento di 5 layer è consistentemente superiore al valore ottenuto per il corrispondente campione trattato convenzionalmente (vedi valori in tabella 4.2). La caratteristica del laser a eccimeri di indurre una maggiore crescita dei cristalliti era già stata indagata da C. Y. Tsay *et al.*^[11]. Di conseguenza tale risultato è in accordo con quanto riscontrato dalla letteratura.

Purtroppo, non è stato possibile eseguire alcuna misura di indice di rifrazione e di spessore all'ellissometro poiché gli spot trattati al laser sono risultati essere troppo opachi, provocando un eccessivo scattering della luce incidente. Tale inconveniente è causato dalla rugosità rilevata successivamente al SEM.

4.2.2 Effetto del trattamento sulla microstruttura superficiale

Gli spot trattati al laser sui rivestimenti di 3 e 5 layer sono stati osservati al microscopio ottico per un'analisi preliminare della superficie. Di seguito vengono illustrati gli schemi contenenti le fotografie corrispondenti, ricavate a 5 ingrandimenti e in *bright field*. Come si può osservare da figura 4.15, entrambi i rivestimenti risultano particolarmente affetti da striature, difetto che rimane rilevabile anche negli spot trattati a 40 mJ/cm² e 70 mJ/cm². All'aumentare dell'energia e del numero di impulsi gli spot iniziano ad acquisire un aspetto sempre più opaco.

Per un'analisi più accurata, i campioni sono stati analizzati anche a ingrandimenti superiori e in *dark field*, in modo da poter rilevare parzialmente l'aspetto superficiale tridimensionale degli spot (vedi figura 4.16).

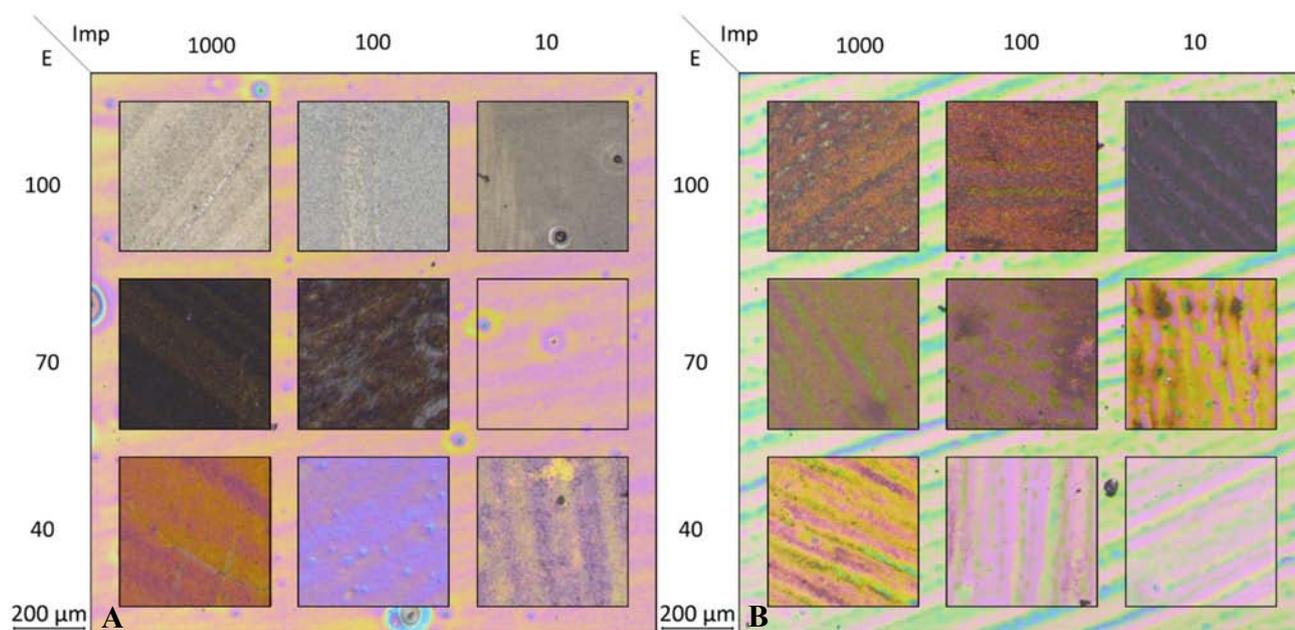


Figura 4.15 Rappresentazione schematica della struttura superficiale degli spot trattati al laser dei rivestimenti a 3 layer (A) e 5 layer (B) osservati al microscopio ottico a 5x e in bright field.

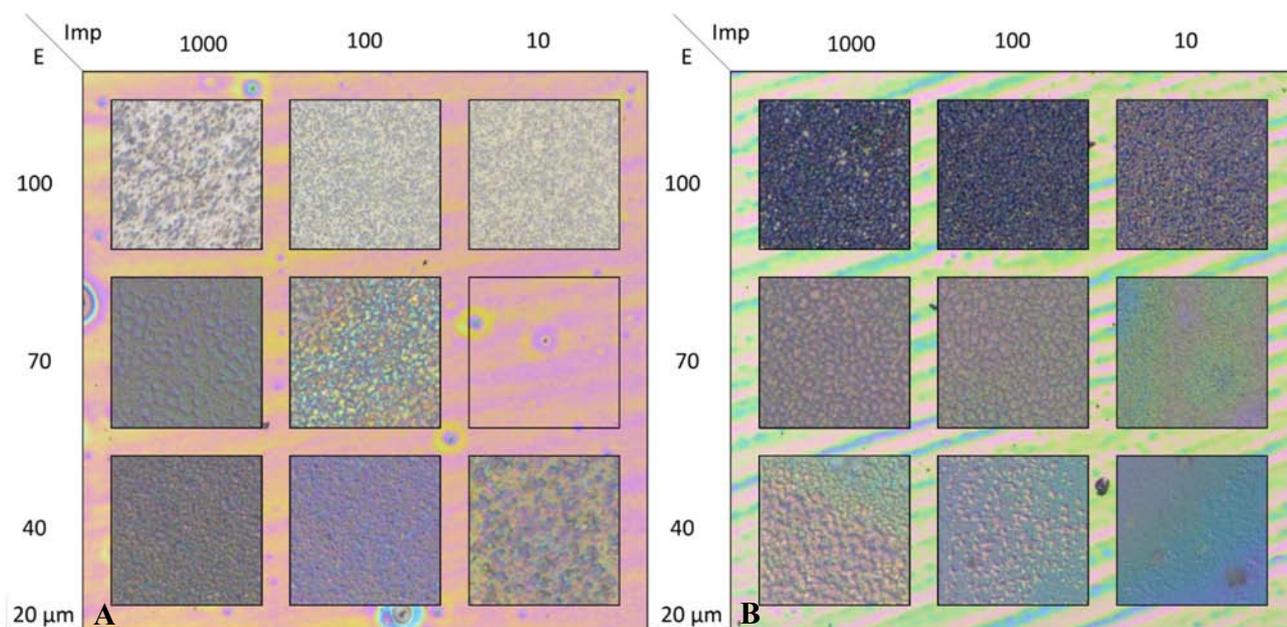


Figura 4.16 Rappresentazione schematica della struttura superficiale degli spot trattati al laser dei rivestimenti a 3 layer (A) e 5 layer (B) osservati al microscopio ottico a 50x e in dark field.

Come si può osservare da figura 4.16, aumentando gli ingrandimenti e utilizzando la modalità *dark field* si è perfettamente in grado di mettere a fuoco le irregolarità superficiali date dal trattamento al laser. L'osservazione dei campioni a maggiori ingrandimenti, quindi, suggerisce che la rugosità del rivestimento vada aumentando sia con l'energia che con il numero di impulsi. Trattandosi di un aspetto

che merita un ulteriore approfondimento, gli spot a 100 impulsi e 70 mJ/cm^2 del campione a 5 layer sono stati analizzati al microscopio elettronico a scansione (SEM), mettendoli a confronto con i rivestimenti di 5 layer stabilizzato e trattato convenzionalmente. Come accennato al paragrafo 3.5.5 le modalità di osservazione adottate sono a elettroni secondari e inlens. Di seguito si riporta lo schema degli spot analizzati con le relative figure a diversi ingrandimenti.

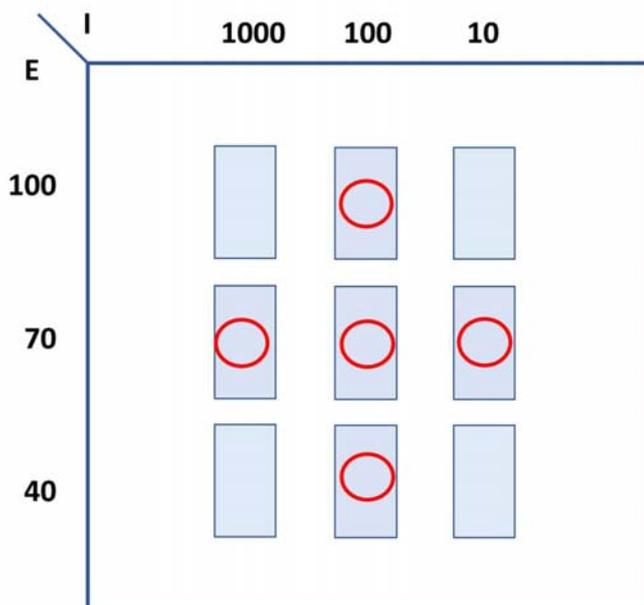


Figura 4.17 Schema degli spot del rivestimento a 5 layer analizzati al microscopio elettronico a scansione. I rettangoli rappresentano i punti in cui è avvenuto il trattamento al laser, mentre i cerchi corrispondono alle zone osservate al SEM.

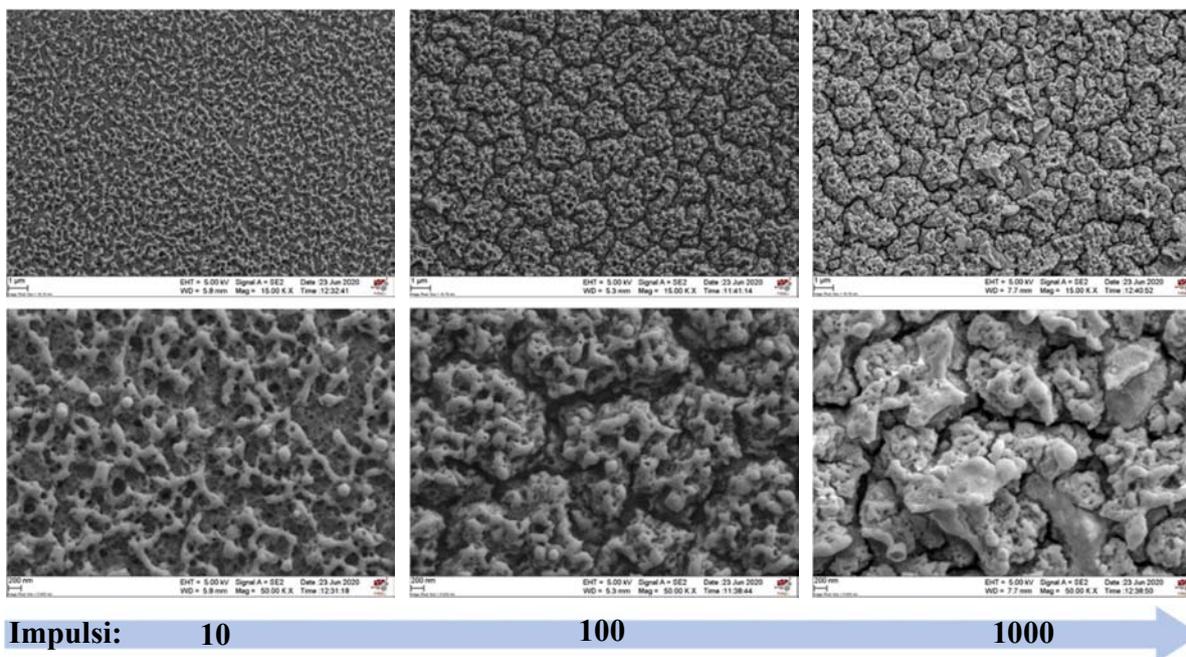


Figura 4.18 Spot a 70 mJ/cm^2 . Modalità elettroni secondari, scale di osservazione $1 \mu\text{m}$ e 200 nm .

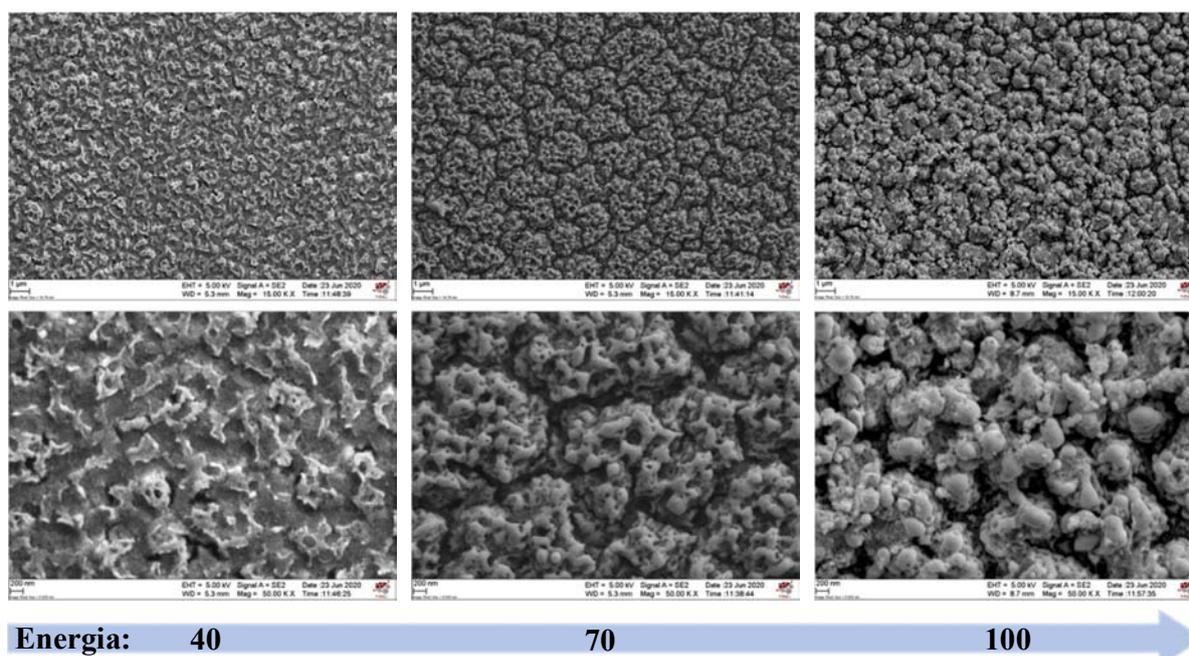


Figura 4.19 Spot a 100 impulsi. Modalità elettroni secondari, scale di osservazione $1\mu\text{m}$ e 200 nm .

Come si può vedere dalle figure 4.18 e 4.19, il rivestimento trattato con laser a eccimeri risulta essere altamente rugoso. In particolare, tale disuniformità va peggiorando all'aumentare dell'energia e del numero di impulsi. Questo tipo di osservazione conferma le supposizioni fatte precedentemente sulla base delle fotografie al microscopio ottico. Il comportamento sembra analogo con quanto osservato per il campione di 5 layer trattato termicamente (vedi paragrafo 4.1): all'aumentare della temperatura di trattamento da 500° a 1000°C si osservava qualitativamente al microscopio ottico un aumento di rugosità. Ulteriori analisi saranno necessarie per verificare se c'è un'effettiva correlazione e determinare se l'effetto del laser sia imputabile ad una questione termica o ad altri fenomeni.

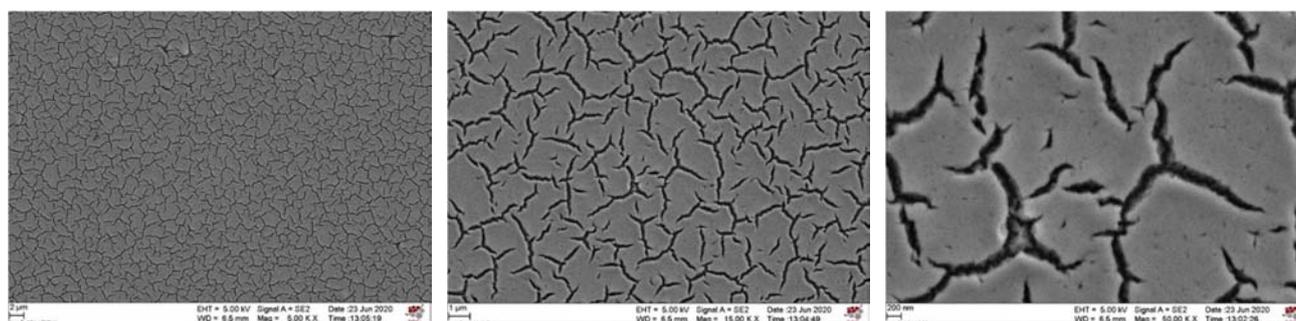


Figura 4.20 Rivestimento di 5 layer trattato a 500°C secondo il metodo convenzionale. Modalità elettroni secondari, scale di osservazione $2\mu\text{m}$, $1\mu\text{m}$ e 200 nm .

La figura 4.20 mostra come anche il campione di 5 layer trattato convenzionalmente a 500°C in forno presenti diverse cricche e disomogeneità. Questo dato era stato già anticipato al paragrafo 4.1 in seguito all'osservazione al microscopio ottico del difetto a “buccia d'arancia” nel suddetto campione.

Questo tipo di comportamento non si verifica, invece, nei campioni unicamente stabilizzati a 300°C, di cui ne viene illustrata una fotografia di seguito. Per il film stabilizzato è stata selezionata una sola scala di osservazione, pari a 1 µm, a causa di problemi di caricamento del substrato.

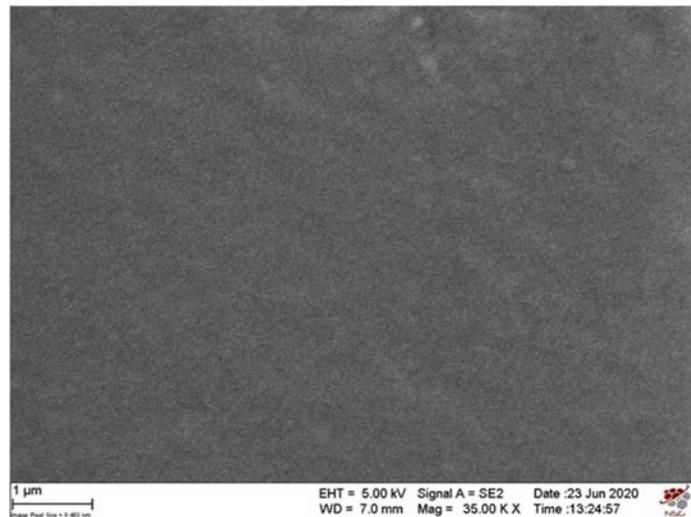
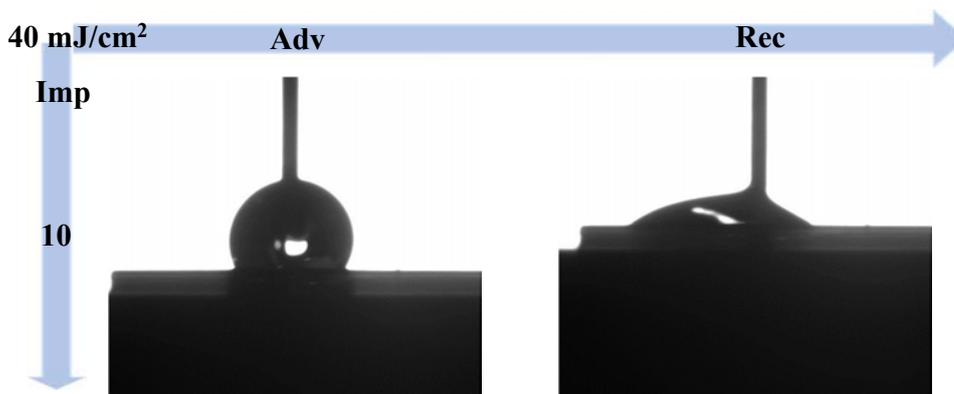


Figura 4.21 Rivestimento di 5 layer stabilizzato a 300°C. Modalità elettroni secondari, scala di osservazione 1 µm.

Le proprietà superficiali di rivestimenti trattati al laser sono state ulteriormente indagate attraverso la prova di bagnabilità. Per questo tipo di analisi sono stati presi in considerazione tutti gli spot trattati a 40 mJ/cm² e a 70 mJ/cm² dei campioni di 3 e 5 layer, scartando quindi quelli a 100 mJ/cm² per le motivazioni spiegate alla fine del paragrafo 4.1. Le misure effettuate sono state messe poi a confronto con gli angoli di contatto *advancing* e *receding* dei corrispettivi rivestimenti unicamente stabilizzati a 300°C. Di seguito si illustrato i fotogrammi ricavati dalla prova della goccia sessile.



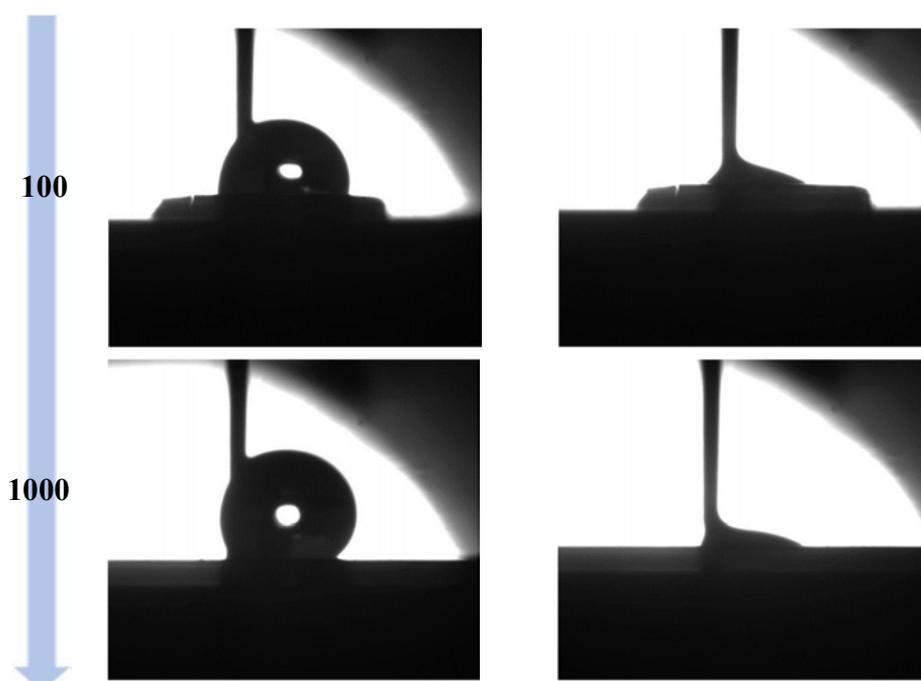


Figura 4.22 Frame degli angoli di avanzamento (*adv*) e recessione (*rec*) degli spot del campione di 3 layer trattati a 40 mJ/cm^2 e 10 impulsi, 100 impulsi e 1000 impulsi.

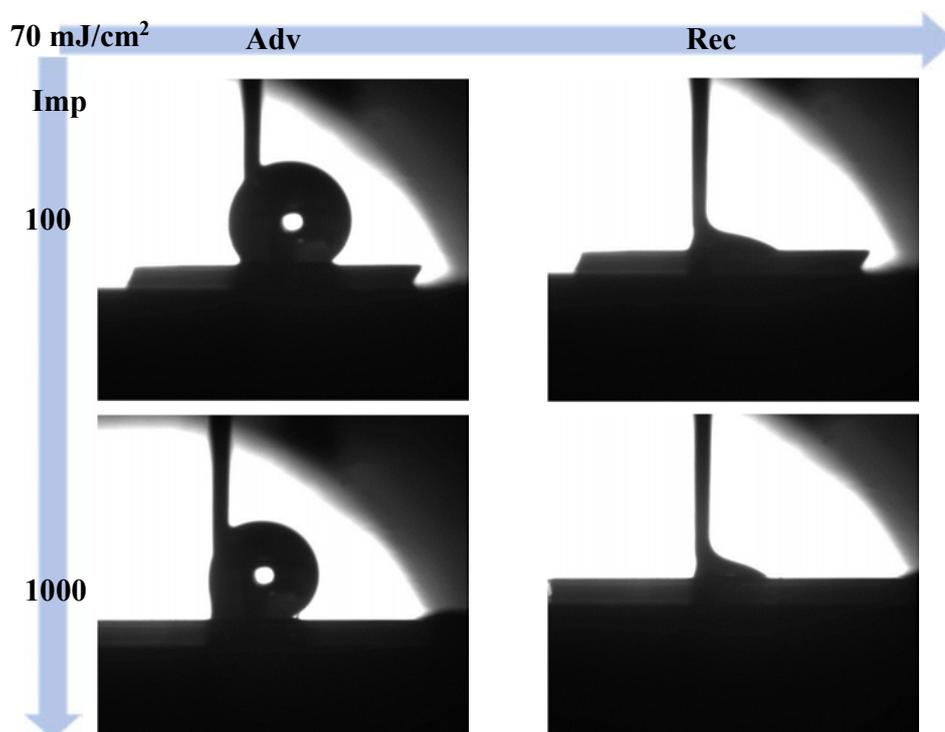


Figura 4.23 Frame degli angoli di avanzamento (*adv*) e recessione (*rec*) degli spot del campione di 3 layer trattati a 70 mJ/cm^2 e 100 impulsi e 1000 impulsi.



Figura 4.24 Frame degli angoli di avanzamento (adv) e recessione (rec) del campione di 3 layer unicamente stabilizzato.

Tabella 4.9 Valori degli angoli di contatto dinamici per il campione di 3 layer trattato al laser e convenzionalmente.

3 layer								
Energia	0 impulsi		10 impulsi		100 impulsi		1000 impulsi	
	Adv	Rec	Adv	Rec	Adv	Rec	Adv	Rec
40 mJ/cm ²	-	-	104.9° ± 16.8°	< 10°	106.1° ± 7.8°	< 10°	135.4° ± 1.2°	< 10°
70 mJ/cm ²	-	-	-	-	137.3° ± 2.9°	< 10°	104.4° ± 3.0°	< 10°
Stabilizzato 300°C	104.4° ± 3.0°	< 10°	-	-	-	-	-	-

Come si vede dalle figure 4.22 e 4.23, durante la fase di dispensazione del liquido, in tutte le condizioni analizzate si viene a creare un angolo di contatto con la superficie superiore a 90°, indizio di un aumento dell'idrofobicità del film rispetto al trattamento termico. Durante la fase di ritiro del liquido, invece, persiste il medesimo comportamento già osservato nei campioni trattati a 500°C che porta la recessione ad essere nulla. Inoltre, dalla tabella 4.9 si può osservare che l'angolo di contatto degli spot trattati a 40 mJ/cm² va aumentando con il numero di impulsi. Al contrario, per le condizioni a 70 mJ/cm², la bagnabilità va diminuendo all'aumentare del numero di impulsi. In conclusione, si può affermare che la migliore idrofobicità è stata raggiunta nelle condizioni a 40 mJ/cm² 1000 impulsi e 70 mJ/cm² 100 impulsi. Curioso è il comportamento del rivestimento unicamente stabilizzato, in quanto risulta avere un angolo di avanzamento notevolmente superiore al corrispettivo trattato a 500°C (vedi tabella 4.4 e figura 4.3) e comparabile con i valori ottenuti del rivestimento trattato con il laser. La recessione, al contrario, risulta invariata. Di seguito si illustrano i risultati ottenuti per il campione di 5 layer.

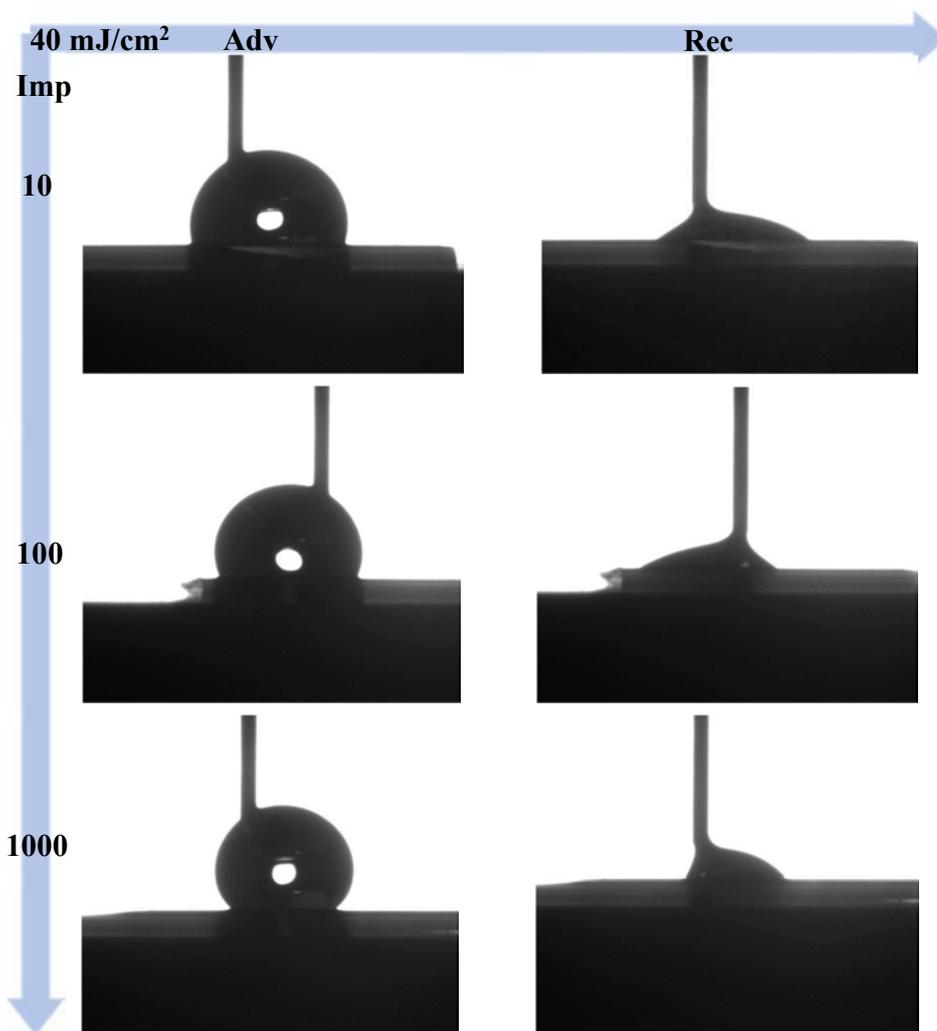


Figura 4.25 Frame degli angoli di avanzamento (*adv*) e recessione (*rec*) degli spot del campione di 5 layer trattati a 40 mJ/cm^2 e 10 impulsi, 100 impulsi e 1000 impulsi.



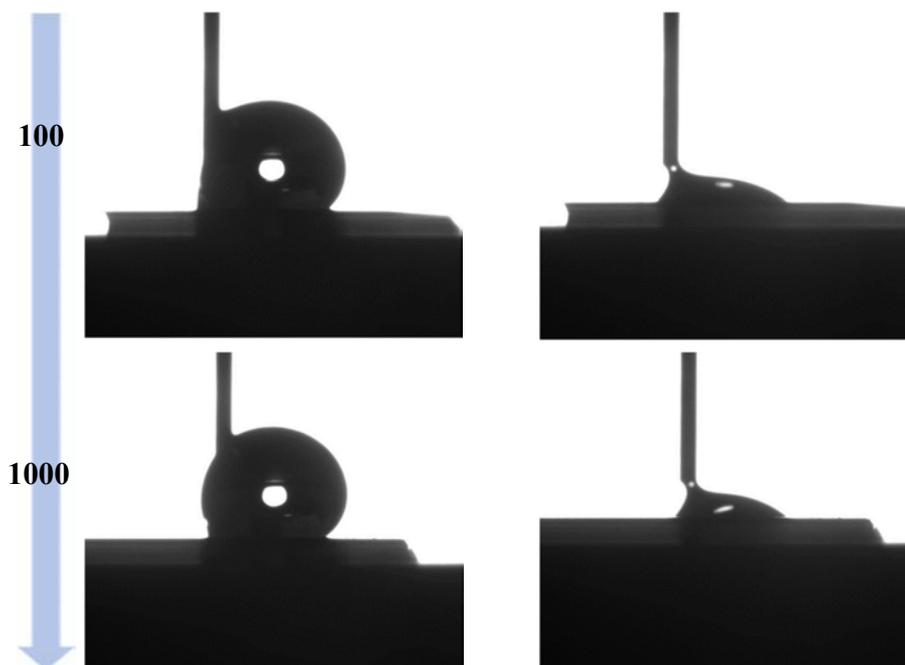


Figura 4.26 Frame degli angoli di avanzamento (adv) e recessione (rec) degli spot del campione di 5 layer trattati a 70 mJ/cm² e 10 impulsi, 100 impulsi e 1000 impulsi.

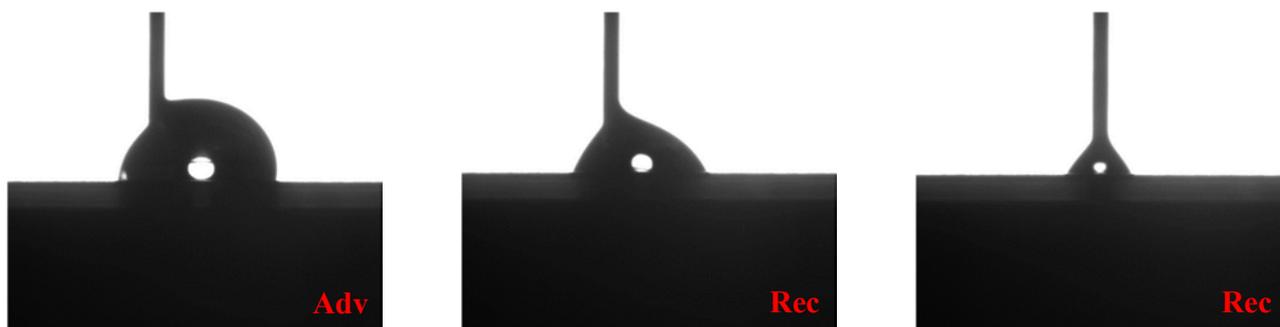


Figura 4.27 Frame degli angoli di avanzamento (adv) e recessione (rec) del campione di 5 layer unicamente stabilizzato.

Tabella 4.10 Valori degli angoli di contatto dinamici per il campione di 5 layer trattato al laser e convenzionalmente.

Energia	5 layer							
	0 impulsi		10 impulsi		100 impulsi		1000 impulsi	
	Adv	Rec	Adv	Rec	Adv	Rec	Adv	Rec
40 mJ/cm	-	-	104.3° ± 9.0°	< 10°	115.0° ± 4.4°	< 10°	140.9° ± 0.3°	< 10°
70 mJ/cm	-	-	115.1° ± 3.3°	< 10°	129.1° ± 3.0°	< 10°	141.4° ± 3.8°	< 10°
Stabilizzato 300°C	98.4° ± 2.7°	67.1° ± 2.7°	-	-	-	-	-	-

Come nel campione precedentemente illustrato, anche il rivestimento di 5 layer trattato al laser presenta un comportamento nettamente più idrofobico rispetto al suo corrispondente trattato a 500°C. Dai valori presenti in tabella 4.10 si osserva che le condizioni a 40 mJ/cm² e 70 mJ/cm² offrono un costante

incremento dell'angolo di contatto all'aumentare del numero di impulsi, fino ad arrivare alla condizione migliore corrispondente a 1000. Per tutti gli spot analizzati si nota che la recessione continua ad essere inesistente. Questo comportamento, però, viene spiegato dalle osservazioni fatte al microscopio elettronico a scansione. Infatti, la struttura rugosa e irregolare del film porta all'instaurarsi di un possibile effetto *pinning*, simile al comportamento osservato sui petali di rosa, tale per cui l'elevato angolo di contatto associato all'elevata isteresi portano la goccia a rimanere ancorata al substrato su cui appoggiano. L'unica eccezione a tale comportamento è, sorprendentemente, il campione unicamente stabilizzato a 300°C. Quest'ultimo, infatti, oltre a presentare un angolo di avanzamento superiore a 90°, possiede un angolo di recessione ben definito e costante poiché, durante la fase di ritiro del liquido, la goccia si ritrae uniformemente senza ancorarsi al film. Come si può vedere da figura 4.27, la goccia viene risucchiata dalla siringa mantenendo un angolo costante con il substrato pari a 67° circa. Questo comportamento è assolutamente inaspettato in quanto, per il film di 3 layer, si era osservato solo un miglioramento nella fase di avanzamento. La migliore idrofobicità dei film stabilizzati a 300°C rispetto a quelli trattati a 500°C e le differenze presenti tra il rivestimento di 3 layer e quello di 5 aprono le porte per uno studio più approfondito in materia. Infatti, non è chiaro quale meccanismo chimico-fisico determini il comportamento idrofobico e idrofilico dell'ossido di cerio ottenuto con tecnica sol-gel. Un possibile candidato è l'assorbimento superficiale di composti organici volatili (*VOC*), infatti, in letteratura, sono presenti diverse ricerche che li imputano responsabili dell'idrofobicità della ceria ^[12,13]. Questo aspetto rappresenta un possibile punto di inizio per ulteriori ricerche future, dal momento che le informazioni a disposizione riguardanti la bagnabilità di tali film sono limitate alla valutazione dell'angolo di contatto statico.

Come accennato precedentemente all'inizio del paragrafo 4.2, il campione costituito da 1 layer è stato utilizzato per una prova qualitativa di abrasione per testare l'adesione del film al substrato. Non essendoci in letteratura alcuno studio riguardo tale aspetto, si è deciso di procedere conservativamente strofinato il campione nella sua interezza con della carta da pulizia per lenti ottiche. Il film è stato poi osservato al microscopio ottico. Di seguito viene illustrato lo schema che raffigura l'abrasione rilevata in ciascuno spot.

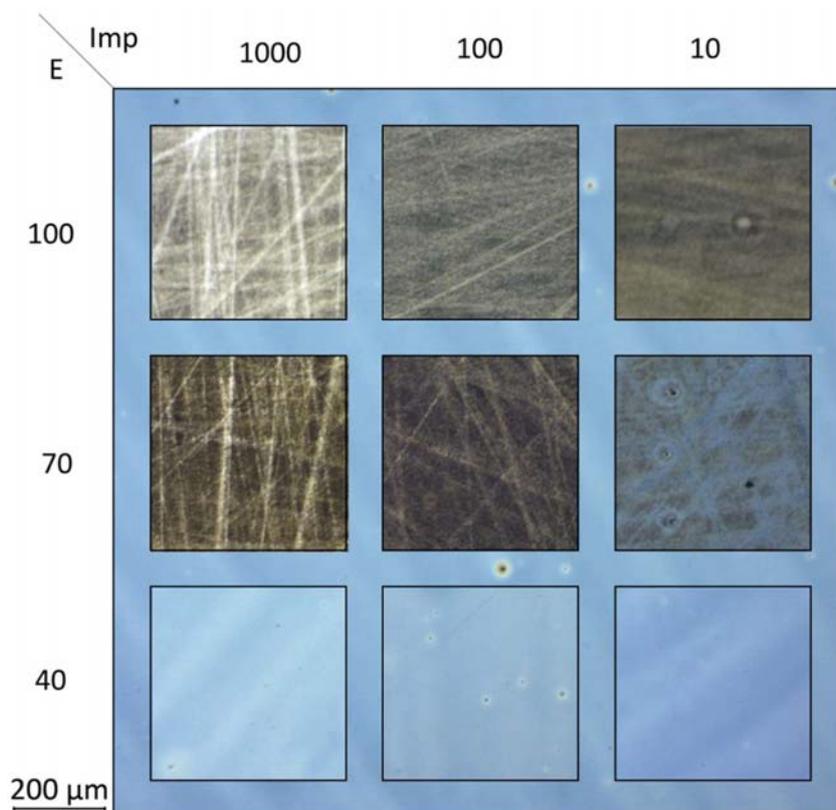


Figura 4.28 Schema rappresentativo del danno subito da ciascuno spot in seguito alla prova di abrasione. Le immagini sono state ottenute dall'osservazione del campione al microscopio ottico con ingrandimento 5x.

Come si può vedere da figura 4.28, gli spot a 40 mJ/cm² e la porzione di campione non trattata non hanno subito alcun danno. Al contrario gli spot trattati a 70mJ/cm² e a 100 mJ/cm² si sono completamente graffiati, indicando una bassa adesione del film al substrato. In seguito a questa prova qualitativa, sono stati condotti degli accertamenti per verificare se questo tipo di comportamento fosse causato da una particolare interazione tra il laser e il substrato. A tale scopo sono stati trattati al laser due substrati, uno di silicio e uno di quarzo, privi di qualsiasi rivestimento. Le condizioni scelte per questo tipo di investigazione sono le più critiche adottate nella procedura di trattamento dei film, ovvero di 100 mJ/cm² e 1000 impulsi per il silicio e di 80 mJ/cm² e 100 impulsi per il quarzo.

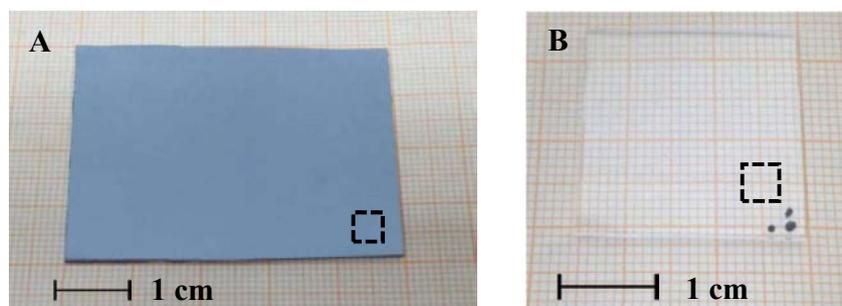


Figura 4.29 Substrato di silicio (A) e di quarzo (B) privi di rivestimento e trattati, rispettivamente, a 100 mJ/cm² e 1000 impulsi e 80 mJ/cm² e 100 impulsi

In figura 4.29 sono stati indicati con una linea tratteggiata il punto in cui è avvenuto il trattamento al laser. Come si può vedere, per ciascun substrato non è riscontrabile alcuna differenza tra lo spot e il resto del campione. Questo sta a significare che, in seguito al trattamento dei film, la bassa resistenza all'abrasione di questi ultimi non è imputabile ad un'eventuale interazione tra i substrati e il laser, in quanto i wafer non risultano minimamente affetti dalla radiazione incidente. Quest'ultima analisi pone un ulteriore quesito, quindi, riguardo quale tipo di interazione chimico-fisica si verifichi tra il laser UV e il film sol-gel in quanto non sembra essere di natura termica.

4.2.3 Effetto su substrato di vetro

Come accennato precedentemente, il rivestimento di ossido di cerio è stato testato anche su substrato di vetro di silice, seguendo la medesima procedura prevista per i substrati di silicio illustrata al paragrafo 4.1. Sono stati preparati quattro campioni, due dei quali costituiti da 1 layer e i rimanenti da 3 layer. Ogni rivestimento è stato testato all'energia di 40 mJ/cm^2 e di 70 mJ/cm^2 per un numero di impulsi pari a 10 e 100. Di seguito si mostrano le fotografie dei campioni prima e dopo il trattamento al laser.

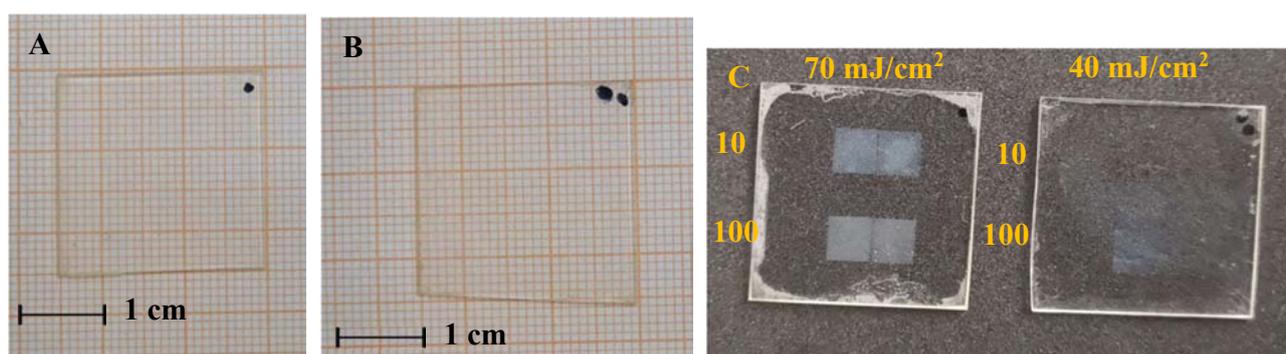


Figura 4.30 Campioni su vetro da 1 layer A)-B) pre trattamento laser e C) post trattamento.

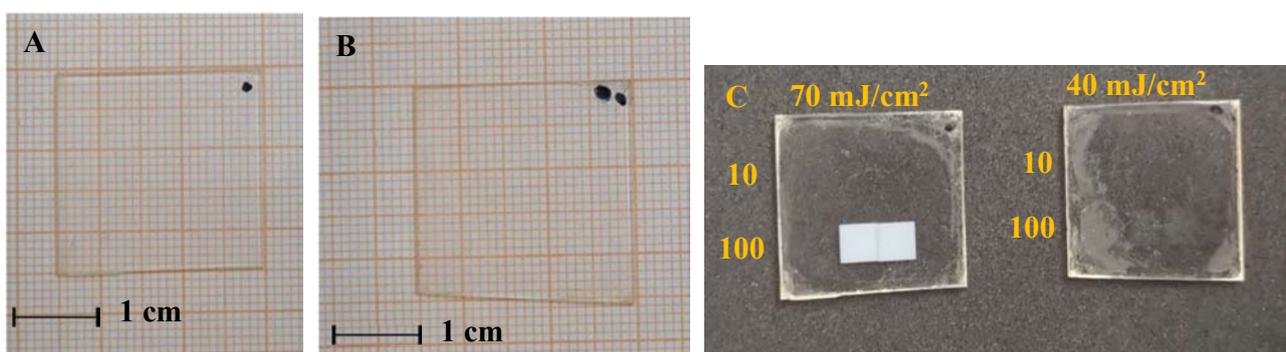


Figura 4.31 Campioni su vetro da 3 layer A)-B) pre trattamento laser e C) post trattamento.

Come si può vedere dalle figure 4.30 e 4.31, gli spot trattati reperibili ad occhio nudo sono quelli trattati a 70 mJ/cm^2 sia nel campione di 1 layer che di 3 layer. Sulla base di quanto detto per i rivestimenti depositati sui substrati di silicio, ci si aspetta che anche in questo caso i trattamenti a 40

mJ/cm² non abbiano alterato le proprietà del film stabilizzato. Per poter effettuare un confronto tra il trattamento convenzionale e quello al laser su vetro, è stato preparato un campione aggiuntivo di 3 layer che è stato stabilizzato a 300°C e trattato in forno a 500°C per un'ora. Di seguito si riporta il diffrattogramma rappresentante il confronto tra il campione unicamente stabilizzato e quello trattato.

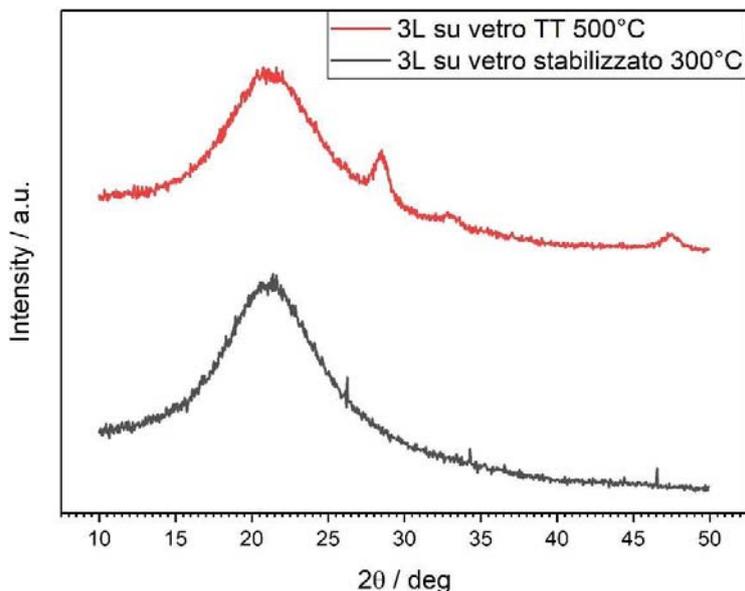


Figura 4.32 Confronto tra i diffrattogrammi ottenuti per il campione di 3 layer stabilizzato e trattato.

Come si può vedere da figura 4.32, ancora una volta il trattamento termico a 500°C rappresenta lo step decisivo per la cristallizzazione dell'ossido di cerio. L'intensità del picco a 28.55° del campione trattato non risulta comunque eccessivamente elevata. La curvatura presente nei due diffrattogrammi tra 15° e 25° costituisce un difetto dato dall'amorfismo del substrato di vetro sottostante.

Di seguito si riportano i diffrattogrammi dei rivestimenti trattati al laser.

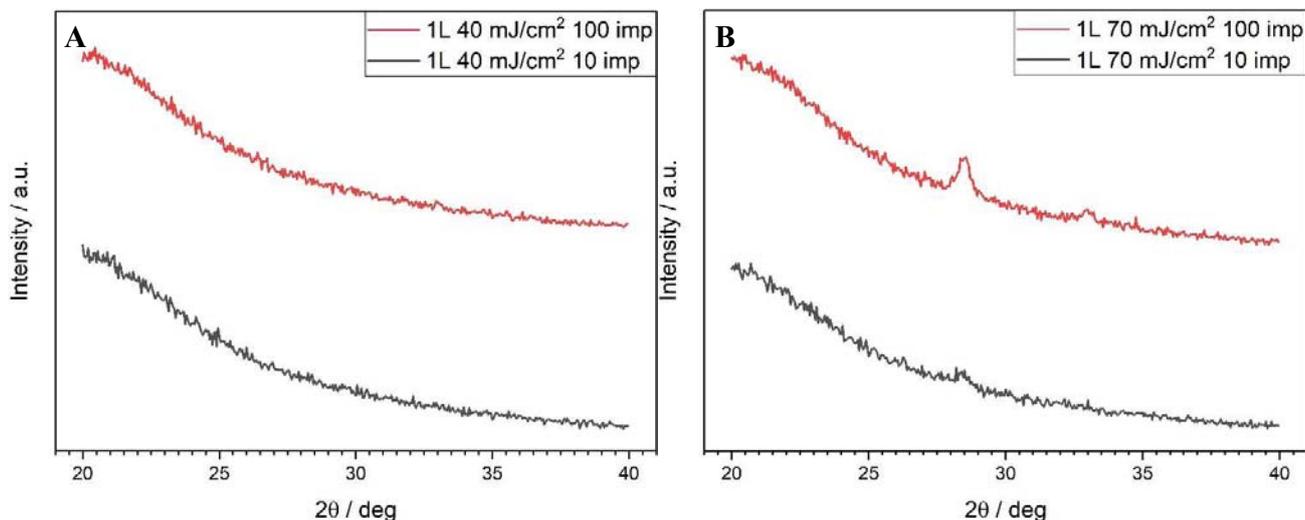


Figura 4.33 Confronto tra i diffrattogrammi dei rivestimenti di 1 layer trattati a A) 40 mJ/cm² a 10 e 100 impulsi e B) 70 mJ/cm² a 10 e 100 impulsi.

Come previsto, il trattamento a 40 mJ/cm^2 non ha apportato alcun tipo di modifica nel film di 1 layer. Questa conclusione deriva dal fatto che in figura 4.33 A entrambe le curve di diffrazione non presentano alcun picco a 28.55° . In figura 4.33 B, invece, si inizia a riscontrare una piccola crescita dei cristalliti solo alla condizione 70 mJ/cm^2 e 100 impulsi. Probabilmente la bassa percezione della fase cristallina da parte dello strumento dipende dal basso spessore che caratterizza il film in questione. Per questo motivo ci si aspetta che il rivestimento di 3 layer abbia un'intensità superiore.

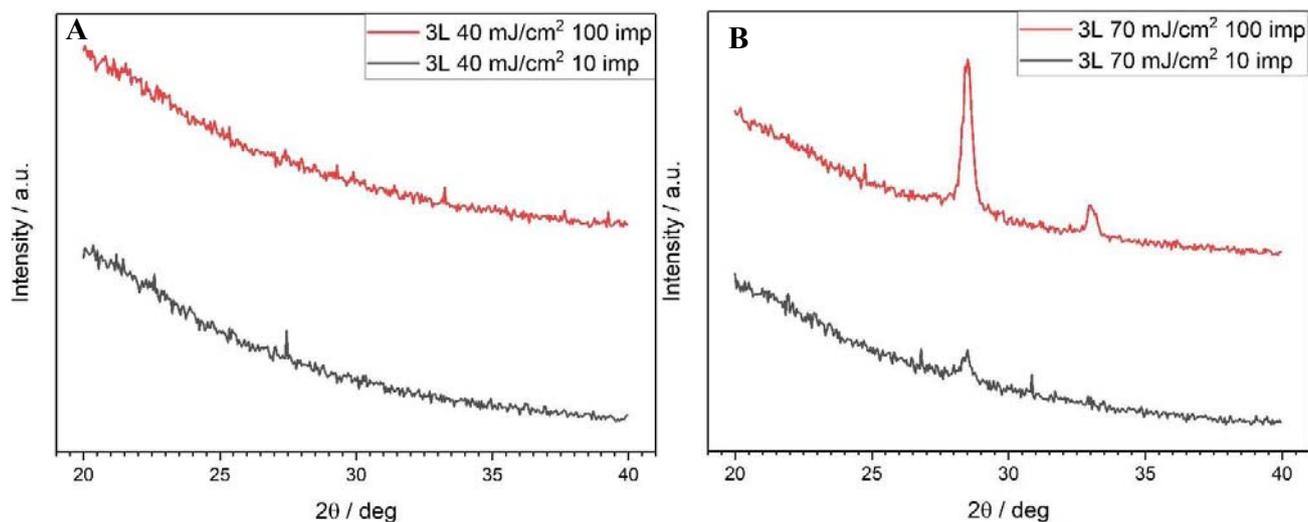


Figura 4.34 Confronto tra i diffrattogrammi dei rivestimenti di 3 layer trattati a A) 40 mJ/cm^2 a 10 e 100 impulsi e B) 70 mJ/cm^2 a 10 e 100 impulsi.

Come prima, anche nel caso del rivestimento di 3 layer, il trattamento a 40 mJ/cm^2 è risultato effimero ai fini della cristallizzazione dell'ossido di cerio, indipendentemente dal numero di impulsi impiegato. Si può quindi affermare che l'aumento di spessore del film non contribuisce ad alcun miglioramento del processo di cristallizzazione se le energie che vengono impiegate sono molto basse. Le cristalliti iniziano ad aumentare di dimensioni solo nel campione di 3 layer trattato a 70 mJ/cm^2 (vedi figura 4.34 B), con una notevole differenza tra la condizione a 10 e 100 impulsi. Ci si aspetta che le prossime analisi effettuate sui campioni di vetro rispecchino quanto appena osservato.

In seguito alla diffrattometria a raggi X, i rivestimenti sono stati osservati al microscopio ottico per poter indagare qualitativamente la superficie. Si riportano di seguito le immagini ricavate dalla loro osservazione.

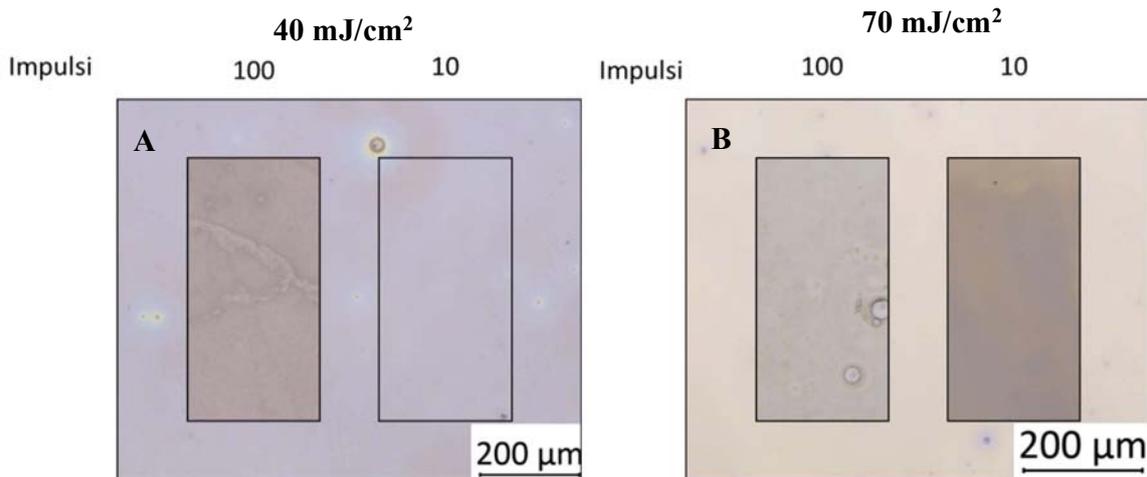


Figura 4.35 Rappresentazione schematica della struttura superficiale degli spot dei rivestimenti di 1 layer su vetro trattati al laser a (A) 40 mJ/cm² e (B) 70 mJ/cm² osservati al microscopio ottico a 5x e in bright field.

Come si può vedere da figura 4.35, lo spot trattato a 40 mJ/cm² e 10 impulsi non risulta aver subito alcuna alterazione rispetto al rivestimento unicamente stabilizzato. Questo comportamento è in accordo con quanto visto dai diffrattogrammi in figura 4.33. Gli altri spot che, da una prima analisi visiva a occhio nudo (figura 4.30) presentano un aspetto più opaco, sono nettamente distinguibili dal film stabilizzato anche ad una scala di osservazione pari a 200 μm. I film trattati su vetro non sembrano avere difetti, anche se per poter averne l'assoluta certezza sarebbe necessario osservare i campioni a ingrandimenti maggiori. Per questi rivestimenti si è deciso di fermarsi ad una scala di 200 μm poiché lo studio della microstruttura è stato già effettuato sui campioni su silicio al paragrafo 4.2.2. Per tali film lo scopo è quello di investigare le proprietà ottiche.

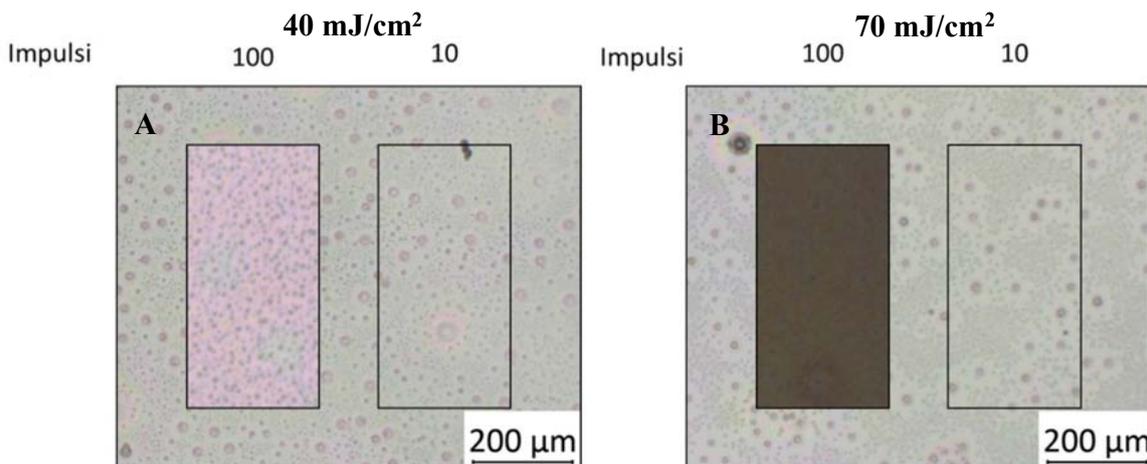


Figura 4.36 Rappresentazione schematica della struttura superficiale degli spot dei rivestimenti di 3 layer su vetro trattati al laser a (A) 40 mJ/cm² e (B) 70 mJ/cm² osservati al microscopio ottico a 5x e in bright field.

I campioni di 3 layer presentano dei difetti di deposizione, a differenza dei precedenti, imputabili a fenomeni di *dewetting*. Non è chiaro se tale comportamento dipende dalla diversa bagnabilità del substrato o da un difficile controllo dell'ambiente di deposizione, data l'impossibilità di lavorare in *clean room*. Entrambi gli spot trattati a 10 impulsi risultano invariati nella microstruttura, indipendentemente dall'energia della radiazione utilizzata. Gli spot a 100 impulsi, invece, hanno un aspetto molto più opaco e scuro con un aumento della rugosità superficiale.

L'ultima analisi svolta sui film depositati su vetro è la spettroscopia UV-vis che ha permesso di monitorare la trasmittanza di una radiazione incidente con lunghezza d'onda variabile tra i 200 nm e i 900 nm. Di seguito vengono illustrati i risultati ottenuti.

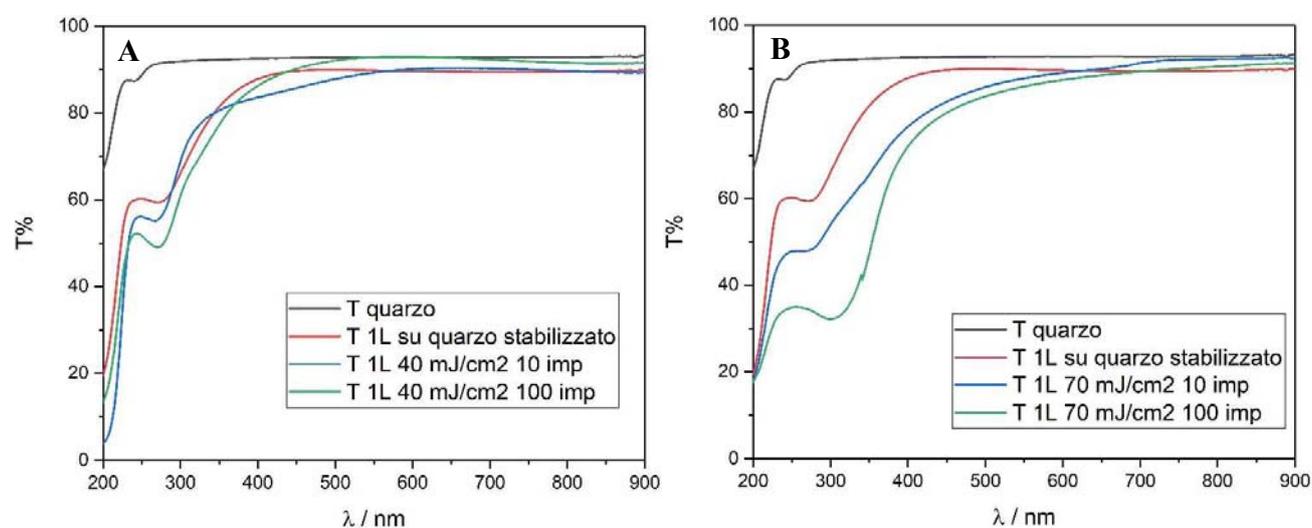


Figura 4.37 Spettri di trasmittanza dei campioni di 1 layer trattati a A) 40 mJ/cm² e B) 70 mJ/cm².

Come si può vedere da figura 4.37, il vetro di quarzo presenta un'ottima trasparenza in tutto il range del visibile. Quest'ultima va calando solo per lunghezze d'onda inferiori a 300 nm. Tale trasparenza viene compromessa dalla presenza del film di ossido di cerio. In particolare, si nota un'importante differenza già a partire dal rivestimento unicamente stabilizzato a 300°C, la cui trasmittanza va diminuendo a partire da una lunghezza d'onda pari a 400 nm. Gli spot trattati a 40 mJ/cm² e 10/100 impulsi seguono sommariamente il medesimo comportamento del film stabilizzato fino a 300 nm. Nel range della radiazione ultravioletta il loro comportamento inizia a differenziarsi, poiché presentano una pendenza leggermente più ripida all'aumentare del numero di impulsi (vedi figura 4.37 A). Nello specifico, la differenza di trasmittanza a 250 nm tra il rivestimento stabilizzato e quello trattato a 40 mJ/cm² e 100 impulsi è dell'ordine del 10%. La situazione è ben diversa, invece, per gli spot trattati a 70 mJ/cm² che risultano possedere un'inferiore trasparenza nel range del visibile e la cui trasmittanza va calando molto più rapidamente all'aumentare del numero di impulsi. Infatti, rispetto al campione stabilizzato preso come riferimento, la trasparenza scende al di sotto dell'80% già da valori di lunghezza d'onda pari a 500 nm. A 250 nm la differenza di trasmittanza tra il film stabilizzato e lo spot trattato alle condizioni

più severa è dell'ordine del 30%. Rispetto al campione trattato a 40 mJ/cm^2 , si ha quindi una diminuzione di trasmittanza del 20-30%.

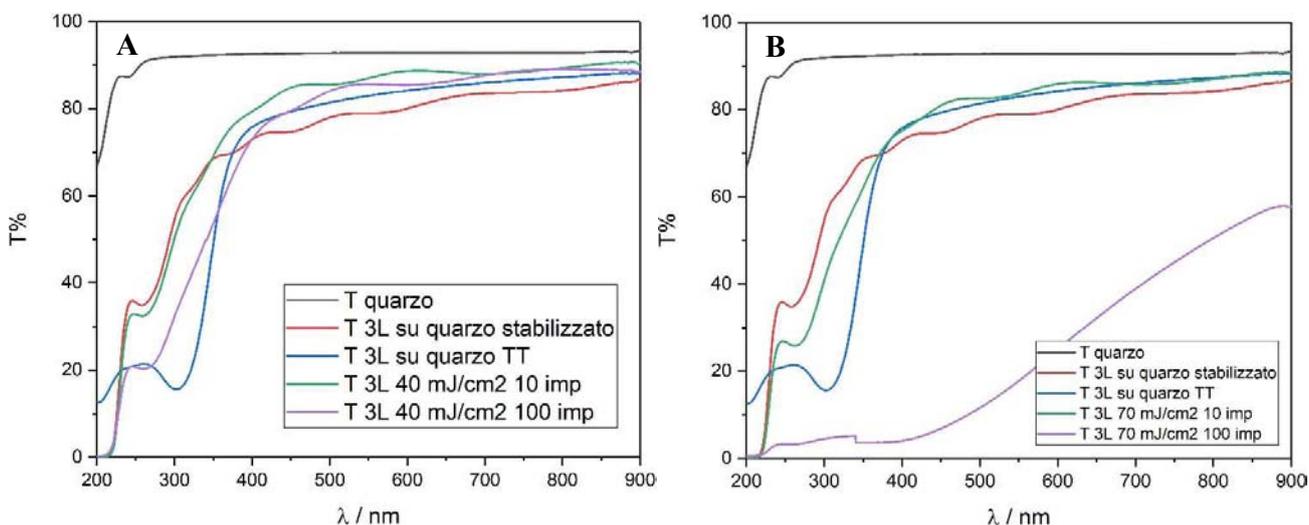


Figura 4.38 Spettri di trasmittanza dei campioni di 3 layer trattati a A) 40 mJ/cm^2 e B) 70 mJ/cm^2 .

In figura 4.38 sono rappresentati gli spettri di trasmittanza ottenuti dall'analisi allo spettrofotometro dei campioni di 3 layer trattati a 40 mJ/cm^2 (A) e a 70 mJ/cm^2 (B). In entrambi i diagrammi, gli spettri degli spot sono stati messi a confronto non solo con la trasmittanza del campione di 3 layer stabilizzato, ma anche con quella del rivestimento trattato a 500°C . Si può immediatamente notare che la trasparenza nel range della radiazione visibile del film di 3 layer è inferiore rispetto a quella di 1 layer. Le curve, in generale, iniziano a calare in maniera consistente verso valori di trasmittanza più bassi da una lunghezza d'onda di 400 nm. In particolare, è interessante notare come la curva relativa allo spot trattato a 40 mJ/cm^2 e 10 impulsi, presente in figura 4.28 A, segua lo stesso andamento di quella corrispondente al film stabilizzato per valori di lunghezza d'onda inferiori a 350 nm. Al contrario, la trasmittanza dello spot trattato a 40 mJ/cm^2 e 100 impulsi risulta scendere al di sotto dell'80% molto più repentinamente. La condizione di peggior trasparenza, però, è fornita dal film trattato convenzionalmente a 500°C , con una trasmittanza a 250 nm del 20%. La situazione è ancora diversa per quello che riguarda i film di 3 layer trattati a 70 mJ/cm^2 , presente in figura 4.38 B. Infatti, la trasmittanza dello spot trattato a 10 impulsi non segue più l'andamento del campione stabilizzato. Evidentemente l'energia più elevata della radiazione laser ha portato ad un aumento di rugosità comparabile con quanto visto sui campioni di silicio, e tale da causare un'elevata diminuzione di trasmittanza a causa di fenomeni di scattering. La condizione peggiore, in questo caso, è offerta dal campione trattato a 70 mJ/cm^2 e 100 impulsi, che risulta essere opaco in tutta la radiazione visibile fino ad arrivare ad un valore nullo di trasmittanza nel range dell'UV. Questo tipo di comportamento era stato anticipato qualitativamente da un'analisi visiva preliminare del campione immediatamente successiva al trattamento al laser. Dalle osservazioni effettuate, è stato possibile constatare quindi che l'aumento dell'energia, del numero di impulsi e del numero di layer del rivestimento portano ad un

abbassamento della trasmittanza particolarmente importante nel range della radiazione UV. La trasparenza del film nell'intervallo del visibile è compromessa solo nelle condizioni di trattamento più critiche. Come accennato prima, si imputa questo tipo di comportamento all'aumento della rugosità superficiale de, film che causa fenomeni di diffusione della luce. Future analisi con la sfera integratrice potranno chiarire meglio il contributo dello scattering sulla perdita di trasmittanza. I risultati derivanti dalle analisi ottiche sono confermati con quanto trovato in letteratura nello studio di C .Y. Tsay *et al.*^[11].

Bibliografia e sitologia

- [1] R. D. C. Balboni; R. M. J. Lemos; A. E. Moura; C. M. Cholang; C. F. Azevedo; I. M. Caldeira; A. Gündel; W. H. Flores; A. Pawlicka; C. O. Avellaneda Electrochemical, UV-Vis, and Microscopical Characteristics of Sol-Gel CeO₂:V₂O₅ Thin Films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **2018**, *29*, 16911-16920.
- [2] Y. de Jesus Acosta-Silva; R. Castañedo-Perez; G. Torres-Delgado; A. Méndez-Lopez; O. Zelaya-Ángel Effect of Annealing Temperature on Structural, Morphological and Optical Properties of CeO₂ Thin Films Obtained from a Simple Precursor Solution. *J. Sol-Gel Sci Technol* **2017**, *82*, 20-27.
- [3] Wang K.; Chang Y.; Lv L.; Long Y. Effect of Annealing Temperature on Oxygen Vacancy Concentrations of Nanocrystalline CeO₂ Film, *Applied Surface Science* **2015**, *351*, 164-168.
- [4] R. M. Bueno; J. M. Martinez-Duart; M. Hernandez-Velez; L. Vazquez: Optical and Structural Characterization of R.F. Sputtered CeO₂ Thin Films, *Journal of Materials Science*, **1997**, *vol. 32*, 1861–1865.
- [5] S.E.Lee; S.W.Choi; J.Yi: Double-Layer Anti-Reflection Coating Using MgF₂ and CeO₂ Films on a Crystalline Silicon Substrate, *Thin Solid Films*, **2000**, *vol. 376, issues 1–2*, 208-213.
- [6] S.Kanakarajua; S.Mohana; A.K.Soodb: Optical and Structural Properties of Reactive Ion Beam Sputter Deposited CeO₂ Films, *Thin Solid Films*, **1997**, *vol. 305, issues 1–2*, 191-195.
- [7] Mansour S. Al-Robaee; M. Ghanashyam Krishna; K. Narasimha Rao; S. Mohan: Optical Properties of ion Assisted Deposited CeO₂ Films, *Journal of Vacuum Science & Technology*, **1991**, *9*, 3048.
- [8] Anil G Khairnar; Ashok M Mahajan: Sol–Gel Deposited Ceria Thin Films as Gate Dielectric for CMOS Technology, *Bulletin of Materials Science*, *vol. 36, issue 2*, 259-263.
- [9] M. Fronzi; M. Hussein; N. Assadi; D. A. H. Hanaor: Theoretical Insight into the Hydrophobicity of Low Index CeO₂ Surfaces, *Applied Surface Science*, **2019**, *478*, 68-74.
- [10] L. Chaturvedi; S. Howlader; D. Chhikara; P. Singh; S. Bagga; K. M. K. Srivatsa: Characteristics of Nanocrystalline CeO₂ Thin Films Deposited on Different Substrates at Room Temperature, *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, **2017**, *vol. 55*, 630-370.
- [11] C. Y. Tsay; M. C. Wang: Structural and Optical Studies on Sol-Gel Derived ZnO Thin Films by Excimer Laser Annealing, *Ceramics International*, **2013**, *39*, 469-474.
- [12] J. Shim; D. Seo; S. Oh; J. Lee; Y. Nam: Condensation Heat-Transfer Performance of Thermally Stable Superhydrophobic Cerium-Oxide Surfaces, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, *10*, 31765-31776.
- [13] r. Lunsy; C. Byrne; J. Bogan; K. Nolan; M. N. Collins; E. Dalton; R. Enright: Exploring the Role of Adsorption and Surface State on the Hydrophobicity of Rare Earth Oxides, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, *9*, 13751-13760.

Capitolo 5

Conclusioni

Lo studio condotto nel presente lavoro di tesi, che ha visto protagonista l'impiego del laser a eccimeri come mezzo innovativo per il trattamento di film sol-gel, ha portato a diverse conclusioni come anche ad altrettanti quesiti lasciati in sospeso.

Dalle analisi effettuate al diffrattometro è stato possibile constatare un miglioramento della cristallizzazione, della densificazione e delle dimensioni dei cristalliti rispetto ai trattamenti termici tradizionali. Questo ha portato, però, alla formazione di una rugosità superficiale molto importante che ha affetto tutte le analisi successive. In particolare, si è osservato un miglioramento dell'angolo di contatto di avanzamento rispetto ai valori registrati per i campioni trattati convenzionalmente. Un altro parametro ad essere stato influenzato dalla finitura superficiale è la trasmittanza del film, che risulta essere via via più opaco all'aumentare della severità delle condizioni selezionate. Infine, si è osservato un peggioramento della resistenza all'abrasione e della capacità di adesione al substrato.

Tale studio preliminare lascia spazio per ulteriori approfondimenti futuri in materia. Il primo possibile aspetto da investigare è come l'energia della radiazione laser, il numero di impulsi e il numero di layer costituenti il rivestimento influenzino il processo di cristallizzazione dell'ossido metallico indagato. Non è inoltre chiaro per quale motivo la dimensione dei cristalliti vada diminuendo all'aumentare del numero di impulsi, in quanto in letteratura non è presente alcuno studio a riguardo. In questo lavoro di tesi non è stato possibile studiare la variazione di spessore del film in seguito al trattamento al laser, in quanto i metodi ellissometrici non risultano essere adatti per questo caso applicativo. A tal proposito, per ipotetici studi futuri, si suggerisce l'utilizzo della tecnica SEM *cross section*. Inoltre, un aspetto di notevole interesse per eventuali approfondimenti è il cambiamento dell'idrofilicità del film di CeO₂ a seconda del trattamento utilizzato per la sua consolidazione. Infine, l'ultima questione da chiarire è la natura chimico-fisica dell'interazione tra la radiazione UV emessa dal laser ad eccimeri e il bersaglio oggetto di studio in quanto, dalle osservazioni fatte precedentemente, non risulta essere di natura termica.

Appendice A

A.1 Script utilizzati per programmare il laser

A.1.1 Script per campioni su substrato di silicio

```
//## 1 - C-663 on USB SN 0019550005 (axis 1)
//## 2 - C-663 on USB SN 0019550023 (axis 1)
1 VAR stepx -8
2 VAR stepy 5
2 VAR stepyy 8
1 VEL 1 45
2 VEL 1 45
// these variables represent the separation required along x and y
direction between spot centers

// here the stage moves to loading position and prompts the user to
load the sample
//1 MOV 1 0
//2 MOV 1 102
//1 MAC START "sample loading"
//1 MESSAGE_CANCEL "Load the sample to process on the stage."

// here the stage moves out of range to let the laser stabilize in a
secure position
//1 MESSAGE_CANCEL "Go to external position to stabilize the laser"
//1 MOV 1 75.45
//2 MOV 1 -54.47
//1 MAC START "outstageclose"
//1 MESSAGE_CANCEL "Switch on the laser and let it stabilize to
required voltage or energy. When required stabilization is reached,
press OK."

//1 MESSAGE_CANCEL "Go to corner"
//absolute position of the right-down corner of stage
//1 MAC START "corner"

1 MESSAGE_CANCEL "Go to 11"
// initial position wrt the corner
1 MAC START "corner"
1 MVR 1 -16.5
2 MVR 1 9.5
```

```
//from here relative movements
1 MESSAGE_CANCEL "Being at 11. 50mJ/cm2 10pls. Go to 12?"
2 MVR 1 ${stepy}
1 MESSAGE_CANCEL "Being at 12. 50mJ/cm2 10pls. Go to 13?"
2 MVR 1 ${stepyy}
1 MESSAGE_CANCEL "Being at 13. 100mJ/cm2 10pls. Go to 14?"
2 MVR 1 ${stepy}
1 MESSAGE_CANCEL "Being at 14. 100mJ/cm2 10pls. Go to 15?"
2 MVR 1 ${stepyy}
1 MESSAGE_CANCEL "Being at 15. 150mJ/cm2 10pls. Go to 16?"
2 MVR 1 ${stepy}
1 MESSAGE_CANCEL "Being at 16. 150mJ/cm2 10pls. Go to 26?"
1 MVR 1 ${stepx}

1 MESSAGE_CANCEL "Being at 26. 150mJ/cm2 100pls. Go to 25?"
2 MVR 1 -${stepy}
1 MESSAGE_CANCEL "Being at 25. 150mJ/cm2 100pls. Go to 24?"
2 MVR 1 -${stepyy}
1 MESSAGE_CANCEL "Being at 24. 100mJ/cm2 100pls. Go to 23?"
2 MVR 1 -${stepy}
1 MESSAGE_CANCEL "Being at 23. 100mJ/cm2 100pls. Go to 22?"
2 MVR 1 -${stepyy}
1 MESSAGE_CANCEL "Being at 22. 50mJ/cm2 100pls. Go to 21?"
2 MVR 1 -${stepy}
1 MESSAGE_CANCEL "Being at 21. 50mJ/cm2 100pls. Go to 31?"
1 MVR 1 ${stepx}

1 MESSAGE_CANCEL "Being at 31. 50mJ/cm2 1000pls. Go to 32?"
2 MVR 1 ${stepy}
1 MESSAGE_CANCEL "Being at 32. 50mJ/cm2 1000pls. Go to 33?"
2 MVR 1 ${stepyy}
1 MESSAGE_CANCEL "Being at 33. 100mJ/cm2 1000pls. Go to 34?"
2 MVR 1 ${stepy}
1 MESSAGE_CANCEL "Being at 34. 100mJ/cm2 1000pls. Go to 35?"
2 MVR 1 ${stepyy}
1 MESSAGE_CANCEL "Being at 35. 150mJ/cm2 1000pls. Go to 36?"
2 MVR 1 ${stepy}

1 MESSAGE_CANCEL "END!"

1 MAC START "sample loading"
1 MESSAGE "Unload sample"
```

A.1.2 Script per campioni su substrato di vetro trattati a 40 mJ/cm²

```
//## 1 - C-663 on USB SN 0019550005 (axis 1)
//## 2 - C-663 on USB SN 0019550023 (axis 1)
1 VAR stepx -10
2 VAR stepy 5
1 VEL 1 45
2 VEL 1 45
// these variables represent the separation required along x and y
direction between spot centers

// here the stage moves to loading position and prompts the user to
load the sample
//1 MOV 1 0
//2 MOV 1 102
//1 MAC START "sample loading"
//1 MESSAGE_CANCEL "Load the sample to process on the stage."

// here the stage moves out of range to let the laser stabilize in a
secure position
//1 MESSAGE_CANCEL "Go to external position to stabilize the laser"
//1 MOV 1 75.45
//2 MOV 1 -54.47
//1 MAC START "outstageclose"
//1 MESSAGE_CANCEL "Switch on the laser and let it stabilize to
required voltage or energy. When required stabilization is reached,
press OK."

//1 MESSAGE_CANCEL "Go to corner"
//absolute position of the right-down corner of stage
//1 MAC START "corner"

1 MESSAGE_CANCEL "Go to 11"
// initial position wrt the corner
1 MAC START "corner"
1 MVR 1 -7.5
2 MVR 1 9.5

//from here relative movements
1 MESSAGE_CANCEL "Being at 11. 40mJ/cm2 10pls. Go to 12?"
2 MVR 1 ${stepy}
1 MESSAGE_CANCEL "Being at 12. 40mJ/cm2 10pls. Go to 22?"
1 MVR 1 ${stepx}
1 MESSAGE_CANCEL "Being at 22. 40mJ/cm2 100pls. Go to 21?"
2 MVR 1 -${stepy}
```

```
1 MESSAGE_CANCEL "Being at 21. 40mJ/cm2 100pls."  
  
1 MESSAGE_CANCEL "END!"  
  
1 MAC START "sample loading"  
1 MESSAGE "Unload sample"
```

A.1.3 Script per campioni su substrato di vetro trattati a 70 mJ/cm²

```
//## 1 - C-663 on USB SN 0019550005 (axis 1)  
//## 2 - C-663 on USB SN 0019550023 (axis 1)  
1 VAR stepx -10  
2 VAR stepy 5  
1 VEL 1 45  
2 VEL 1 45  
// these variables represent the separation required along x and y  
direction between spot centers  
  
// here the stage moves to loading position and prompts the user to  
load the sample  
//1 MOV 1 0  
//2 MOV 1 102  
//1 MAC START "sample loading"  
//1 MESSAGE_CANCEL "Load the sample to process on the stage."  
  
// here the stage moves out of range to let the laser stabilize in a  
secure position  
//1 MESSAGE_CANCEL "Go to external position to stabilize the laser"  
//1 MOV 1 75.45  
//2 MOV 1 -54.47  
//1 MAC START "outstageclose"  
//1 MESSAGE_CANCEL "Switch on the laser and let it stabilize to  
required voltage or energy. When required stabilization is reached,  
press OK."  
  
//1 MESSAGE_CANCEL "Go to corner"  
//absolute position of the right-down corner of stage  
//1 MAC START "corner"  
  
1 MESSAGE_CANCEL "Go to 11"  
// initial position wrt the corner  
1 MAC START "corner"  
1 MVR 1 -7.5  
2 MVR 1 9.5
```

```
//from here relative movements
1 MESSAGE_CANCEL "Being at 11. 70mJ/cm2 10pls. Go to 12?"
2 MVR 1 ${stepy}
1 MESSAGE_CANCEL "Being at 12. 70mJ/cm2 10pls. Go to 22?"
1 MVR 1 ${stepx}
1 MESSAGE_CANCEL "Being at 22. 70mJ/cm2 100pls. Go to 21?"
2 MVR 1 -${stepy}
1 MESSAGE_CANCEL "Being at 21. 70mJ/cm2 100pls."

1 MESSAGE_CANCEL "END!"

1 MAC START "sample loading"
1 MESSAGE "Unload sample"
```


Appendice B

B.1 Dati sperimentali raccolti durante il trattamento al laser su campioni di silicio

B.1.1 Campione di 1 layer

Sample	Spot name	Target ED	#pulses	Measured ED (m/cm ²)	ED-Target ED (%)	RR (Hz)	Relative spot center coordinates (mm)		waiting time (s)	Absolute spot coordinates (mm)			Set Voltage kV	Nominal Int. Energy mJ	Meas. Internal E		E-Nom. E T attenuator %	Diode (reading)
							x	y		x	y	mJ			%			
Average values																		
St. Deviation values																		
		z			0,55													
					1,91													
11		40	10	40,5	1,4	10	16,5	9,5		41,6	-46,92		200			-100,00		576
12		40	10	38,9	-2,6	10	16,5	14,5		41,6	-41,92		200			-100,00		560
13		70	10	72,5	3,6	10	16,5	22,5		41,6	-33,92		200			-100,00		896
14		70	10	71,3	1,9	10	16,5	27,5		41,6	-28,92		200			-100,00		884
15		100	10	103,7	3,7	10	16,5	35,5		41,6	-20,92		200			-100,00		1208
16		100	10	103,7	3,7	10	16,5	40,5		41,6	-15,92		200			-100,00		1208
21		40	100	40,5	1,4	10	24,5	9,5		33,6	-46,92		200			-100,00		576
22		40	100	39,3	-1,6	10	24,5	14,5		33,6	-41,92		200			-100,00		564
23		70	100	69,7	-0,4	10	24,5	22,5		33,6	-33,92		200			-100,00		868
24		70	100	70,9	1,3	10	24,5	27,5		33,6	-28,92		200			-100,00		880
25		100	100	98,9	-1,1	10	24,5	35,5		33,6	-20,92		200			-100,00		1160
26		100	100	99,3	-0,7	10	24,5	40,5		33,6	-15,92		200			-100,00		1164
31		40	1000	39,3	-1,6	10	32,5	9,5		25,6	-46,92		200			-100,00		564
32		40	1000	40,1	0,4	10	32,5	14,5		25,6	-41,92		200			-100,00		572
33		70	1000	69,7	-0,4	10	32,5	22,5		25,6	-33,92		200			-100,00		868
34		70	1000	70,9	1,3	10	32,5	27,5		25,6	-28,92		200			-100,00		880
35		100	1000	100,5	0,5	10	32,5	35,5		25,6	-20,92		200			-100,00		1176
				98,9	-1,1	10	32,5	40,5		25,6	-15,92		200			-100,00		1160

B.1.2 Campione di 3 layer

Sample	Spot name	Target ED (mJ/cm ²)	#pulses	Measured ED (mJ/cm ²)	ED-Target ED (%)	RR (Hz)	Relative spot center coordinates (mm)		waitin g time (s)	Absolute spot coordinates (mm)		Set Voltage kV	Nominal Int. Energy mJ	Meas. Internal E mJ	E-Nom. E %	T _{attenuator} %	Diode (reading)
							x	y		x	y						
Average values																	
St. Deviation values																	
	11	50	10	46,9	-6,1	10	16,5	9,5		41,6	-46,92		200		-100,00		640
	12	50	10	49,7	-0,5	10	16,5	14,5		41,6	-41,92		200		-100,00		668
	13	100	10	98,9	-1,1	10	16,5	22,5		41,6	-33,92		200		-100,00		1160
	14	100	10	100,9	0,9	10	16,5	27,5		41,6	-28,92		200		-100,00		1180
	15	150	10	150,9	0,6	10	16,5	35,5		41,6	-20,92		200		-100,00		1680
	16	150	10	150,9	0,6	10	16,5	40,5		41,6	-15,92		200		-100,00		1680
	21	40	100	39,7	-0,6	10	24,5	9,5		33,6	-46,92		200		-100,00		568
	22	40	100	38,9	-2,6	10	24,5	14,5		33,6	-41,92		200		-100,00		560
	23	70	100	69,3	-0,9	10	24,5	22,5		33,6	-33,92		200		-100,00		864
	24	70	100	70,9	1,3	10	24,5	27,5		33,6	-28,92		200		-100,00		880
	25	100	100	97,7	-2,3	10	24,5	35,5		33,6	-20,92		200		-100,00		1148
	26	100	100	98,9	-1,1	10	24,5	40,5		33,6	-15,92		200		-100,00		1160
	31	40	1000	40,5	1,4	10	32,5	9,5		25,6	-46,92		200		-100,00		576
	32	40	1000	40,1	0,4	10	32,5	14,5		25,6	-41,92		200		-100,00		572
	33	70	1000	70,9	1,3	10	32,5	22,5		25,6	-33,92		200		-100,00		880
	34	70	1000	69,3	-0,9	10	32,5	27,5		25,6	-28,92		200		-100,00		864
	35	100	1000	98,9	-1,1	10	32,5	35,5		25,6	-20,92		200		-100,00		1160
	36	100	1000	99,7	-0,3	10	32,5	40,5		25,6	-15,92		200		-100,00		1168

B.1.3 Campione di 5 layer

Sample	Spot name	Target ED (mJ/cm ²)	#pulses	Measured ED (mJ/cm ²)	ED-Target ED (%)	RR (Hz)	Relative spot center coordinates (mm)		waiting time (s)	Absolute spot coordinates (mm)		Set Voltage kV	Nominal Int. Energy mJ	Meas. Internal E mJ	E-Nom. E %	T _{attenuator} %	Diode (reading)
							x	y		x	y						
Average values																	
St. Deviation values																	
	11	40	10	42,9	7,4	10	16,5	9,5		41,6	-46,92		200		-100,00		600
	12	40	10	40,5	1,4	10	16,5	14,5		41,6	-41,92		200		-100,00		576
	13	70	10	69,3	-0,9	10	16,5	22,5		41,6	-33,92		200		-100,00		864
	14	70	10	69,7	-0,4	10	16,5	27,5		41,6	-28,92		200		-100,00		868
	15	100	10	101,3	1,3	10	16,5	35,5		41,6	-20,92		200		-100,00		1184
	16	100	10	103,3	3,3	10	16,5	40,5		41,6	-15,92		200		-100,00		1204
	21	40	100	39,7	-0,6	10	24,5	9,5		33,6	-46,92		200		-100,00		568
	22	40	100	40,5	1,4	10	24,5	14,5		33,6	-41,92		200		-100,00		576
	23	70	100	69,7	-0,4	10	24,5	22,5		33,6	-33,92		200		-100,00		868
	24	70	100	70,5	0,8	10	24,5	27,5		33,6	-28,92		200		-100,00		876
	25	100	100	98,9	-1,1	10	24,5	35,5		33,6	-20,92		200		-100,00		1160
	26	100	100	100,9	0,9	10	24,5	40,5		33,6	-15,92		200		-100,00		1180
	31	40	1000	39,7	-0,6	10	32,5	9,5		25,6	-46,92		200		-100,00		568
	32	40	1000	38,9	-2,6	10	32,5	14,5		25,6	-41,92		200		-100,00		560
	33	70	1000	69,3	-0,9	10	32,5	22,5		25,6	-33,92		200		-100,00		864
	34	70	1000	68,9	-1,5	10	32,5	27,5		25,6	-28,92		200		-100,00		860
	35	100	1000	99,7	-0,3	10	32,5	35,5		25,6	-20,92		200		-100,00		1168
	36	100	1000	101,7	1,7	10	32,5	40,5		25,6	-15,92		200		-100,00		1188

B.2 Dati sperimentali raccolti durante il trattamento al laser su campioni di vetro

B.2.1 Campioni di 1 layer trattati a 40 mJ/cm² e 70 mJ/cm²

Sample	Spot name	Target ED (mJ/cm ²)	#pulses	Measured ED (mJ/cm ²)	ED-Target ED (%)	RR (Hz)	Relative spot center coordinates (mm)		Absolute spot coordinates (mm)		Set Voltage kV	Nominal Int. Energy mJ	Meas. Internal E		E-Nom. E %	T _{attenuator} %	Diode (reading)
							x	y	x	y			mJ	%			
Average values																	
St. Deviation values																	
	11	40	10	39,7	-0,6	10	7,5	9,5	50,6	-46,92		80	#DIV/0!	-100,00			568
	12	40	10	40,1	0,4	10	7,5	14,5	50,6	-41,92		80		-100,00			572
	21	40	100	40,5	1,4	10	17,5	9,5	40,6	-46,92		80		-100,00			576
	22	40	100	38,9	-2,6	10	17,5	14,5	40,6	-41,92		80		-100,00			560

Sample	Spot name	Target ED (mJ/cm ²)	#pulses	Measured ED (mJ/cm ²)	ED-Target ED (%)	RR (Hz)	Relative spot center coordinates (mm)		Absolute spot coordinates (mm)		Set Voltage kV	Nominal Int. Energy mJ	Meas. Internal E		E-Nom. E %	T _{attenuator} %	Diode (reading)
							x	y	x	y			mJ	%			
Average values																	
St. Deviation values																	
	11	70	10	70,5	0,8	10	7,5	9,5	50,6	-46,92		80	#DIV/0!	-100,00			876
	12	70	10	72,1	3,1	10	7,5	14,5	50,6	-41,92		80		-100,00			892
	21	70	100	70,1	0,2	10	17,5	9,5	40,6	-46,92		80		-100,00			872
	22	70	100	69,7	-0,4	10	17,5	14,5	40,6	-41,92		80		-100,00			868

B.2.2 Campioni di 3 layer trattati a 40 mJ/cm² e 70 mJ/cm²

Sample	Spot name	Target ED (mJ/cm ²)	#pulses	Measured ED (mJ/cm ²)	ED-Target ED (%)	RR (Hz)	Relative spot center coordinates (mm)		waiting time (s)	Absolute spot coordinates (mm)		Set Voltage (kV)	Nominal Int. Energy (mJ)	Meas. Internal E		E-Nom. E (%)	T _{attenuator} (%)	Diode (reading)
							x	y		x	y			mJ	%			
Average values																		
St. Deviation values																		
	11	40	10	40,5	1,4	10	7,5	9,5		50,6	-46,92		80	144	80,00			576
	12	40	10	40,1	0,4	10	7,5	14,5		50,6	-41,92		80	143	78,75			572
	21	40	100	39,7	-0,6	10	17,5	9,5		40,6	-46,92		80	142	77,50			568
	22	40	100	38,9	-2,6	10	17,5	14,5		40,6	-41,92		80	140	75,00			560

Sample	Spot name	Target ED (mJ/cm ²)	#pulses	Measured ED (mJ/cm ²)	ED-Target ED (%)	RR (Hz)	Relative spot center coordinates (mm)		waiting time (s)	Absolute spot coordinates (mm)		Set Voltage (kV)	Nominal Int. Energy (mJ)	Meas. Internal E		E-Nom. E (%)	T _{attenuator} (%)	Diode (reading)
							x	y		x	y			mJ	%			
Average values																		
St. Deviation values																		
	11	70	10	71,7	2,5	10	7,5	9,5		50,6	-46,92		80		-100,00			888
	12	70	10	71,3	1,9	10	7,5	14,5		50,6	-41,92		80		-100,00			884
	21	70	100	68,9	-1,5	10	17,5	9,5		40,6	-46,92		80		-100,00			860
	22	70	100	69,7	-0,4	10	17,5	14,5		40,6	-41,92		80		-100,00			868