



Università degli Studi di Cagliari

FACOLTÀ DI SCIENZE MATEMATICHE, FISICHE E NATURALI
Corso di Laurea in Fisica

TESI DI LAUREA

**Sintesi e caratterizzazione di vetri sol-gel drogati con emettitori
nell'infrarosso**

Laureando
Filippo Loi

Relatore
Prof. Francesco Quochi

Correlatrice
Dott.ssa Cristiana Figus

Indice

1	I complessi del tipo YbClQ_4	9
1.1	struttura del cristallo	9
1.2	Proprietà fotofisiche	10
1.3	Trasferimento di energia legante-metallo	11
1.4	Proprietà ottiche “Ligand-centered”	13
1.5	Proprietà ottiche NIR di Yb^{3+}	13
1.6	Fenomeni di “Quenching”	14
2	Metodo sol-gel e dip-coating	17
2.1	Metodo sol-gel	17
2.2	Dip-coating	19
3	Tecniche sperimentali	23
3.1	Preparazione delle soluzioni	23
3.2	Tecniche di deposizione per dip-coating	24
3.3	Microscopio a forza atomica (AFM)	28
3.4	Verifica della calibrazione dello strumento	30
3.5	Misure di spessore	32
4	Risultati sperimentali	33
4.1	Studio dello spessore	33

Elenco delle figure

1.1	struttura cristallina	9
1.2	Impilamento	10
1.3	Emissione NIR	10
1.4	Diagramma di Jablonski	10
1.5	Energie associate alle transizioni NIR	12
1.6	Spettro di assorbimento di $YbClQ_4$	13
1.7	Proprietà ottiche	14
2.1	Formazione del network	18
2.2	fasi dip-coating	19
2.3	fasi di formazione del film	20
2.4	Grafico di spessore	21
3.1	preparazione soluzioni	23
3.2	Precursori sol-gel	24
3.3	Dip-coater	25
3.4	Interfaccia manual mode	26
3.5	Interfaccia project mode	26
3.6	Cantilever	28
3.7	Schema AFM	29
3.8	AFM "Solver PRO"	31
3.9	Calibrazione	31
3.10	Taglio	32
4.1	2A sbiancata	34
4.2	2A bis gialla	34
4.3	2A invecchiata	35
4.4	Soluzione acida	35
4.5	Grafico spessori	36

Introduzione

Lo scopo di questa tesi è la preparazione e la caratterizzazione di film ultrasottili di vetri sol-gel drogati con un complesso chinolinolato dell'itterbio emettitore nell'infrarosso. In particolare verrà studiato lo spessore finale dei film, preparati utilizzando soluzioni sol-gel con precursori TEOS. Per la produzione dei film in laboratorio è stata utilizzata la tecnica di deposizione per dip-coating, in quanto questa tecnica permette la creazione di film altamente omogenei. Tale tecnica consiste nella creazione di film ultrasottili immergendo un substrato nella soluzione sol-gel ed estraendolo a velocità costante. Vedremo come lo spessore finale dei film preparati dipenda dalla velocità di estrazione del substrato dalla soluzione e, in particolare per questo lavoro, dalla viscosità della soluzione utilizzata. Per mettere in evidenza queste differenze sono stati preparati quattro campioni depositi alla stessa velocità di estrazione ma ognuno formato a partire da soluzioni diverse. Lo studio dello spessore infine è stato fatto attraverso un'analisi topografica della superficie del film sotto particolari condizioni, realizzata utilizzando un microscopio a forza atomica (AFM).

La tesi si articola in 4 capitoli. Nel primo capitolo vengono elencate le proprietà e le caratteristiche del complesso chinolinolato dell'itterbio $YbClQ_4$. Nel secondo capitolo verranno introdotti e spiegati in breve il metodo sol-gel e la tecnica di deposizione per dip-coating. Il terzo capitolo sarà invece dedicato alle tecniche e procedure sperimentali utilizzate per la creazione dei film e le misure di spessore con AFM, con una breve introduzione al funzionamento del microscopio a forza atomica. Il quarto e ultimo capitolo infine descriverà nel dettaglio i risultati ottenuti in seguito alle misure di spessore, con relative conclusioni finali.

Capitolo 1

I complessi del tipo $YbClQ_4$

1.1 struttura del cristallo

Il complesso $[Yb(5,7ClQ)_2(H5,7ClQ)_2Cl]$ di tipo “tetrakis“ è stato preparato attraverso il trattamento del 5,7-dicloro-8-idrossichinolina (H5,7ClQ) con il $YbCl_3 \cdot 6H_2O$ diluito nei solventi CH_3CN/CH_3OH (in rapporto volumetrico 4:1). Lo ione Yb^{3+} è epta-coordinato a quattro leganti (**figura 1.1**) due di questi sono mono-anioni N,O-chelati gli altri due leganti si trovano in forma zwitterionica ($N^+ - HeO^-$), i quali agiscono come donatori monodentati di ossigeno. La carica dello ione metallico infine, è bilanciata da un atomo di cloro che va a completare la sfera di coordinazione dello ione Yb^{3+} .

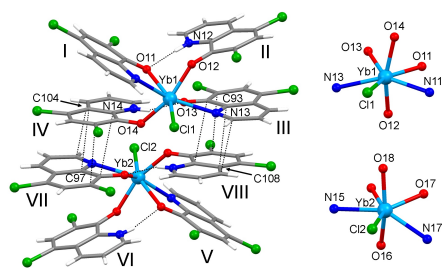
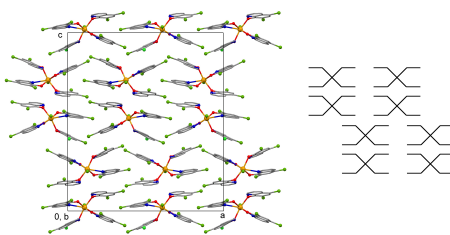


Figura 1.1: Struttura molecolare del complesso $YbClQ_4$ e sfera di coordinazione dello ione Yb^{3+}

Nella cella unitaria della struttura cristallina sono presenti due molecole indipendenti. Le due unità chinolina protonate agiscono come donatori nel legame idrogeno con la parte $N^+ - H$, che è diretta in direzione opposta agli atomi ossigeno della chinolina N,O-chelata. Le due molecole indipendenti interagiscono attraverso un parziale impilamento tra le molecole di chinolina attraverso legami di tipo π , questo parziale impilamento produce degli strati approssimativamente planari lungo la direzione ac del piano cristallino (**figura 1.2**).

Figura 1.2: Piano cristallino del complesso $YbClQ_4$

1.2 Proprietà fotofisiche

Il processo di emissione dello ione lantanide nei complessi $YbClQ_4$ avviene con un meccanismo a due fasi. Il primo *step* è l'assorbimento nel visibile e nel vicino-ultravioletto da parte del legante, il secondo *step* è il trasferimento di energia dal legante allo ione Yb^{3+} con l'emissione nel vicino infrarosso (Near-InfraRed NIR) della terra rara (**figura 1.3**).

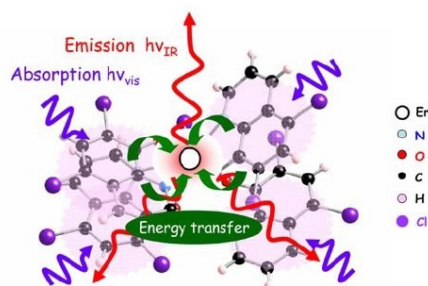
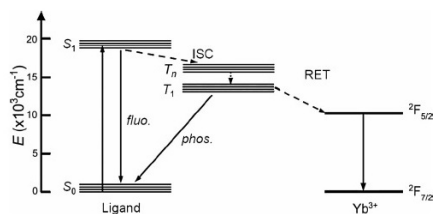


Figura 1.3: schema di assorbimento/emissione NIR della terra rara

Il processo di trasferimento dell'energia tra i livelli energetici del lantanide (**figura 1.4**) può essere descritto nel modo seguente: Dopo un'eccitazione nel visibile e nel vicino-UV, lo stato di singoletto eccitato S_1 del legante può decadere nello stato fondamentale S_0 o in stati di tripletto T_n attraverso un meccanismo di rilassamento inter-sistema (InterSystem Crossing ISC).

Figura 1.4: Diagramma di Jablonski per lo ione Yb^{3+}

Nel 8-chinolinolo esiste uno stato neutro di tripletto $T_n \ ^3(n-\pi^*)$ con energia intermedia tra quella del primo stato eccitato di singoletto $S_1 \ ^1(\pi-\pi^*)$ e quella del più basso stato di tripletto $T_1 \ ^3(\pi-\pi^*)$. Lo stato T_1 può successivamente popolare i livelli energetici degeneri dello ione Yb^{3+} . Questo processo avviene attraverso il trasferimento risonante di energia (Resonant Energy Transfer RET), che può avvenire, a seconda della variazione del momento angolare totale ΔJ del lantanide, attraverso meccanismi alla Dexter ($\Delta J = \pm 1$) o alla Förster ($\Delta J = 0, \pm 2$). Successivamente il decadimento radiativo $(^{2S+1})\Gamma_{J'} \rightarrow (^{2S+1})\Gamma_J$ determina l'emissione del lantanide nel NIR. Per determinare la resa quantica luminescente totale (o assoluta) Φ_{tot} dell'emissione sensibilizzata di un complesso del lantanide si applica la formula seguente:

$$\Phi_{tot} = \eta_{sens} \Phi_{Ln} = \eta_{sens} \tau_{obs} / \tau_{rad} \quad (1.1)$$

dove η_{sens} è il parametro di efficienza di sensibilizzazione, che rappresenta l'efficienza del processo di trasferimento dell'energia legante-metallo composto a sua volta da due termini interni:

- η_{ISC} che è l'efficienza del processo di rilassamento inter-sistema
- η_{ET} che è l'efficienza del trasferimento legante metallo $^3(\pi-\pi^* - Ln)$

Il parametro Φ_{Ln} invece è la resa quantica intrinseca dovuta all'eccitazione diretta del lantanide. La resa quantica intrinseca Φ_{Ln} è fortemente limitata da vari processi di decadimento non radiativi e dipende dal rapporto tra la costante di decadimento nei processi radiativi ($\kappa_{rad} = 1/\tau_{rad}$) e quella di disattivazione dello stato eccitato ($\kappa_{obs} = 1/\tau_{obs}$). Il parametro τ_{obs} corrisponde al tempo di decadimento radiativo del lantanide, mentre τ_{rad} è il tempo radiativo "naturale" dello ione lantanide in assenza di disattivazione non radiativa. Al momento dell'eccitazione del legante nella regione spettrale del vicino-ultravioletto, il complesso $YbClQ_4$ mostra una doppia luminescenza sia nel visibile (ligand-centered emission) e nel vicino infrarosso (metal-centered emission).

1.3 Trasferimento di energia legante-metallo

Il processo di trasferimento di energia legante-metallo come detto sopra avviene in diversi passaggi. Tale processo parte dalle transizioni interne del legante, per il quale la presenza dello ione Yb^{3+} produce un effetto di atomo pesante che aumenta l'accoppiamento spin-orbita, producendo a volte un mescolamento tra gli stati di singoletto e tripletto del legante (ISC) e con un conseguente aumento dell'efficienza η_{ISC} . Misure di fotoluminescenza risolte in tempo hanno mostrato che i tempi di decadimento dello stato di singoletto del legante sono di $\sim 10 - 20ps$ (fluorescenza). I tempi di attivazione dello stato di tripletto, inoltre, sono più lunghi di quelli di decadimento di singoletto, facendoci pensare quindi che il processo di eccitazione interno al legante abbia due fasi:

- eccitazione di uno stato $T_{(n)}$ intermedio attraverso ISC di $S_1 \rightarrow T_{(n)}$
- conversione di $T_{(n)} \rightarrow T_1$

come si può vedere nei diagrammi di Jablonski mostrato in **(figura 1.4)**. Infine si conclude con il trasferimento di energia risonante dallo stato di tripletto

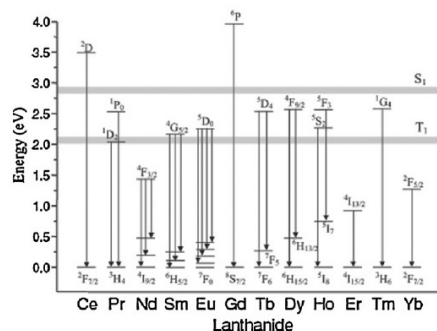


Figura 1.5: Energie associate alle transizioni NIR dei lantanidi confrontate con le energie di singoletto e tripletto del legante chinolinolo S_1 e T_1

del legante allo ione Yb^{3+} (RET) che dipende però dalla distanza reciproca e dalla sovrapposizione dei livelli energetici. Per avere una sensibilizzazione efficiente dello ione Yb^{3+} gli stati di tripletto del legante devono trovarsi vicini o leggermente al di sopra dei livelli dello ione metallico che determinano l'emissione.

I leganti chinolinoli hanno energie di tripletto che si accoppiano bene con i livelli 4f degli ioni Yb^{3+} (**figura 1.5**). Altri canali di decadimento dello stato di tripletto del legante, sono molto più lenti del trasferimento di energia al metallo, e quindi possono influenzare solo marginalmente l'efficienza di sensibilizzazione nei chinolinolati dei lantanidi. L'introduzione di sostituenti alogeni nei leganti permette inoltre di accordare finemente i livelli energetici di tripletto per ottenere una sovrapposizione energetica ottimale con le transizioni dello ione lantanide e di conseguenza aumentare le efficienze quantiche di emissione.

L'efficienza di sensibilizzazione η_{sens} viene di solito calcolata a partire dall'equazione 1.1. Il valore dell'efficienza quantica intrinseca invece dipende dal rapporto tra il tempo di vita osservato e il tempo di vita radiativo τ_{rad} , e può essere determinato sperimentalmente partendo dalla sezione d'urto di assorbimento σ_{Ln} attraverso l'equazione di Strickler-Berg:

$$\kappa_{rad} = \tau_{rad}^{-1} = 8\pi n^2 c \frac{1}{\langle \lambda^3 \rangle} \frac{2J+1}{2J'+1} \int \frac{\sigma_{Yb}(\lambda)}{\lambda} d\lambda \quad (1.2)$$

dove n è l'indice di rifrazione del mezzo, c la velocità della luce nel vuoto, λ la lunghezza d'onda della radiazione emessa e J e J' si riferiscono allo stato fondamentale e a quello eccitato, rispettivamente. Il tempo di vita radiativo dipende quindi dall'indice di rifrazione del mezzo circostante, per cui i suoi valori possono variare in maniera notevole. Per i complessi del tipo $YbClQ_4$ il valore stimato di τ_{rad} è di circa $90 \mu s$, mentre i valori di η_{sens} variano in un range da pochi percento sino ad 80%.

1.4 Proprietà ottiche “Ligand-centered”

Nei complessi chinolinolati di Itterbio le transizioni intermolecolari di tipo π tra i leganti H5,7ClQ, determinano le proprietà ottiche del complesso. I livelli energetici del legante sono modificati dalle interazioni intermolecolari e dalle interazioni con il solvente, quindi gli spettri di emissione e di assorbimento del legante sono diversi a seconda del fatto che il complesso si trovi in soluzione, in forma cristallina o incorporato in una matrice di silice realizzata con tecnica sol-gel.

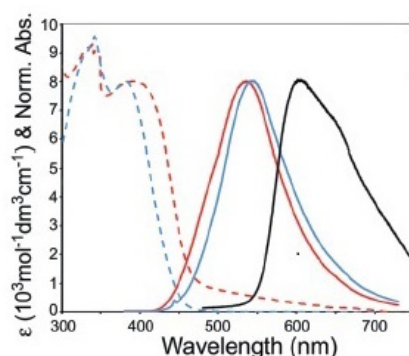


Figura 1.6: Spettri di assorbimento nel UV-visibile di $YbClQ_4$ in soluzione di MeCN-EtOH (linea blu tratteggiata) e in vetro sol-gel drogato (linea rossa tratteggiata) e spettri normalizzati PL nel visibile di $YbClQ_4$ in soluzione di MeCN-EtOH (linea blu continua), in vetro sol-gel drogato (linea rossa continua) e in fase cristallina (linea nera continua)

Nel caso del $YbClQ_4$ (**figura 1.6**) lo spettro di assorbimento di una soluzione in MeCN-EtOH (linea blu tratteggiata) mostra due bande principali nella regione che va da 300-500 nm. La banda più intensa, centrata a 340 nm, dipende dai leganti chinolinoli mentre la banda centrata a 394 nm dipende dalle transizioni intra-legante di tipo ${}^1(\pi - \pi)^*$. Nel caso in cui il complesso si trovi in forma cristallina lo spettro di emissione subisce un significativo red-shift a lunghezze d'onda di circa $\lambda_{max} \sim 603nm$, spiegabile considerando l'impilamento di tipo π tra le molecole della chinolina. Lo spettro di assorbimento di un vetro sol-gel (TMOS-GLYMO) drogato con $YbClQ_4$ (linea rossa tratteggiata) mostra le stesse bande del complesso in soluzione, che vengono attribuite alle stesse transizioni del legante.

1.5 Proprietà ottiche NIR di Yb^{3+}

L'emissione nei complessi dei lantanidi nel vicino infrarosso (**figura 1.7**) è dovuta alle transizioni intrashell tra gli orbitali 4f. Nel Yb^{3+} la transizione interessata è quella ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ centrata attorno a 980 nm. Le bande di emissione corrispondenti appaiono moderatamente allargate e risolte in multipletti Stark a causa della parziale rimozione della degenerazione dei livelli 4f in $2J+1$ termini per effetto del campo cristallino, che rende parzialmente permesse le transizioni f-f. I profili spettrali di fotoluminescenza, ottenuti per eccitazione nella banda

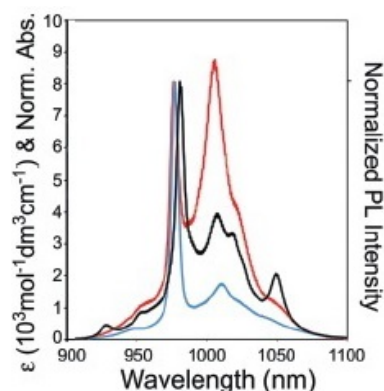


Figura 1.7: Spettri normalizzati nel vicino infrarosso di $YbClQ_4$ in soluzione di MeCN-EtOH (linea blu continua), in vetro sol-gel drogato (linea rossa continua) e in fase cristallina (linea nera continua)

meno energetica del legante Q, mostrano poche differenze tra i casi in cui il complesso si trovi in soluzione, in forma cristallina o come drogante di un vetro sol-gel. Per il complesso $YbClQ_4$ si può vedere in figura (**figura 1.7**) l'intensità relativa del picco a circa 1000 nm rispetto alla transizione ${}^2F_{5/2}(0') \rightarrow {}^2F_{7/2}(0)$ sia maggiore nel vetro sol-gel piuttosto che nella soluzione e nel cristallo.

1.6 Fenomeni di “Quenching”

L'efficienza quantica intrinseca del lantanide Φ_{Ln} , può essere limitata da diversi meccanismi di disattivazione non radiativa degli stati eccitati 4f dello ione Yb^{3+} chiamati fenomeni di quenching. Questi fenomeni possono portare all'osservazione dei tempi di vita della fluorescenza τ_{obs} minori del tempo di vita radiativo del lantanide τ_{rad} . Se si considerano complessi del tipo $YbClQ_4$ il fenomeno principale di quenching dipende dal trasferimento di energia risonante alla Föster (FRET) tra lo ione Yb^{3+} emettitore e i gruppi vibrazionali C-H e O-H vicini al metallo; il processo può essere così spiegato:

- il donatore eccitato Yb^{3+} si comporta come un dipolo oscillante.
- le molecole dei gruppi C-H e O-H entrano in interazione con il campo oscillante.
- il trasferimento di energia non avviene attraverso l'emissione/assorbimento di un fotone ma attraverso un'interazione dipolo-dipolo a cortissimo raggio.

Questo tipo di interazione dipende dalla distanza r ($\propto r^{-6}$) e dall'orientazione tra i momenti di dipolo del donatore e dell'accettore, nonché dalla sovrapposizione tra lo spettro di emissione del donatore e lo spettro di assorbimento dell'accettore (condizione di risonanza). La probabilità di transizione risonante è inversamente proporzionale al numero quantico vibrazionale ν (teoria di

Frank-Condon) e decresce in maniera sensibile per le armoniche superiori delle vibrazioni del gruppo C-H e O-H. Per calcolare la resa del quenching Φ_{FRET} dello ione Yb^{3+} si utilizzano le seguenti equazioni:

$$\Phi_{\text{FRET}} = 1 - \frac{\kappa_{\text{rad}}}{\kappa_{\text{FRET}}} \quad (1.3)$$

$$\kappa_{\text{FRET}} = \kappa_{\text{rad}} \sum_j \left(\frac{R_{0j}}{r_j} \right)^6 \quad (1.4)$$

$$R_{0j}^6 = \frac{9\kappa_i^2}{128\pi^2 n^2} \int F_{ln}(\lambda) \sigma_\nu(\lambda) \lambda^4 d\lambda \quad (1.5)$$

dove l'indice j si riferisce ad ogni gruppo accettore e R_{0j} è la distanza di Förster, che è proporzionale all'integrale di sovrapposizione tra lo spettro di emissione del lantanide normalizzato F_{ln} e la sezione d'urto vibrazionale dell'accettore $\sigma_\nu(\lambda)$, κ^2 è il fattore geometrico che dipende dall'orientazione relativa tra i dipoli che tipicamente assume un valore pari a $\kappa^2 = 2/3$ e κ_{FRET} è la costante di trasferimento donore-accettore.

Capitolo 2

Metodo sol-gel e dip-coating

2.1 Metodo sol-gel

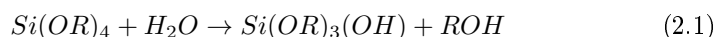
Il processo sol-gel è una tecnica utilizzata per l'ottenimento di materiali vetrosi e ceramici di alta qualità partendo da soluzioni colloidali a bassa temperatura.

La preparazione dei materiali utilizzando questa tecnica avviene essenzialmente in tre passaggi:

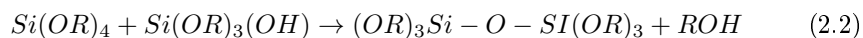
1. Preparazione di soluzioni di precursori adatti
2. Trasformazione del sol e formazione del gel
3. Trattamento termico del gel per ottenere il materiale desiderato.

Nel primo passaggio si prepara una soluzione di monomeri metallorganici o inorganici chiamati precursori che attraverso processi di idrolisi e condensazione formano una soluzione colloidale detta "sol". Nel secondo passaggio, in seguito ad ulteriori reazioni di idrolisi e condensazione, si ha la formazione di un sistema bifasico detto "gel" dove una fase liquida coesiste con una serie di reticoli formati dalla polimerizzazione dei precursori. Infine nel terzo ed ultimo passaggio, avviene la rimozione della fase liquida rimanente (solvente) tramite processi di essiccamento e solidificazione, durante questa fase si ha un'ulteriore polimerizzazione dei precursori la quale conferisce al vetro ulteriori proprietà meccaniche. Ci è utile sottolineare come la velocità di evaporazione del solvente abbia un ruolo fondamentale nella distribuzione delle porosità nel materiale. La struttura finale del materiale che si intende realizzare dipende strettamente dalla natura dei precursori e dei solventi utilizzati. In questo caso specifico i reagenti di partenza sono degli ossidi organici di silicio del tipo del tipo $Si(OR)_4$, dove R indica il generico gruppo organico e durante il processo di gelificazione la soluzione dell'alcoossido metallico è soggetta a reazioni di:

Idrolisi:



Condensazione:



Questi processi avvengono contemporaneamente e la loro velocità relativa può essere determinante per la qualità del prodotto finale. Il proseguire di queste reazioni aumenta il numero di legami [Si-O-Si] (**figura 2.1**) e avviene quindi una diminuzione della flessibilità del reticolo e di conseguenza un aumento della viscosità. Il numero dei legami [Si-O-Si] aumenta anche dopo la gelificazione (invecchiamento del gel) causando la contrazione del gel e l'espulsione del solvente dai pori (sineresi) rendendo il gel più rigido.

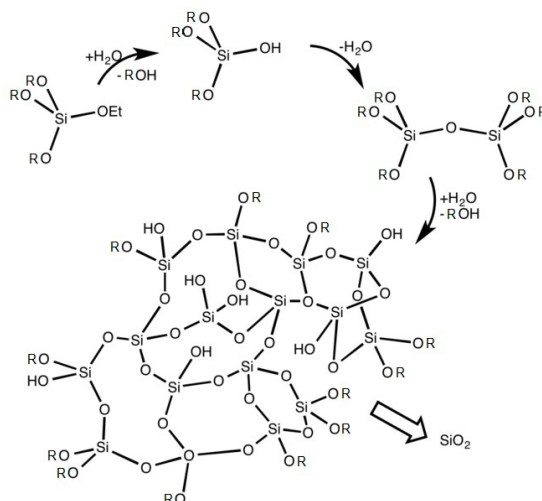


Figura 2.1: Rappresentazione schematica delle reazioni che portano alla creazione dei legami [Si-O-Si] nel processo sol-gel

Il trattamento termico finale del gel è necessario per ottenerne la compattezza grazie alla eliminazione del solvente residuo e per indurre l'eventuale cristallizzazione del prodotto. La fase di essiccamento del gel è lo stadio in cui più probabilmente tendono a formarsi delle cricche, perchè l'essiccamento dei pori di dimensioni maggiori avviene più rapidamente di quello dei pori più piccoli, a causa della maggiore tensione di vapore del liquido presente in essi. Quindi mentre i pori più piccoli sono ancora riempiti di liquido e quindi soggetti a tensioni superficiali, i pori più grandi sono già asciutti e non più soggetti a tali tensioni. I pori più grandi si comportano quindi come difetti microscopici che si trasformano in rotture macroscopiche quando le tensioni esercitate dai pori più piccoli sono sufficientemente grandi da causare la rottura delle pareti che separano i pori piccoli da quelli grandi. La formazione di cricche può essere limitata attraverso un processo di essiccamento molto lento e, per la produzione di film contenendone il più possibile lo spessore.

2.2 Dip-coating

Le tecniche di deposizione per la formazione di film ultrasottili più utilizzate con il metodo sol-gel sono:

1. Metodo a spruzzo (spray)
2. Per immersione (dipping)
3. Per rotazione (spinning).

La tecnica che introdurremo in questo paragrafo è quella per immersione, denominata dip-coating. Il dip-coating è una delle tecniche di ricoprimento più semplici: il substrato viene immerso nella soluzione, estratto a velocità costante ed infine fatto asciugare (**figura 2.2**).

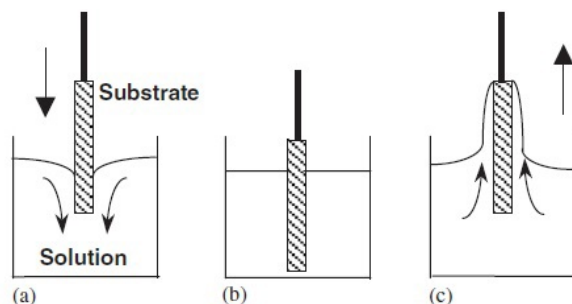


Figura 2.2: Fasi di dip-coating: (a) immersione, (b) adesione al substrato dalla soluzione colloidale, (c) estrazione del substrato

Il processo che porta alla formazione di film ultrasottili preparati partendo da soluzioni sol-gel dipende dalle proprietà della soluzione e dai fenomeni fisici che si verificano al menisco tra la soluzione e il substrato. Una stima dello spessore dei film, così preparati, in funzione della velocità di estrazione e della concentrazione della soluzione può essere fatta attraverso diversi modelli matematici. Un primo modello che prenderemo in considerazione è quello di Landau-Levich, secondo il quale lo spessore di un fluido non evaporante Newtoniano nella superficie del substrato è determinato dall'equilibrio tra la forza di adesione del fluido al substrato e le forze di trascinamento viscoso indotte dalla gravità. L'equilibrio tra queste forze gioca un ruolo fondamentale nello spessore del film, e questo equilibrio dipende dalla densità della soluzione, dalla tensione superficiale e dalla viscosità del fluido. Inoltre lo spessore finale sarà proporzionale alla velocità di estrazione del substrato dalla soluzione secondo la legge di potenza $h_0 \propto u^{2/3}$. La maggior parte delle soluzioni utilizzate però non si comportano come fluidi Newtoniani, specialmente le soluzioni sol-gel nelle quali il solvente evapora e simultaneamente induce delle modifiche alla viscosità e alla densità, modificando di conseguenza anche la tensione superficiale tra il menisco della soluzione e il substrato. Queste variazioni in genere comportano una serie di differenze nel processo di polimerizzazione del sol-gel, perché la rapida evaporazione a cui è soggetto il film appena depositato può far sì che le reazioni di

idrolisi e condensazione si sovrappongano con la fase di essiccazione, modificando in questo modo lo spessore e la microstruttura del film. Il modello che tiene conto della natura non-Newtoniana della soluzione è quello di Scherrer-Brinker, che permette la predizione dello spessore di un film depositato in funzione della velocità di estrazione e della concentrazione della soluzione. Sulla base di questi due modelli, è possibile quindi elaborare una tecnica di deposizione in modo da poter controllare lo spessore del film depositato agendo su parametri quali concentrazione della soluzione e velocità di estrazione del substrato dalla soluzione stessa.

I solventi utilizzati nelle soluzioni sono prevalentemente solventi organici, come ad esempio l'etanolo, perché hanno due importanti proprietà che permettono di ottenere film altamente omogenei, in particolar modo hanno una bassa tensione superficiale aumentando la capacità della soluzione di bagnare il substrato e sono altamente volatili, favorendo così una veloce evaporazione. Analizzando lo spessore del film in funzione delle velocità di estrazione è possibile distinguere tre regimi differenti (figura 2.3):

- regime di capillarità per velocità di estrazione minori di 3 mm/s
- regime di trascinamento per velocità superiori a 60 mm/s
- regime di capillarità/trascinamento per velocità di estrazione intermedie.

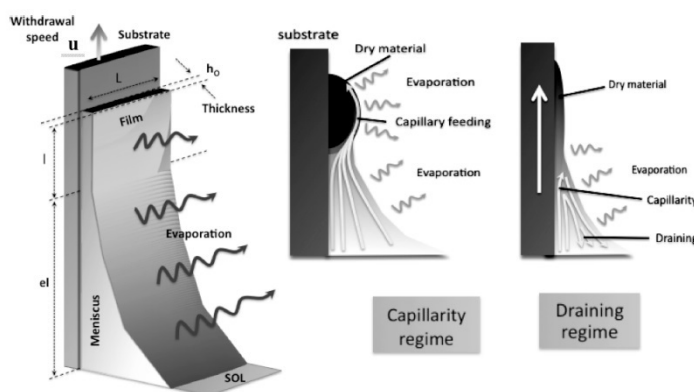


Figura 2.3: Fasi di formazione del film con deposizione per dip-coating; regimi di basse velocità (capillarità) e alte velocità (trascinamento)

Nel regime di capillarità (basse velocità), l'evaporazione del solvente è più veloce del moto della linea di essiccazione (cioè la frontiera delle tre fasi, vapore-liquido-solido). Ciò comporta una continua alimentazione della parte superiore del menisco da parte della soluzione per effetto della capillarità della soluzione. Supponendo che il rate di evaporazione si mantenga costante e applicando la legge di conservazione della massa si ricava che lo spessore h_0 del film può essere espresso come:

$$h_0 = \kappa_i \frac{E}{L} \frac{1}{u} \quad (2.4)$$

Con u velocità di estrazione del substrato dalla soluzione, κ_i costante legata al peso molare, alla concentrazione ed alla densità della soluzione, E indica il rate della quantità di soluzione evaporante ed L indica la larghezza del film.

Nel regime di trascinamento (alte velocità), l'evaporazione del solvente è più lenta del moto della linea di essiccazione, e la formazione del film può essere descritta a partire dal modello di Landau-Levich. Tenendo conto dell'evaporazione attraverso il parametro κ_i e raccogliendo le costanti fisico-chimiche quali viscosità, tensione superficiale, densità e accelerazione di gravità, nella costante D avremo:

$$h_0 = \kappa_i D u^{\frac{2}{3}} \quad (2.5)$$

Analizzando lo spessore dei film di vetri sol-gel in funzione della velocità di estrazione, è possibile, infine, esprimere lo spessore finale di un film sol-gel in un range di velocità intermedie evidenziando una sovrapposizione dei contributi dovuti al regime di capillarità e il regime di trascinamento. Ciò significa che i due regimi non si influenzano significativamente quando si sovrappongono.

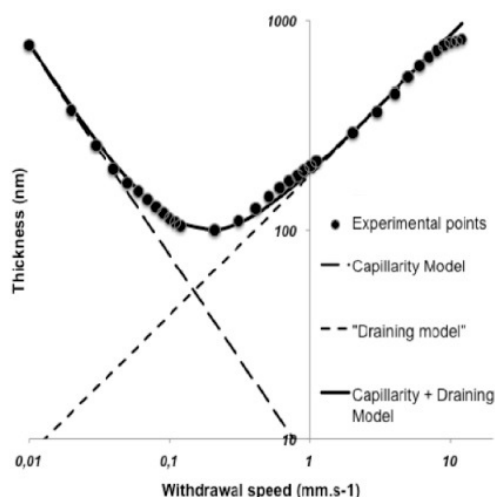


Figura 2.4: Grafico in scala logaritmica dello spessore di un film sol-gel in funzione della velocità di estrazione e confronto dei regimi di capillarità e trascinamento (linea tratteggiata) rispetto al regime intermedio (linea continua)

In figura 2.4 è mostrato un esempio di curva sperimentale dello spessore di un film sol-gel per una soluzione TEOS-MTEOS in $HCl - H_2O - EtOH$ in funzione della velocità di estrazione del substrato.

In regime intermedio, dove coesistono i regimi di capillarità e di trascinamento lo spessore del film può essere calcolato sommando le equazioni 2.4 e 2.5 ottenendo così:

$$h_0 = \kappa_i \left(\frac{E}{Lu} + Du \right)^{\frac{2}{3}} \quad (2.6)$$

Lo spessore del film ha il suo minimo h_{\min} per valori di velocità u_c denominata velocità critica. La velocità critica si calcola imponendo la condizione di minimo nell'equazione 2.6:

$$\frac{dh_0}{du} \quad \Rightarrow \quad u_c = \left(\frac{2DL}{3E} \right)^{-\frac{2}{5}} \quad (2.7)$$

Considerando la soluzione utilizzata per la curva riportata in figura 2.4 il valore di u_c calcolato con l'equazione 2.7 è $u_c = 11,16$ mm/min, in ottimo accordo con i valori trovati sperimentalmente che si attestano tra $9 < u_{c(\text{exp})} < 12$ mm/min.

Capitolo 3

Tecniche sperimentali

3.1 Preparazione delle soluzioni

Le soluzioni che sono state utilizzate per la realizzazione dei film sono state sintetizzate dalla Dott.ssa Flavia Artizzu presso il Dipartimento di Scienze Chimiche e Geologiche dell'Università di Cagliari.

Il complesso $[Yb(5,7ClQ)_2(H5,7ClQ)_2Cl]$ è stato preparato trattando il 5,7-dicloro-8-idrossichinolina (H5,7ClQ) con il $YbCl_3 \cdot 6H_2O$ diluito nei solventi CH_3CN/CH_3OH (in rapporto volumetrico 4:1) sintetizzato in solvente organico invece che, come di solito si usa per i complessi chinolinolati, in H_2O . La miscela è stata lasciata sotto agitazione per circa un giorno alla temperatura di 50/60 °C, e fatta evaporare sino alla saturazione con un evaporatore rotante sotto vuoto (**figura 3.1**). Sono state poi preparate due miscele dei precursori del vetro sol-gel. La prima preparata mescolando in una beuta etanolo puro (EtOH), tetra-metil-ortosilicato (TMOS), glicidossi-propil-trimetossi-silano (GLYMO) e acqua (H_2O) secondo rapporti volumetrici di 2:2:2:1 e lasciata sotto agitazione per un giorno a temperatura ambiente. La seconda miscela è stata preparata mediante lo stesso procedimento etanolo puro, tetra-etil-ortosilicato (TEOS) e acqua secondo rapporti volumetrici di 25:16:7,5 (**figura 3.2**).

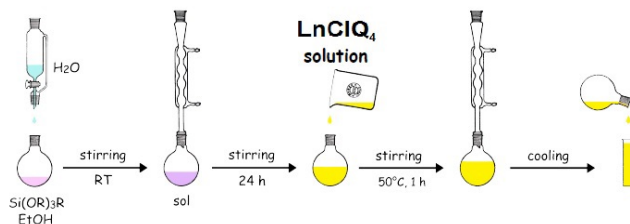


Figura 3.1: Procedura di preparazione delle soluzioni sol-gel

Le miscele dei precursori preparate, sono poi state drogate aggiungendo delle soluzioni $1 \cdot 10^{-3} M$ in $MeCN - EtOH$ (o etanolo puro) del complesso $YbClQ_4$ tenute sotto agitazione alla temperatura di 50 °C per un mescolamento ottimale.

Le soluzioni preparate come sopra descritto sono state utilizzate per la preparazione di film ultrasottili e riportate in dettaglio nella **tabella 3.1**.

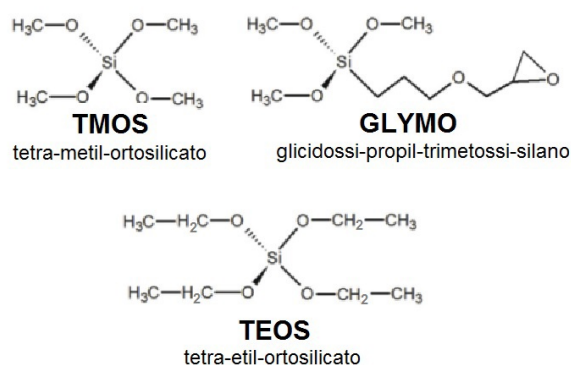


Figura 3.2: Precursori Sol-Gel TMOS, GLYMO, TEOS

Tabella 3.1: composizione delle soluzioni

Nome	Complesso e precursori	Diluente
A	YbClQ_4 $1 \cdot 10^{-3} M$ in MeCN – EtOH (10 mL) + TMOS / GLYMO / EtOH / H_2O (15 mL)	EtOH puro
2A	YbClQ_4 $1 \cdot 10^{-4} M$ in MeCN – EtOH (10 mL) + TEOS / EtOH / H_2O (15 mL)	EtOH puro
3A	YbClQ_4 $1 \cdot 10^{-3} M$ in MeCN – EtOH (14,33mL) + TEOS / EtOH / H_2O (12,125mL)	YbClQ_4 $1 \cdot 10^{-3} M$ in EtOH

3.2 Tecniche di deposizione per dip-coating

Per questo lavoro è stato utilizzato un dip-coater “ND-R Rotatory Coater“ della Nadatech Innovations (**figura 3.3**) che consente di avere un controllo tramite software del movimento del braccio meccanico nel quale viene fissato il substrato che verrà immerso nella soluzione sol-gel.

Il controllo dello strumento è affidato a due tipi di interfacce grafiche, una per il controllo manuale diretto dello strumento (Manual mode) (**figura 3.4**), l'altra invece (Project mode) (**figura 3.5**) permette l'inserimento in memoria di parametri quali:

- Angolo: posizione in gradi sull'asse orizzontale, corrispondente alla posizione sulla base del dip-coater.
- Velocità di rotazione: velocità di rotazione del braccio meccanico lungo l'asse orizzontale, compresa tra $80^\circ/\text{s}$ e $1^\circ/\text{s}$.
- Numero delle immersioni: numero di volte per il quale si ripete il processo di immersione.

- Posizione superiore: posizione del braccio meccanico corrispondente al substrato fuori dalla soluzione, varia tra 90 e 0 mm con una precisione pari al decimo di mm.
- Posizione inferiore: posizione del braccio meccanico corrispondente al substrato immerso nella soluzione, varia tra 90 e 0 mm con una precisione pari al decimo di mm.
- Velocità di immersione: può assumere valori compresi tra 2400 e 0,6 mm/min.
- Velocità di estrazione: può assumere valori compresi tra 2400 e 0,6 mm/min
- Tempo di attesa superiore: tempo di attesa dopo la l'estrazione del substrato dalla soluzione, misurato in secondi.
- Tempo di attesa inferiore: tempo attesa dopo l'immersione del substrato nella soluzione, espresso in secondi.

Il substrato utilizzato per la deposizione del film è un vetrino da microscopio "Thermo scientific" della Menzel-Gläser di spessore 1.0 mm e dimensioni 76 x 26 mm di composizione chimica approssimativa riportata nella **tabella 3.2**. Prima della deposizione del film i vetrini sono stati puliti sotto cappa aspirante con acqua saponata, acqua distillata, acetone e isopropanolo in quest'ordine e successivamente asciugati con un getto di aria secca in modo da rimuovere eventuali impurità presenti.

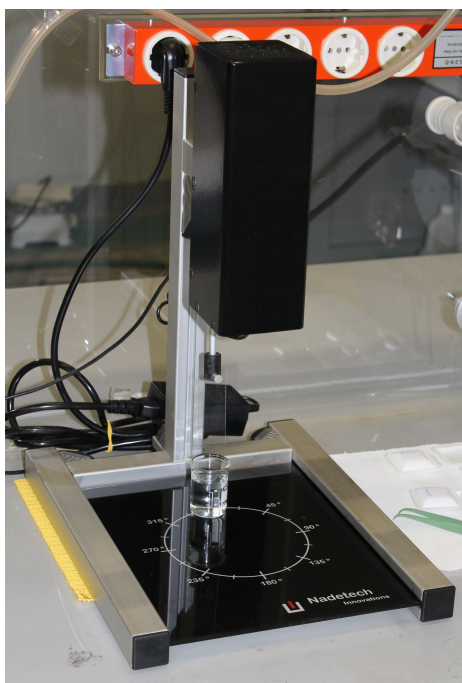


Figura 3.3: Dip-coater "ND-R Rotatory Coater"

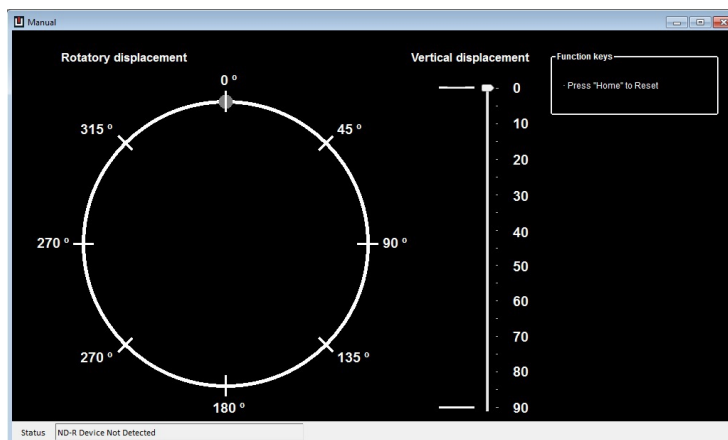


Figura 3.4: Interfaccia della modalità “Manual”

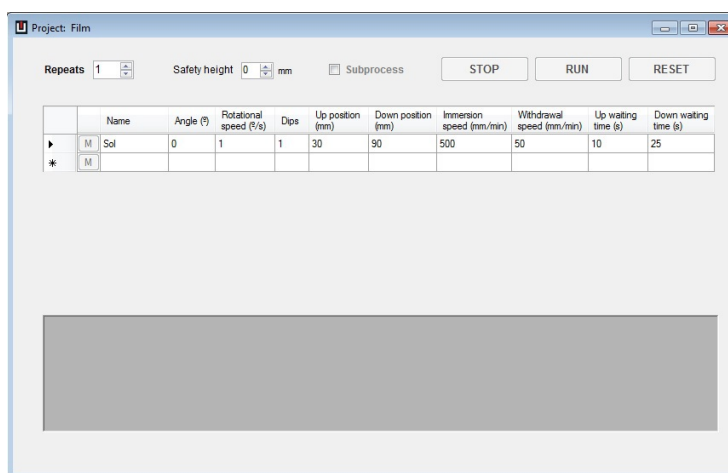


Figura 3.5: Interfaccia della modalità “Project”

Tabella 3.2: composizione chimica dei vetri

Silicon Dioxide	SiO_2	72.2%
Sodium Oxide	Na_2O	14.30%
Potassium Oxide	K_2O	1.20%
Calcium Oxide	CaO	6.40%
Aluminium Oxide	Al_2O_3	1.20%
ferric Oxide	Fe_2O_3	0.03%
Sulfur Trioxide	SO_3	0.30%

Sono stati quindi preparati 4 campioni utilizzando la soluzione 2A riportata in tabella 3.1:

- Soluzione 2A “Sbiancata” diluita con etanolo puro (da qui il colore bianco), con velocità di estrazione 500 mm/min.
- soluzione 2A “Gialla” diluita con etanolo e acetonitrile (che le conferisce un colore giallastro), con velocità di estrazione di 500 mm/min.
- soluzione 2A “invecchiata” dalla ricetta identica alla precedente ma sottoposta ad un periodo di invecchiamento superiore alle 7 settimane, con velocità di estrazione di 500 mm/min.
- Soluzione “acida” senza il complesso mantenuta in ambiente acido, con velocità di estrazione di 500 mm/min.

tutti i film sono stati incisi poi con la lama di un bisturi umettata con isopropanolo. I film così depositi sono stati riposare sino a completa essiccazione per 48 in modo da ottenere uno strato sottile ed omogeneo.

3.3 Microscopio a forza atomica (AFM)

Il microscopio a forza atomica è stato inventato nel 1986 da Gerd Binnig, Calvin Quate e Christoph Gerber, sulla base della microscopia a sonda (SPM) in particolare sui principi di funzionamento del microscopio ad effetto tunnel (Scanning Tunnelling Microscopy STM), per misure di superficie su scala atomica. Il principio base dell'AFM è di misurare le forze di interazione tra la sonda a forma di punta (cantilever), tipicamente in Silicio, e la superficie del campione da analizzare. Il cantilever (**figura 3.6**) non è altro che una sorta di “leva elastica” che termina con una punta la quale funge da “sonda” per le misure sul campione.

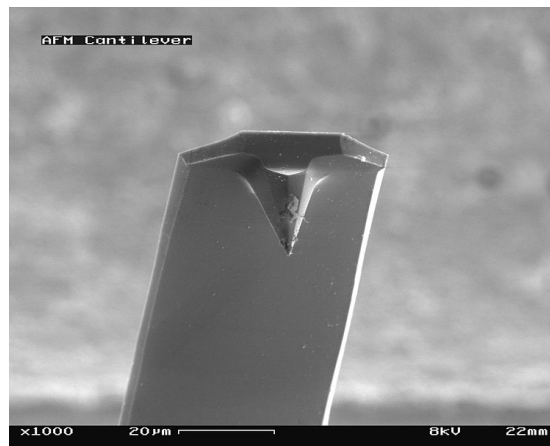


Figura 3.6: Ingrandimento di un tipico cantilever utilizzato per misure con AFM

Tra la punta e la superficie del campione si innescano delle forze di interazione atomica comprese tra i 10^{-11} e i 10^{-6} N e in risposta a queste interazioni il cantilever si deflette. Le immagini della superficie del campione vengono acquisite e digitalizzate per mezzo di un software, e rappresentano la variazione della deflessione del cantilever lungo l'asse z in funzione degli spostamenti laterali x - y della punta. In sostanza lo strumento si comporta come un dinamometro che misura la legge di Hooke dovuta ad una “molla” la cui costante elastica è tra i 10^{-3} e i 100 N/m generando spostamenti lungo l'asse z dovute alle deflessioni del cantilever comprese tra il micron e circa 10^{-1} Å. Si distinguono due tipi principali di scansione dello strumento: Contact mode e non-contact mode. Quando il microscopio opera in non-contact mode le separazioni tipiche tra punta e campione sono tra i 10 e i 100 nm e possono essere percepite forze del tipo di van der Waals, elettrostatiche magnetiche o forze capillari, sono queste che ci danno le informazioni sulla topografia della superficie. In condizioni di separazione punta-campione inferiori ad 1 Å si può parlare di regime di lavoro in contact mode dove entrano in gioco le forze di repulsione che rendono una topografia della superficie del campione in alta risoluzione.

L'interazione punta-campione può avvenire in modalità statica (static mode) o in modalità dinamica (dynamic mode). In regime di static mode il cantilever si deflette in risposta alla forza F che agisce sulla punta sino a che non si stabilisce un equilibrio statico. La deflessione lungo z_t è derivata dalla legge di Hooke, ed

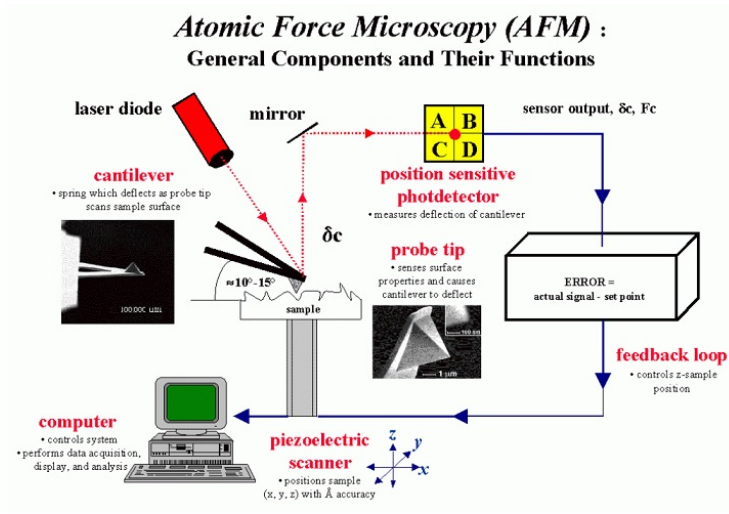


Figura 3.7: Schema di funzionamento di un microscopio a forza atomica

è proporzionale alla forza $F = c_B z_t$ dove c_B costituisce la costante elastica del cantilever ed è dato dalla equazione:

$$c_B = \frac{3EI}{l^3} \quad \text{con} \quad I = \frac{bd^3}{12} \quad (3.1)$$

dove I è il momento di inerzia di una barretta rettangolare di lunghezza l , larghezza b e spessore d , mentre E è il modulo di Young che per un cantilever al silicio rettangolare di dimensioni $1 \times 10 \times 100 \mu m^3$ è del valore di $E = 1.69 \cdot 10^{11} N/m^2$ con $c_B = 0.42 N/m$. In regime di static mode l'interazione tipica punta-campione è tra 10^{-10} e 10^{-6} N.

In regime dynamic mode il cantilever oscilla vicino alla sua frequenza di risonanza. Una forza $F(z)$ dipendente dalla distanza modifica la curva di risonanza. L'equazione del moto per una barretta rettangolare è data da:

$$F(x, z) = \frac{\partial \Psi^4}{\partial x^4} + \mu/EI \frac{\partial \Psi^2}{\partial x^2} \quad (3.2)$$

dove $\mu = m/l$ è la densità di massa.

Separando le variabili $\Psi = Y(x)T(t)$ la parte dipendente dal tempo dell'equazione differenziale è descritta da un'equazione armonica del tipo

$$T + \omega^2 T = 0$$

dove la frequenza n-sima è data dalla formula:

$$f_n = \frac{(\kappa_n l)^2}{2\pi l^2} \sqrt{\frac{EI}{\mu}} = \frac{(\kappa_n l)^2}{2\sqrt{3}\pi} \sqrt{\frac{c_B}{m}} \quad (3.3)$$

dove $f_n = 2\pi\omega_n$ e κ_n dipendono dalla parte spazio-dipendente e quindi anche dalla forza che agisce sulla punta. Per un cantilever al silicio dalle dimensioni sopra citate il primo modo vibrazionale è alla frequenza di 183 kHz.

In prima approssimazione solo il gradiente di forza $F' = \partial F/\partial z$ influenza la frequenza di risonanza ed è più opportuno definire una costante elastica effettiva

$$c_{eff} = c_B - F'$$

Una forza repulsiva ($F' < 0$) stabilizza il cantilever ed aumenta la frequenza di risonanza, viceversa una forza attrattiva destabilizza il cantilever ed abbassa la frequenza di risonanza.

$$f_1 \approx 0.32 \sqrt{\frac{c_{eff}}{m}} = 0.32 \sqrt{\frac{c_b - F'}{m}}$$

In dynamic mode vengono misurati i gradienti di forza tra 10^{-54} e 10 N/m, con una semplice legge di forza del tipo $F(z) = const \cdot z^{-n}$ le forze corrispondenti in un range di $z = 10nm$ sono comprese tra 10^{-13} e 10^{-7} N.

Il primissimo sensore di deflessione era basato sull'effetto tunnel elettronico, con il difetto però che il tunneling fosse piuttosto sensibile alla contaminazione delle interazioni punta-campione. Ora si utilizza, fra gli altri, un metodo ottico come la deflessione di un raggio laser puntato che riflette sul dorso del cantilever. In questo modo la variazione sull'asse z del cantilever è misurata da un fotodiodo che riceve la deflessione del raggio riflesso dallo specchio. La differenza tra l'intensità dalla metà superiore e quella inferiore del diodo è divisa per l'intensità totale data da una diretta misura della deflessione del cantilever

$$\frac{\Delta I}{I} = \frac{I_A - I_B}{I_A + I_B} = \frac{6\delta z}{l \delta}$$

dove l è la lunghezza del cantilever e δ vale $\delta = 2\lambda/b$ con b larghezza del cantilever. In questo modo la relativa variazione della fotocorrente sarà:

$$\frac{\Delta I}{I} = \frac{3\Delta z}{l} \frac{b}{\lambda} \approx \frac{\delta z}{\lambda}$$

dove abbiamo approssimato $l \approx 3b$. Si può notare come una variazione $\Delta z = 0.1$ Å causa una relativa variazione di intensità di 10^{-5} che è la risoluzione standard in modalità statica, tutto ciò è ovviamente legato ad un'ottima riflettività del cantilever.

3.4 Verifica della calibrazione dello strumento

Per uno studio accurato dello spessore dei film depositi è stato utilizzato un microscopio a forza atomica (AFM) (**Figura 3.8**). Prima dell'analisi vera e propria degli spessori sui campioni preparati è stata eseguita una verifica della corretta taratura dello strumento. L'AFM effettua un'analisi topografica della superficie del campione, ovvero una variazione dell'altezza z in funzione degli spostamenti laterali x e y della punta (cantilever). Lo strumento utilizzato è un AFM modello "Solver PRO" della NT-MDT, equipaggiato con punte al silicio Etalon della NT-MTD per misure in semi-contatto con frequenza di risonanza di circa 250 kHz.

L'acquisizione delle immagini dallo strumento è stata effettuata con l'utilizzo del software Nova. Dopo aver posizionato la griglia di calibrazione (**figura 3.9**) sul supporto del microscopio, della quale conosciamo l'altezza ($h \sim 112 \pm 1, 5nm$)

e il periodo del reticolo ($p \sim 3\mu m$), abbiamo selezionato manualmente un'area della dimensione di $(20 \times 20)\mu m^2$ della superficie da scansionare e abbiamo fatto partire la scansione in modalità semi-contatto.

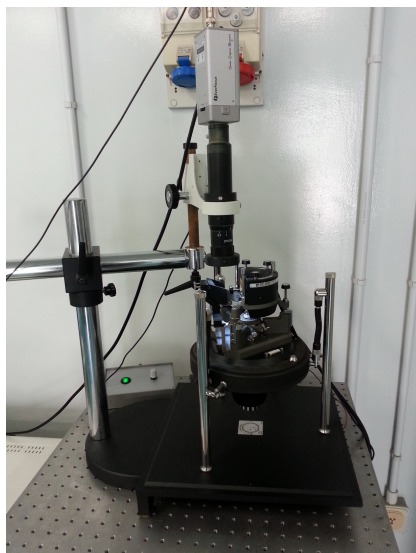


Figura 3.8: AFM "Solver PRO"

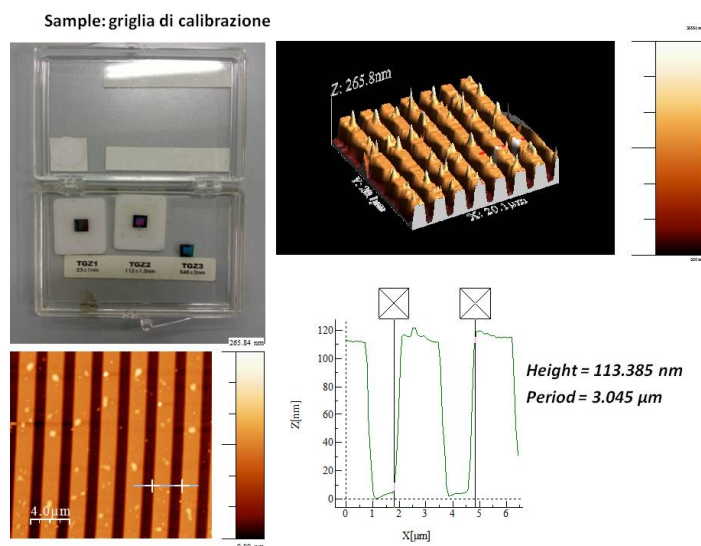


Figura 3.9: nell'immagine sono riportati: in alto a sinistra la griglia di calibrazione, in alto a destra un rendering 3D dell'immagine acquisita con AFM, in basso a sinistra l'immagine in 2D della griglia e in basso a destra un profilo che mostra la misura del periodo e dell'altezza.

3.5 Misure di spessore

Per poter determinare lo spessore dei film ultrasottili depositi nel substrato, è stata praticata un'incisione per mezzo di un bisturi, avendo precedentemente umettato la lama con isopropanolo ad ogni incisione, a causa della volatilità dell'isopropanolo stesso. Le incisioni sono state effettuate subito dopo l'estrazione del substrato dalla soluzione sol-gel, in modo da incidere il film con un taglio di qualche micron di larghezza. Una volta praticata l'incisione, ogni campione è stato catalogato e lasciato a riposo per un periodo di essiccazione di oltre 48 ore dal momento della deposizione.

Per lo studio topografico della superficie del film è stato riposto il campione sul supporto del microscopio, selezionata l'area da scansionare corrispondente a $(50 \times 50) \mu m^2$, e acquisite le immagini attraverso il software Nova dall'A-FM. Il campione analizzato è quello depositato partendo dalla soluzione 2A "Gialla" della tabella 3.1 con velocità di estrazione programmata nel dip-coater di 500 mm/min.

L'elaborazione delle immagini (**figura 3.10**) con il software WSxM 6.4 è stata sviluppata apportando una "rimozione delle linee" ed una "conversione planare" per mezzo degli strumenti forniti dal software. Queste migliorie dell'immagine consentono nell'ordine, di rimuovere le linee frutto di errori nella scansione del cantilever mediando il profilo di queste linee con quelle adiacenti e di identificare, attraverso un'interpolazione su porzioni di superficie scansionata, il "piano principale" della superficie e correggere automaticamente la figura in modo che il piano sia quello per il quale vale $z = 0$. Lo spessore del film quindi si può ricavare calcolando la differenza tra il valore z alla superficie e quello sul fondo del taglio (**figura 3.10**) direttamente dai profili ottenuti.

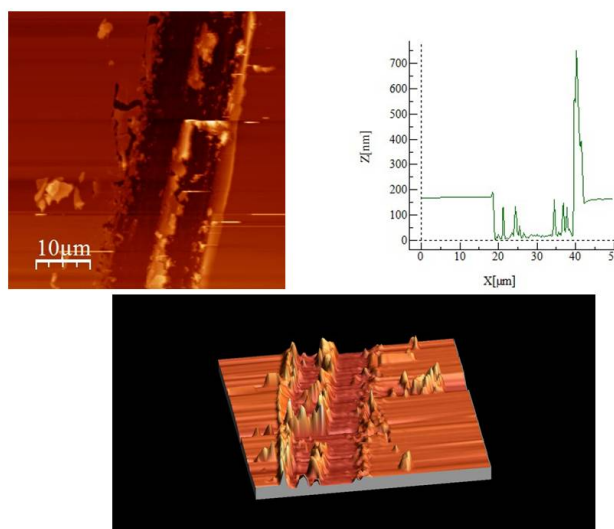


Figura 3.10: In figura sono rappresentati: In alto a sinistra immagine 2D del taglio acquisita con AFM, in alto a destra elaborazione del profilo, in basso rendering 3D del taglio elaborato con il software WSxM

Capitolo 4

Risultati sperimentali

4.1 Studio dello spessore

Come descritto nel capitolo precedente, per effettuare le misure di spessore è stata studiata la topografia del campione attraverso le immagini acquisite con il microscopio a forza atomica. In questo modo si è potuto fare uno studio dello spessore dei diversi campioni analizzando i profili del taglio. Tra tutte le immagini acquisite dall'AFM sono state selezionate quelle, corrispondenti a ciascun campione, che soddisfacessero per quanto possibile determinati criteri, quali:

- superficie piana e regolare nelle parti del film adiacenti al taglio
- bordo verticale dell'incisione con pendenza a 90°
- minor quantità possibile di materiale di riporto nel bordo dell'incisione.

Per ricavare lo spessore finale del film è stata utilizzata la seguente metodologia:

1. importazione sul software WSxM dell'immagine senza alcuna correzione;
2. conversione planare locale dell'immagine;
3. estrapolazione di tre diversi profili;
4. media aritmetica degli spessori ricavati dal singolo profilo.

Nelle figure successive sono mostrati in dettaglio i valori dello spessore per i quattro campioni preparati con velocità di estrazione fissata a 500 mm/min.

In questo modo siamo stati in grado di ricavare quattro spessori diversi per ogni singola soluzione utilizzata come riportato nella **tabella 4.1** e nel grafico in **figura 4.5**.

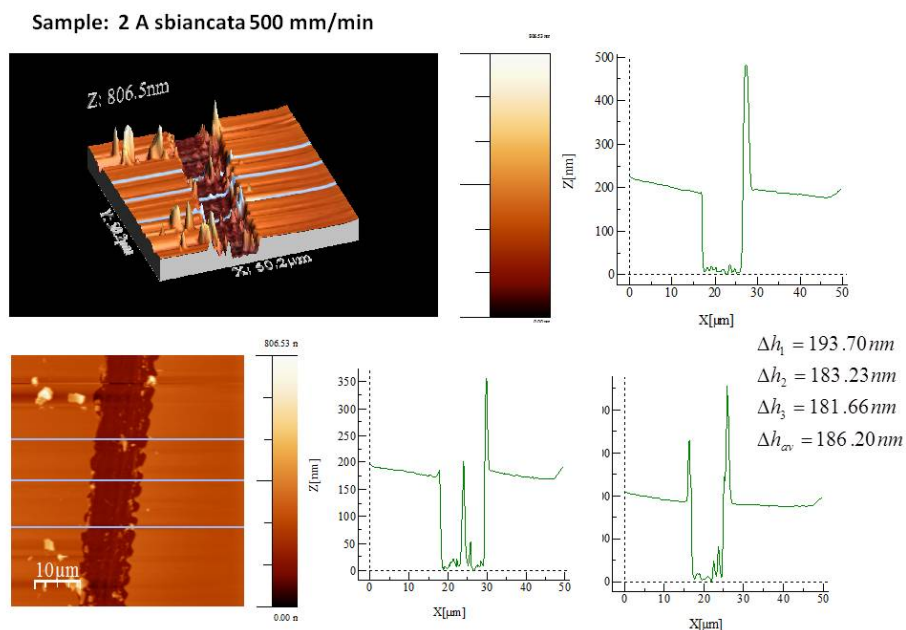


Figura 4.1: In figura sono rappresentati: immagine AFM, rendering 3D del taglio e singoli profili per la soluzione 2A sbiancata.

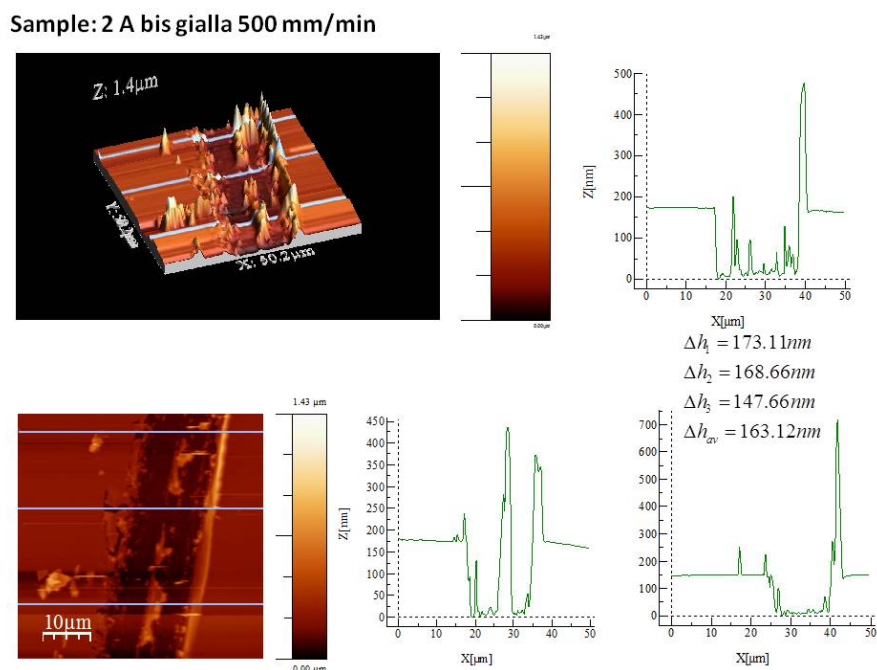


Figura 4.2: In figura sono rappresentati: immagine AFM, rendering 3D del taglio e singoli profili per la soluzione 2A bis gialla.

Sample: 2 A invecchiata 500 mm/min

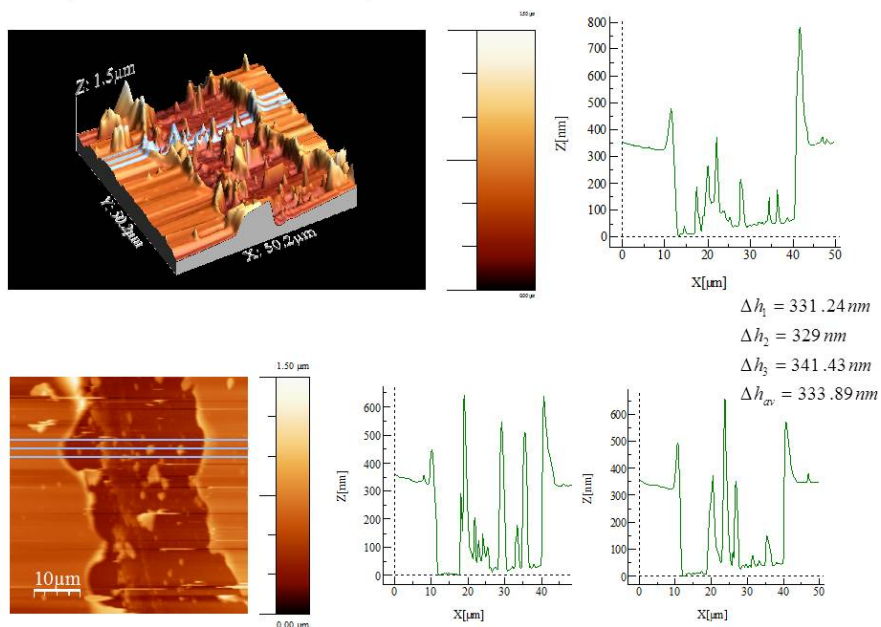


Figura 4.3: In figura sono rappresentati: immagine AFM, rendering 3D del taglio e singoli profili per la soluzione 2A vecchia.

Sample: Acida senza complesso 500 mm/min

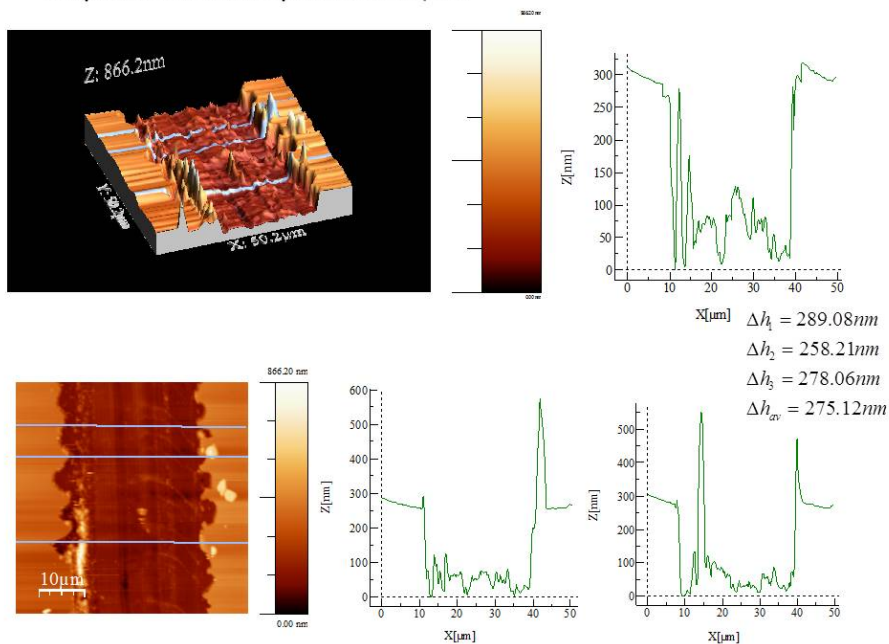


Figura 4.4: In figura sono rappresentati: immagine AFM, rendering 3D del taglio e singoli profili per la soluzione acida.

Tabella 4.1: Spessori ricavati dai film depositi con velocità di estrazione a 500 mm/min

Campione	Soluzione	Complesso e precursori	spessore
1	2A sbiancata	$YbClQ_4$ $1 \cdot 10^{-4}M$ in <i>EtOH</i> (10 mL) + TEOS / <i>EtOH</i> / H_2O (15 mL)	$h_0 = (186 \pm 6)$ nm
2	2A gialla	$YbClQ_4$ $1 \cdot 10^{-4}M$ in <i>MeCH - EtOH</i> (10 mL) + TEOS / <i>EtOH</i> / H_2O (15 mL)	$h_0 = (163 \pm 12)$ nm
3	2A invecchiata	$YbClQ_4$ $1 \cdot 10^{-4}M$ in <i>MeCH - EtOH</i> (10 mL) + TEOS / <i>EtOH</i> / H_2O (15 mL)	$h_0 = (334 \pm 6)$ nm
4	Acida	TEOS / <i>EtOH</i> / H_2O (15 mL) + HCl <i>senza complesso</i>	$h_0 = (275 \pm 15)$ nm

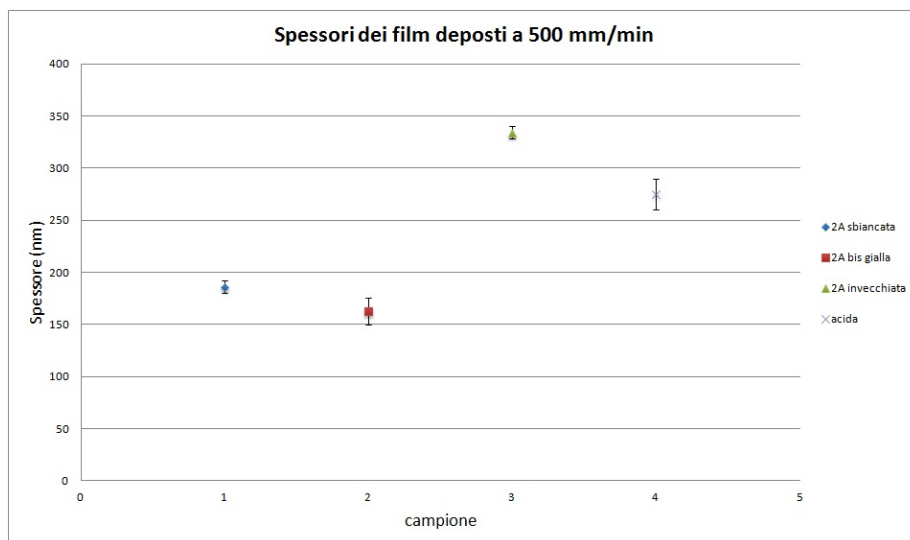


Figura 4.5: Variazione dello spessore dei film preparati a 500 mm/min in funzione della soluzione sol-gel utilizzata.

Conclusioni

In questo lavoro di tesi sono stati preparati dei film ultrasottili di vetri sol-gel, drogati con un complesso chinolinolato dell'itterbio, allo scopo di studiare lo spessore dei singoli film al variare della soluzione sol-gel di partenza, depositi mediante dip-coating.

Dai dati raccolti con l'analisi topografica della superficie dei film con AFM, è stato possibile studiare lo spessore dei campioni, preparati in laboratorio da soluzioni aventi precursori TEOS, tutti alla stessa velocità di estrazione di 500 mm/min. Questa procedura ci ha permesso di studiare come varia lo spessore a seconda della soluzione utilizzata per la deposizione. In particolare è emerso che lo spessore maggiore è stato riscontrato con la soluzione invecchiata, che risulta essere di circa 330 nm, rispetto ai 160 nm della stessa soluzione appena sintetizzata. Ciò si spiega perché l'evaporazione dei solventi e le continue reazioni di policondensazione dei precursori sol-gel hanno costantemente incrementato la viscosità della soluzione. Come spiegato nei capitoli precedenti, secondo il modello di Scherer-Brinker, la viscosità della soluzione assieme alla velocità di estrazione del substrato, sono i parametri che più incidono nella formazione del film e quindi nel suo spessore finale. In accordo con la teoria quindi, è stato riscontrato che lo spessore del film creato partendo dalla soluzione invecchiata è maggiore dello spessore del film depositato partendo dalla stessa soluzione 2A bis gialla di più recente sintetizzazione.

In seguito sarà utile studiare anche il confronto tra gli spessori dei film depositi a partire dalle due soluzioni prima e dopo il processo di invecchiamento, preparati con diverse velocità di estrazione dei substrati dalle stesse.