

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
FACOLTÀ DI SCIENZE MM. FF. NN.

CORSO DI LAUREA IN SCIENZA DEI MATERIALI
DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

TESI DI LAUREA

**Studio di nuovi precursori per la deposizione
di film a base di niobio con la tecnica MOCVD**

RELATORE: Ch.mo Prof. Eugenio Tondello

*CORRELATORI: Dott. Gilberto Rossetto,
Prof. Vincenzo Palmieri*

LAUREANDO: Francesco Todescato
MATRICOLA: 435472

ANNO ACCADEMICO 2003-04

Nulla che sia del tutto nuovo è perfetto.

(Cicerone)

Abbreviazioni utilizzate

B.E.	<i>Binding Energy</i>
Bu	Butile
Cp	Ciclopentadienile, C ₅ H ₅ ⁻
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i>
DME	Dimetossietano
DTA	<i>Differential Thermal Analysis</i>
ESCA	<i>Electron Spectroscopy for Chemical Analysis</i>
HV	<i>High Vacuum</i>
IR	<i>Infrared spettroscopy</i>
KF	<i>Klamp Flange</i>
Me	Metile
MOCVD	<i>Metal Organic Chemical Vapor Deposition</i>
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>
Ppm	parti per milione
PVD	<i>Physical Vapor Deposition</i>
RBS	<i>Rutherford Backscattering Spectrometry</i>
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i>
TGA	<i>Thermal Gravimetric Analysis</i>
THF	Tetraidrofurano
TMS	Tetrametilsilano
UV	Ultravioletto
XPS	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>
XRD	X-Ray Diffraction

INDICE

1. Introduzione

2. La tecnica MOCVD
 - 2.1 La storia del CVD
 - 2.2 Classificazione della tecnica CVD
 - 2.3 Vantaggi e svantaggi della tecnica CVD
 - 2.4 Stadi del processo CVD
 - 2.5 Trasporto di massa
 - 2.6 Cinetica
 - 2.7 Modalità di crescita
 - 2.8 I reattori
 - 2.9 I precursori
 - 2.10 I substrati

3. Strumentazione utilizzata
 - 3.1 Sintesi e caratterizzazione dei precursori
 - 3.1.1 *Dry-box* a ricircolo
 - 3.1.2 Analisi elementare
 - 3.1.3 Spettrometria NMR
 - 3.1.4 Spettroscopia IR
 - 3.1.5 Analisi termiche
 - 3.2 Caratterizzazione dei film
 - 3.2.1 Spettroscopia elettronica
 - 3.2.2 *X-Rays Diffraction* (XRD)
 - 3.2.3 Microscopia elettronica a scansione
 - 3.2.4 *Rutherford Backscattering Spectrometry* (RBS)

4. Sintesi di precursori per il deposito

4.1 Scelta dei precursori

4.2 Sintesi dei precursori di niobio

4.2.1 Sintesi della Pentakis(dimetilammide) di niobio(V)

4.2.2 Sintesi del Dicloro-Bis(ciclopentadienil)niobio

4.2.3 Sintesi del Dimetil-Bis(ciclopentadienil)niobio

4.2.4 Sintesi del Bis(ciclopentadienil)niobio-Boroidruro

4.2.5 Sintesi del Bis(metilciclopentadienil)niobio-Boroidruro

4.2.6 Sintesi del Dimetil-Bis(metilciclopentadienil)niobio

4.2.7 Sintesi del Ciclopentadienilniobio-Tetrametile

4.2.8 Sintesi del Ciclopentadienilniobio-Tetracloruro

4.3 Precursore per lo stagno

4.4 Considerazioni finali

5. L'impianto per il deposito

5.1 Il sistema esistente

5.2 Il nuovo sistema

6. I depositi

6.1 Deposizioni col vecchio impianto

6.1.1 Deposizioni di niobio

6.1.1.1 Deposizioni e caratterizzazioni da Cp_2NbBH_4

6.1.1.2 Deposizioni e caratterizzazioni da CpNbMe_4

6.1.2 Deposizioni di stagno

6.1.3 Deposizioni miste

6.2 Deposizioni col nuovo impianto

6.2.1 Deposizioni di niobio

6.2.2 Deposizioni miste

7. Conclusione

Capitolo 1

Introduzione

I superconduttori trovano applicazione principalmente in due settori: DC per solenoidi superconduttori ad alto campo e radiofrequenza per le cavità risonanti acceleratrici.[1]

Per un superconduttore in RF dalla teoria BCS si ricava che la resistenza superficiale è data dalla somma della resistenza BCS, inversamente proporzionale in scala logaritmica alla temperatura di lavoro, più un termine residuo che risulta proporzionale alla resistività nello stato normale [2]. Per aver la minor dissipazione possibile nelle cavità si vuole diminuire la resistenza che incontrerà il segnale RF e quindi si vogliono diminuire entrambi i contributi della resistenza totale.

Al fine di minimizzare la resistenza residua si devono scegliere dei materiali aventi minima resistività in stato normale e quindi minor quantità di difetti possibile: il materiale deve essere il più “metallico” possibile.

Bisogna inoltre avere una resistenza BCS nulla o quasi e quindi cercare dei superconduttori ad “alte” temperature critiche.

Un metallo molto utilizzato che risponde ad entrambe le caratteristiche richieste è il niobio: esso infatti presenta una resistività in stato normale pari a $12,5 \cdot 10^{-8} \Omega\text{m}$ [3] e transisce in stato superconduttivo alla temperatura di 9,2 K [4], che risulta alta rispetto agli altri metalli di transizione.

Le più alte temperature di transizione superconduttiva non sono state però trovate in metalli puri ma in leghe o composti chimici basati sui metalli di transizione. Vi sono molti composti intermetallici in cui si sono trovate temperature critiche superiori ai 10 K ma i più promettenti sono i composti con struttura A-15. Gli scopritori della superconduttività ad alta temperatura di questa classe di materiali furono Hardy e Hulm [5] studiando il V_3Si , seguiti poco dopo dagli studi di Matthias sul Nb_3Sn [6].

La formula chimica di questi composti è A_3B dove gli atomi B formano un reticolo bcc e gli atomi A formano catene lungo le facce del cubo (figura 1.4).

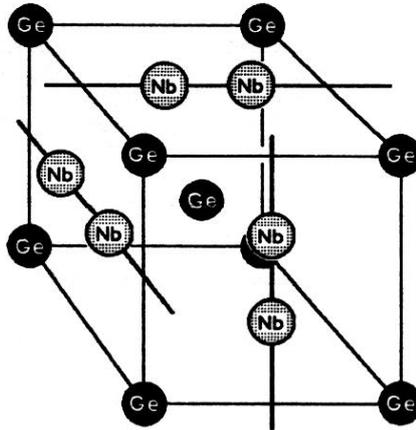


Figura 1.4: Struttura di un materiale A-15. [7]

La caratteristica tipica di queste strutture è che gli atomi A costruiscono famiglie di catene lineari che si intersecano e le distanze fra gli atomi appartenenti ad una catena è la minor distanza fra atomi presenti nella struttura A-15.

Gli atomi A sono sempre costituiti da elementi di transizione mentre i B possono essere anche elementi non di transizione. Vi è però una netta differenza legata alla natura dell'atomo B: se questo non risulta essere un elemento di transizione la struttura A-15 risulta nettamente più ordinata che nel caso in cui si abbia un metallo di transizione.

Dei molti diversi materiali A-15 esistenti, il Nb_3Sn è quello più studiato per le sue caratteristiche di alta temperatura critica ($T_c = 18$ K) e bassa resistività in stato normale. Esistono anche degli A-15 aventi temperature critiche superiori ma solitamente non sono stabili o presentano resistività residue superiori.

Attualmente il Nb_3Sn viene prodotto o tramite diffusione termica di *multilayer* di niobio e stagno o, nel caso di *films* sottili, tramite *sputtering*.

Dato che gli acceleratori di particelle sono composti da migliaia di cavità risonanti si capisce come sia fondamentale riuscire a depositare *films* sottili di materiali superconduttori in maniera semplice e poco costosa rispetto agli attuali metodi. La tecnica CVD, e in particolare MOCVD, è la più indicata per effettuare il ricoprimento di grandi superfici di forma complessa in maniera economica.

Lo scopo della presente tesi è duplice:

- a) la ricerca e la sintesi di precursori metallorganici che permettano il deposito di *films* sottili di niobio metallico e di composti a base dello stesso;
- b) una volta ottenuti tali precursori si inizieranno delle crescite pilota di niobio metallico e di Nb_3Sn in modo da ricavare le migliori condizioni possibili per il deposito dei *films*.

Capitolo 2

La tecnica MOCVD

2.1 La storia del CVD

L'MOCVD, acronimo di *Metal Organic Chemical Vapor Deposition*, consiste nella deposizione di films sottili di vario tipo (metallici, ossidi, nitruri, carburi, ecc...) su diversi substrati (silice, leghe metalliche, vetri, ecc...) per decomposizione termica in fase vapore di precursori metallorganici volatili che reagiscono chimicamente sui substrati stessi [8]. Il processo si può considerare un caso particolare della tecnica CVD (*Chemical Vapor Deposition*) nella quale il precursore non è un composto metallorganico ma solitamente un alogenuro metallico.

Il primo prototipo di deposito mediante CVD si può ricondurre alla preistoria dove il carbone pirolitico, utilizzato dall'uomo per creare i graffiti, veniva ottenuto dalla fuliggine condensata in seguito alla decomposizione termica incompleta della legna. E' curioso osservare come una simile procedura abbia portato al primo brevetto, emesso a favore di John Howarth per la preparazione del nerofumo come pigmento, e ad uno sviluppo commerciale del CVD [9].

L'impulso più importante allo sviluppo della tecnica CVD riguarda però l'invenzione delle lampadine elettriche. In questo campo fu rilasciato un brevetto a Sawyer e Mann, nel 1880, per il miglioramento della resistenza dei fragili filamenti di carbone delle lampadine ad incandescenza mediante il deposito sugli stessi di carbonio o metalli. I filamenti così ottenuti rimanevano comunque fragili e lontani dall'essere perfetti, pertanto l'industria del carbonio pirolitico ottenuto via CVD non ebbe ulteriori sviluppi. Successivamente vennero presentati altri processi per la deposizione di metalli sui filamenti delle lampadine, fra cui va menzionato il lavoro di De Lodyguine che nel 1893 depositò tungsteno sui suddetti filamenti tramite la riduzione di WCl_6 con H_2 [10]. Questi processi permisero alla tecnica CVD di trasformarsi progressivamente da arte a scienza culminando nel 1930 con la presentazione dettagliata della decomposizione dell'arsina nel trattato "Strong Poison" di Dorothy L. Sayers.

Gli anni sessanta portarono allo sviluppo del processo CVD nella fabbricazione di semiconduttori e nei rivestimenti duri per utensili (soprattutto carburo di titanio).

Per anni i precursori CVD sono stati di natura inorganica, ma la crescente domanda di depositi sempre più elaborati e conseguentemente il controllo di importanti proprietà del processo, come la velocità di deposizione, l'uniformità e la qualità del film, hanno portato la ricerca verso la sintesi di nuovi precursori che consentissero la deposizione a temperature più basse di quelle usate con gli inorganici: è nato così l'MOCVD.

L'interesse per questi precursori iniziò negli anni sessanta ma il loro vero sviluppo è cominciato a metà di quelli settanta, con l'esigenza di depositare da fase vapore strati epitassiali di AlGaAs e GaAs per impieghi nel campo dei semiconduttori. Nel 1968 Manasevit coniò il termine MOCVD per enfatizzare il fatto che il metallo veniva trasportato sotto forma di composto organometallico, durante il processo di crescita.

2.2 Classificazione della tecnica CVD

Lo stadio chiave di un processo CVD è la *reazione chimica* che può essere di varia natura a seconda del precursore, dei gas presenti e delle condizioni di sintesi. Gran parte delle reazioni che portano alla formazione dei film sono endotermiche e/o richiedono il superamento di un'alta barriera energetica, necessitano quindi di essere attivate energeticamente dall'esterno.

In funzione del modo con cui viene fornita l'energia si distinguono tre tipi di CVD :

- I. *Thermal CVD ;*
- II. *Photo-Assisted CVD ;*
- III. *Plasma-Enhanced CVD ;*

Nel *Thermal CVD* l'energia viene fornita al sistema sotto forma di calore. Il riscaldamento del substrato si può ottenere tramite un forno a resistenza, tramite un sistema RF a induzione o tramite una lampada IR.

Nel *Photo-Assisted CVD* il processo chimico viene attivato tramite una radiazione elettromagnetica, solitamente si utilizza una radiazione laser (e si parla allora di Laser CVD, LCVD) oppure un' opportuna sorgente luminosa (ad es. radiazione UV) che eccita una particolare transizione elettronica nel composto precursore, attivandolo per la successiva reazione chimica (Photolytic CVD).

Nel *Plasma-Enhanced CVD* si sfruttano gli elettroni altamente energetici che si ottengono nei plasmi a bassa ionizzazione che per urto generano specie reattive attivando la reazione.

Alla tecnica CVD, e in particolare MOCVD, sono riconosciuti molti vantaggi rispetto ai più diffusi processi di deposizione fisica, PVD (*Physical Vapor Deposition*). Sotto questo acronimo si raccolgono tutte quelle forme di deposizione che si possono ricondurre ad una condensazione del materiale su un substrato freddo (sputtering, impiantazione ionica, evaporazione), senza che avvenga alcuna reazione chimica da fase vapore.

2.3 *Vantaggi e svantaggi della tecnica CVD*

Come tutte le modalità di deposizione il CVD presenta delle peculiarità positive che gli permettono di scavarsi una nicchia fra le innumerevoli altre tecniche. I principali vantaggi offerti da questa tecnica sono:

- ricopertura di forme complesse, con alte velocità e in modo omogeneo;
- vasta applicabilità su scala industriale, data la semplicità degli strumenti e il loro basso costo;
- possibilità di realizzare film ad elevata purezza ed epitassiali;
- condizioni di deposito *soft* per temperatura (in particolare nell'MOCVD) e pressione.

Di contro la tecnica presenta alcuni inconvenienti quali:

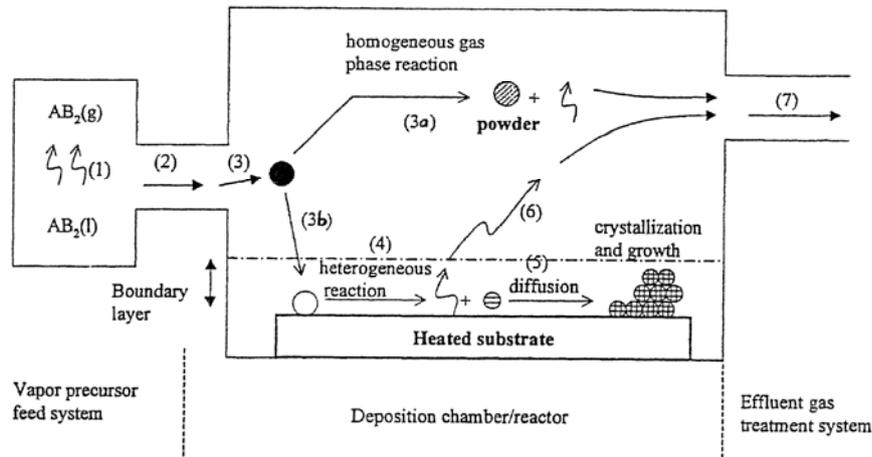
- difficile controllo dei numerosi parametri di processo;
- difficile reperibilità e/o alto costo dei precursori;
- pericolosità dei precursori.

Va infine sottolineato come la forza del CVD sia allo stesso tempo la sua debolezza: infatti la possibilità di controllare le proprietà del film depositato ottimizzando le variabili operative (quali: substrato, temperatura, composizione e velocità del gas di trasporto, pressione, tipo di precursore, ecc...) comporta anche un lavoro estremamente complesso, che spesso diventa puramente empirico, di messa a punto del processo di deposizione, le cui caratteristiche variano in funzione del tipo di apparato che si utilizza e del materiale da depositare.

Negli ultimi anni si stanno sviluppando modelli matematici mirati a conseguire una più profonda conoscenza e razionalizzazione del processo.

2.4 Stadi del processo CVD

La fluidodinamica di un processo CVD è abbastanza complessa: il fluido, composto in genere da una miscela di gas, è soggetto a variazioni di temperatura e pressione prima di venire a contatto con il substrato dove avviene la reazione chimica. Inoltre possono verificarsi reazioni in fase gas prima che il substrato venga raggiunto. Per semplicità il processo CVD si suddivide in diversi stadi chiave [11]:



- 1) I precursori (Par. 2.9), solitamente in fase liquida o solida, vengono portati in fase gas;
- 2) I precursori gassosi vengono trasportati in camera di reazione da un gas di trasporto che può essere inerte (Ar, N₂, ecc...) o reattivo (H₂O, O₂, ecc...) e quindi partecipare alla reazione;
- 3) I reagenti gassosi danno luogo a reazioni in fase gas portando alla formazione di specie intermedie attivate che sono le vere e proprie responsabili della formazione del film. In questo stadio particolare importanza riveste la temperatura della camera:
 - a) Se si trova a temperature maggiori di quella di decomposizione della specie intermedia si può ovviamente avere decomposizione della stessa o si possono innescare reazioni chimiche parassite (in fase gas) che portano alla formazione di polveri. Queste precipitano sul substrato e fungono da centri di nucleazione ma essendo scarsamente adsorbite portano alla crescita di *films* scarsamente adesi.
 - b) A temperature minori si ha la diffusione della specie intermedia attraverso lo strato limite (*boundary layer*) e quindi il processo prosegue attraverso gli stadi successivi.

- 4) La specie reattiva gassosa si adsorbe sul substrato caldo dando luogo alla reazione eterogenea all'interfaccia solido-gas, producendo il deposito e i sottoprodotti di scarto volatili;
- 5) Il deposito diffonde lungo il substrato caldo formando centri di cristallizzazione e crescita del film;
- 6) I prodotti di scarto vengono desorbiti e diffondono attraverso lo strato limite;
- 7) I precursori gassosi non reagiti e i sottoprodotti di reazione vengono allontanati dalla camera di reazione tramite il gas di trasporto.

2.5 *Trasporto di massa*

I fenomeni di trasporto di massa occupano una posizione centrale nella dinamica del processo CVD e dipendono dal tipo di camera ma soprattutto dalla pressione a cui si opera. Ci sono due principali tipologie di lavoro :

- *Atmospheric Pressure CVD* → è la tecnica impiegata agli inizi dello sviluppo del CVD, in queste condizioni si facilitano le reazioni parassite in fase gas e quindi il deposito di film disomogenei, difettuali e scarsamente adesi; la velocità di trasporto in fase vapore è bassa e la reazione è limitata dalla diffusione attraverso lo strato limite;
- *Low Pressure CVD* → si lavora a pressione ridotta ottenendo film meno difettuali e più omogenei grazie alla limitazione delle reazioni in fase gas; si ha un veloce trasporto del nutriente verso il substrato e generalmente a basse pressioni il precursore presenta una velocità di vaporizzazione maggiore che a pressione atmosferica.

Dato un reattore su cui operare i due diversi regimi vengono descritti da valori diversi di un parametro fluidodinamico : *il numero di Knudsen (Kn)*.

Questo non è altro che il rapporto fra il libero cammino medio delle particelle del gas (λ) e una dimensione caratteristica del reattore (d) : $Kn = \lambda/d$

Minore sarà la pressione in camera maggiore risulterà il libero cammino medio delle molecole, quindi nel caso *LPCVD* si lavorerà con $Kn \gg 1$ (*flusso molecolare*). In

questo regime all'interno del reattore non si verificano drastiche variazioni nella concentrazione, temperatura e velocità del fluido.

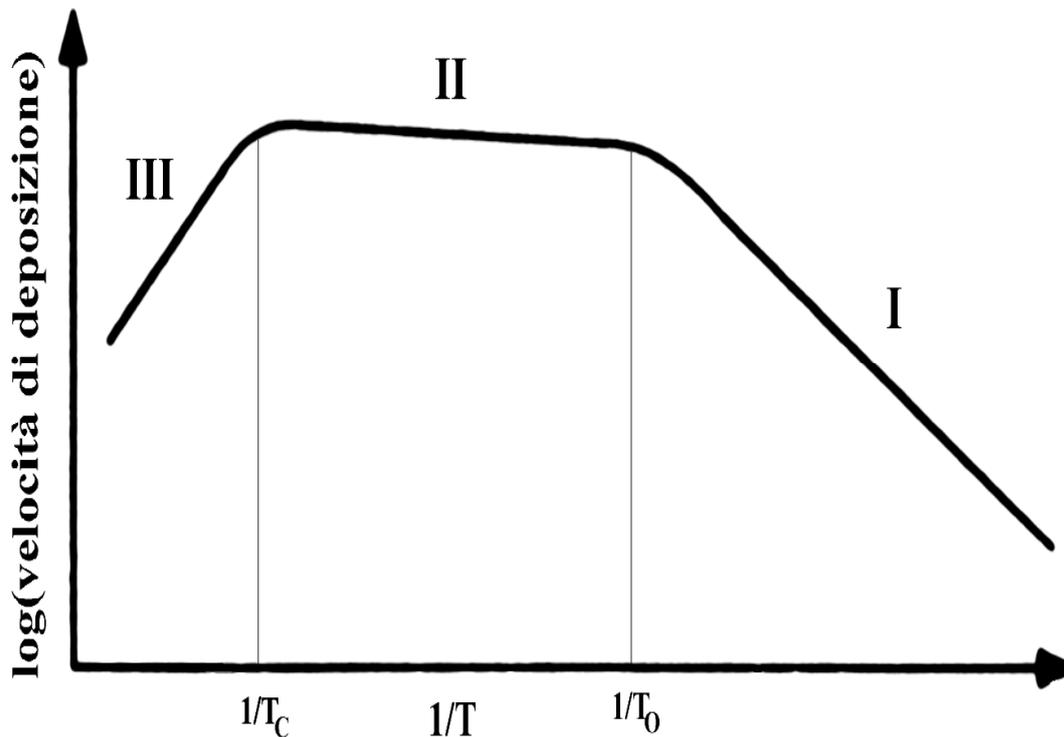
Nel caso *APCVD* si avrà $Kn \ll 1$ (*flusso continuo*) e si potranno avere sensibili cambiamenti delle suddette variabili in direzione trasversale a quella del flusso. Questi cambiamenti si suppone avvengano entro un sottile strato di gas prossimo al supporto (*Teoria dello strato limite*). La formazione dello strato limite avviene per pressioni prossime a quella atmosferica; a pressioni inferiori esso diventa irrilevante a causa degli alti coefficienti di diffusione delle specie attive che lo attraversano con facilità.

Esistono altri parametri della meccanica dei fluidi che possono essere utilizzati per lo studio del trasporto di massa in un reattore CVD: *numero di Reynolds*, avente il significato fisico di forza inerziale diviso forza viscosa divide il regime turbolento ($Re > 2100$) da quello laminare ($Re < 100$); i *numeri di Rayleigh e Grashof* che indicano la forza di convezione nel sistema; il *numero di Peclet* che predice la diffusione di impurezze nelle zone del deposito; il *numero di Damkohler*, che stima il tempo di residenza dei precursori nella zona di deposito; ecc...[12-13]

2.6 Cinetica

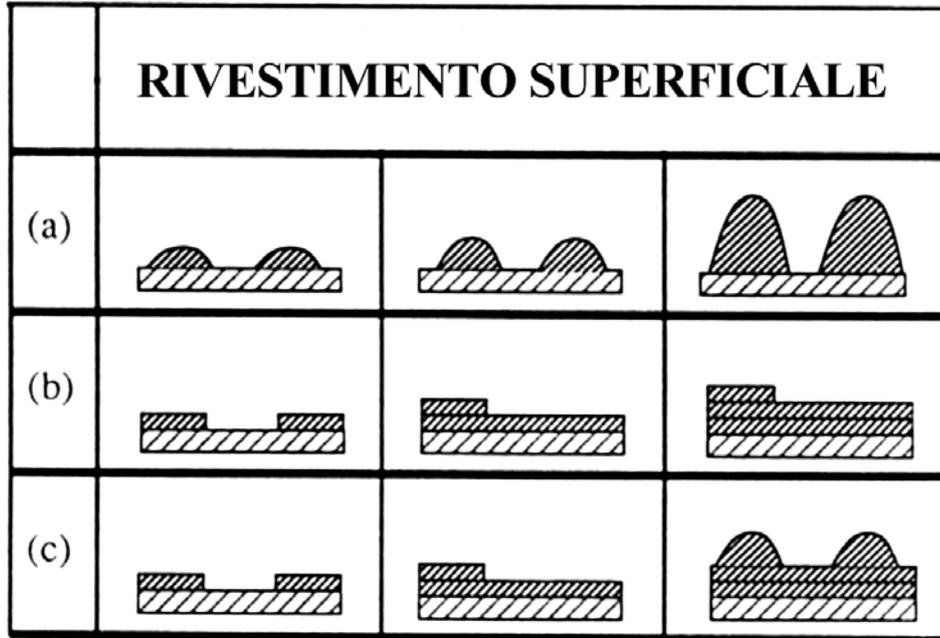
La velocità di un processo chimico è sempre determinata dallo stadio più lento attraverso cui esso passa. In un processo CVD si possono avere tre fattori limitanti:

- I. *Surface Reaction Limited CVD* → si ha a basse pressioni e basse temperature: lo strato limite viene attraversato facilmente e vi è un eccesso di reagente alla superficie poiché la reazione avviene lentamente;
- II. *Diffusion Limited CVD* → si ha ad alte pressioni e alte temperature: lo strato limite è attraversato con difficoltà e ogni molecola che arriva al substrato reagisce immediatamente data l'alta temperatura;
- III. *Feed Rate Limited CVD* → si ha se si utilizzano precursori con basse tensioni di vapore o se si opera a temperature superiori a quella di decomposizione della specie intermedia reattiva (T_c): la velocità globale è determinata dal rifornimento del precursore.



2.7 Modalità di crescita

A parità di altre variabili il fattore determinante che dà la modalità di crescita del film è l'interazione fra deposito e substrato, si hanno così tre tipi di crescita:



(a) *A isole* (o Volmer-Weber): le interazioni fra le specie che si depositano sono più forti di quelle con il substrato. Si formano così le isole che crescendo coalescono generando il film.

(b) *Stato su strato* (o Franck-Van der Merwe): le interazioni fra le specie che si depositano sono meno forti di quelle col substrato, è il caso tipico di film epitassiali.

(c) *A strati ed isole* (o Stranski-Krastanov): inizialmente la crescita risente molto del substrato ma più ci si allontana da esso più si inibisce la crescita di ulteriori layer favorendo l'interazione fra le molecole del deposito con conseguente formazione di centri di nucleazione che si accrescono (isole).

2.8 *I reattori*

I reattori *Thermal-CVD* si dividono in due grandi famiglie:

- *A pareti fredde* (Cold Wall);
- *A pareti calde* (Hot Wall).

Nei reattori CW-CVD si attiva solamente un suscettore su cui vengono posti i substrati. Con questi reattori si fornisce la condizione necessaria perché avvenga la reazione solamente nella regione del substrato evitando così la deposizione sulle pareti della camera con conseguente spreco di precursore e maggior lavoro di manutenzione.

Nei reattori HW-CVD si scalda tutta la camera di reazione, generalmente tramite un forno a resistenza elettrica. Questi reattori sono più pratici e permettono un miglior controllo e una migliore uniformità della temperatura.

In questa tesi si è lavorato con reattori HW-CVD.

2.9 *I precursori*

L'elemento più importante nella tecnica di deposizione MOCVD è il precursore. La progettazione e la sintesi di un adatto precursore è la chiave fondamentale per la buona riuscita di un processo MOCVD. La sua scelta è ovviamente legata al tipo di materiale che si vuole depositare e alla matrice finale che si desidera ottenere. Le caratteristiche alle quali deve rispondere, per essere considerato un buon precursore, possono essere così riassunte:

- buona volatilità;
- fornire solo il prodotto voluto nelle condizioni di deposizione;
- buona stabilità termica durante l'evaporazione e il trasporto nel reattore;
- costanza della velocità di evaporazione;
- elevata purezza;
- decomposizione tale da non produrre sostanze contaminanti il film;
- assenza di tossicità;
- facilità di sintesi, con alte rese e bassi costi di produzione;
- stato d'aggregazione liquido, piuttosto che solido o gassoso;
- stabilità protratta nel tempo nell'ambiente in cui viene conservato.

Fra le varie proprietà citate, la volatilità e la natura del prodotto depositato assumono un'importanza peculiare. Il precursore deve quindi avere una tensione di vapore apprezzabile nelle condizioni operative scelte.

Da questo punto di vista, una sostanza liquida sarebbe l'ideale, perché permette il controllo del flusso da inviare alla camera di deposizione e ne garantisce, soprattutto, la costanza nel tempo, in ragione di una superficie di evaporazione costante. Ciò non è possibile in genere con i precursori solidi, perché la superficie di sublimazione dipende dalla quantità del solido stesso e, a parità di questa, dalle dimensioni dei cristalli.

Di norma si può stimare la volatilità di un precursore sulla base delle sue caratteristiche chimico-fisiche. È chiaro che una molecola, avente al suo interno dei gruppi funzionali che possono costruire dei siti di interazione specifica molecolare, sarà in grado di "costruire", almeno in linea di principio, un'impacchettamento cristallografico stabile, tale da prevenire un'elevata tensione di vapore. Allo stesso tempo, la presenza di dipoli permanenti, di legami ad idrogeno e di un elevato grado di polarizzabilità, abbassa la volatilità del sistema. Ancora più incisiva, da questo punto di vista, è la presenza di legami ionici o al contrario di un elevato numero di legami covalenti omopolari conseguenti alla formazione di oligomeri.

In genere quindi, l'aumento di volatilità può dipendere dall'eliminazione o, in ogni caso, dalla riduzione delle interazioni intermolecolari scegliendo opportunamente i leganti del metallo. Il raggiungimento di questo obiettivo ha ormai creato un'ampia casistica, che si basa su criteri guida quali: l'ingombro sterico, la "simmetrizzazione" della molecola, il minor peso molecolare possibile (compatibilmente con la necessità di un elevato ingombro sterico), l'utilizzo di leganti con interazioni intermolecolari il più possibile ridotte.

Ad esempio, il gruppo CO è un legante che abbassa le forze coesive cristallografiche e questo fatto è in accordo con l'elevata tensione di vapore generalmente riscontrata nei metallocarbonili.

Un'altra caratteristica di fondamentale importanza, alla quale deve soddisfare il precursore, è quella di decomporsi senza contaminare il film. Un problema assai diffuso con l'utilizzo di precursori metallorganici è, infatti, quello del possibile conglobamento di carbonio nel materiale depositato: esso può essere presente come carbonato, carburo o come gruppo legante non dissociatosi dal metallo in fase di decomposizione.

Si dovrebbe, quindi, evitare la presenza nel precursore di legami metallo-carbonio molto forti ma ciò non è sempre possibile con specie metallorganiche. Il problema si può però risolvere utilizzando dei gruppi leganti fortemente labili, in pratica sostituenti che formino complessi stabili termodinamicamente ma labili cineticamente. In questo modo il legante può essere facilmente dissociato in fase di deposizione e, conseguentemente, allontanarsi all'atto della decomposizione sul substrato.

Le condizioni per le quali l'inquinamento da carbonio per questi precursori è minimo sono date da un ambiente fortemente ossidante (presenza di una sufficiente pressione parziale di O_2), fortemente riducente (presenza di una sufficiente pressione parziale di H_2) o l'utilizzo di coreagenti che favoriscono decorsi puliti di decomposizione (CO_2 e H_2O per esempio reagiscono con C per formare, rispettivamente : CO e $H_2 + CO$).

Vi sono in realtà anche dei casi più fortunati in cui, ad esempio, i processi di rilascio dei leganti sono di fatto ottenuti mediante riarrangiamento intramolecolare del precursore a generare specie d'elevata volatilità o, in ogni caso, stabili.

Il problema della contaminazione del deposito non è, comunque, legato solamente al carbonio, altre specie presenti nei leganti o nei gas reattivi possono determinare il conglobamento d'impurezze nel film.

Un aspetto rilevante è il costo di produzione del precursore delle condizioni operative da adottare. Ciò sarebbe di secondaria importanza solo nel caso in cui il prodotto ottenuto avesse una vasta applicabilità e un alto valore aggiunto industriale (con costi di produzione conseguentemente trascurabili), o delle peculiarità tali da giustificare una sintesi via MOCVD. In caso contrario, il processo sarebbe confinato solo all'ambito della ricerca pura.

Altri aspetti importanti sono la maneggiabilità e la tossicità dei precursori utilizzati. Precursori sensibili alle normali condizioni operative richiederebbero apparati di deposizione e di conservazione più complessi e quindi più costosi. La tossicità richiede adeguate procedure per salvaguardare la salute degli operatori e l'ambiente.

Ultimo aspetto, non meno importante, è la purezza del precursore quale condizione essenziale per il controllo dei parametri di deposizione e onde evitare possibili contaminazioni del film (questo requisito è particolarmente sentito nella deposizione di strati sottili per la produzione di materiali nel campo dell'elettronica).

2.10 I substrati

Il criterio di scelta di un determinato tipo di substrato è vincolato dal suo possibile impiego tecnologico, come pure negli studi di base dalle esigenze d'analisi strumentale necessarie per lo studio delle proprietà dei *films*.

Per quanto riguarda il primo criterio, è di fondamentale importanza l'interazione tra il *film* e il substrato, e questo indipendentemente dalla finalità del deposito: l'adesione del *film* al substrato è sicuramente l'aspetto più importante.

I fattori che determinano tale aderenza non sono del tutto chiari, benché sia riconosciuto il ruolo chiave della pulizia del substrato, non solo perché eventuali impurezze possono, di fatto, bloccare la deposizione del rivestimento e portare alla formazione di uno strato discontinuo e fragile, ma anche perché possono avere un effetto deleterio sul modo della nucleazione (per i vari substrati si esegue un ciclo di lavaggi in tricloroetilene e in acetone).

In seguito alla deposizione, vari tipi di stress possono causare il distacco del *film* dal substrato. Stress esterni sono imputabili alle forze che si instaurano sulla superficie del manufatto, dovute al particolare utilizzo a cui è preposto lo stesso (si pensi per esempio alle lame da taglio); stress interni sono invece riconducibili a quelle forze che sono insite nel *film* e che sono dovute al modo in cui lo stesso è stato prodotto o alla interazione chimico-fisica tra *film* e substrato. Nella maggior parte dei casi lo stress interno è dovuto al diverso coefficiente di espansione termica tra substrato e *film* e si fa sentire soprattutto per deposizioni o impieghi stessi del materiale ad alte temperature. Inoltre la distribuzione dei cristalliti che costituiscono il *film*, dato che questo è ottenuto sicuramente a temperature più alte di quella ambiente, potrebbe non essere quella di equilibrio e ciò è un'altra fonte importante di stress interno. Risulta chiaro che per poter ottenere *films* con impieghi tecnologici si deve scegliere opportunamente la combinazione tra substrato e deposito.

I substrati che sono stati utilizzati in questo lavoro di tesi sono: quarzo, silicio monocristallino (100), vetro, zaffiro e rame. Tra questi il rame ha interesse applicativo, mentre i restanti sono stati utilizzati per esigenze di analisi strumentale e data la loro alta reperibilità in laboratorio. (ad esempio per l'analisi *XRD* risulta agevole l'impiego del silicio monocristallino e del vetro perché non ci sono picchi del substrato che interferiscono con quelli del *film*)

Capitolo 3

Strumentazione utilizzata

Gli strumenti utilizzati durante questo lavoro sono serviti a due scopi:

- 1) Sintesi e caratterizzazione dei precursori;
- 2) Caratterizzazione dei film.

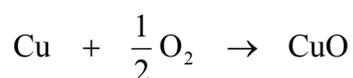
3.1 Sintesi e caratterizzazione dei precursori

3.1.1 Dry-box a riciclo

Data l'alta sensibilità dei composti sintetizzati e la piroforicità di alcuni scarti di reazione, tutte le sintesi sono state effettuate in atmosfera inerte di azoto.

Il *Dry-box*, modello Braun MB 200 GII (figura 3.1), assicura contenuti medi di ossigeno e d'acqua inferiori a qualche ppm. L'accesso al *box* è permesso tramite due tunnel di diversa sezione, a chiusura stagna. La vetreria viene caricata ancora calda al fine di eliminare l'umidità che il vetro potrebbe assorbire. Si eseguono quindi tre o più cicli vuoto-azoto in modo da eliminare l'aria introdotta nel tunnel nel momento dell'inserimento della vetreria.

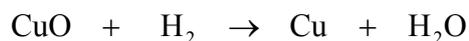
Il principio di funzionamento si basa sulla continua purificazione dell'atmosfera interna tramite il passaggio della stessa su setacci molecolari per l'abbattimento dell'acqua e attraverso un reattore contenente rame metallico attivato per l'eliminazione dell'ossigeno :



Per ottimizzare l'efficienza del *box* ogni quindici giorni si rende necessaria la rigenerazione dei setacci molecolari e del rame.

Nel caso dei setacci si opera uno *stripping*, ossia si riscaldano ad alte temperature sotto un flusso di azoto di modo che l'acqua in essi contenuta venga desorbita e contemporaneamente allontanata.

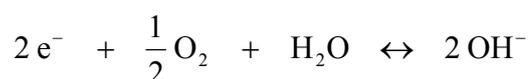
La rigenerazione del rame consiste nella riduzione dell'ossido, formatosi nel reattore, mediante una miscela azoto 95 % - idrogeno 5 % :



Il controllo quantitativo dell'ossigeno e dell'acqua presenti nel *dry-box* avviene tramite due rilevatori (modello Braun). Il rilevatore dell'acqua è una cella costituita da due elettrodi di platino ricoperti di un *film* sottile di P_2O_5 reso conduttivo dalla presenza dell'acqua nel gas inerte. L'intensità di corrente conseguente all'instaurarsi di una caduta di potenziale fra gli elettrodi risulta proporzionale alla quantità di acqua presente. Il rilevatore dell'ossigeno consiste in una cella elettrolitica composta da un catodo d'argento e un anodo di piombo immersi in una soluzione di KOH 5 M. L'eventuale ossigeno presente nel gas inerte o nella cella prende parte ad un equilibrio *redox*: O_2 si riduce ad OH^- mentre il Pb si ossida a $\text{Pb}(\text{OH})_2$, generando una corrente proporzionale alla quantità di ossigeno presente.

Le reazioni che portano al bilanciamento *redox* sono :

Catodo : $E^0 = +0,401 \text{ V}$



Anodo : $E^0 = -0,570 \text{ V}$

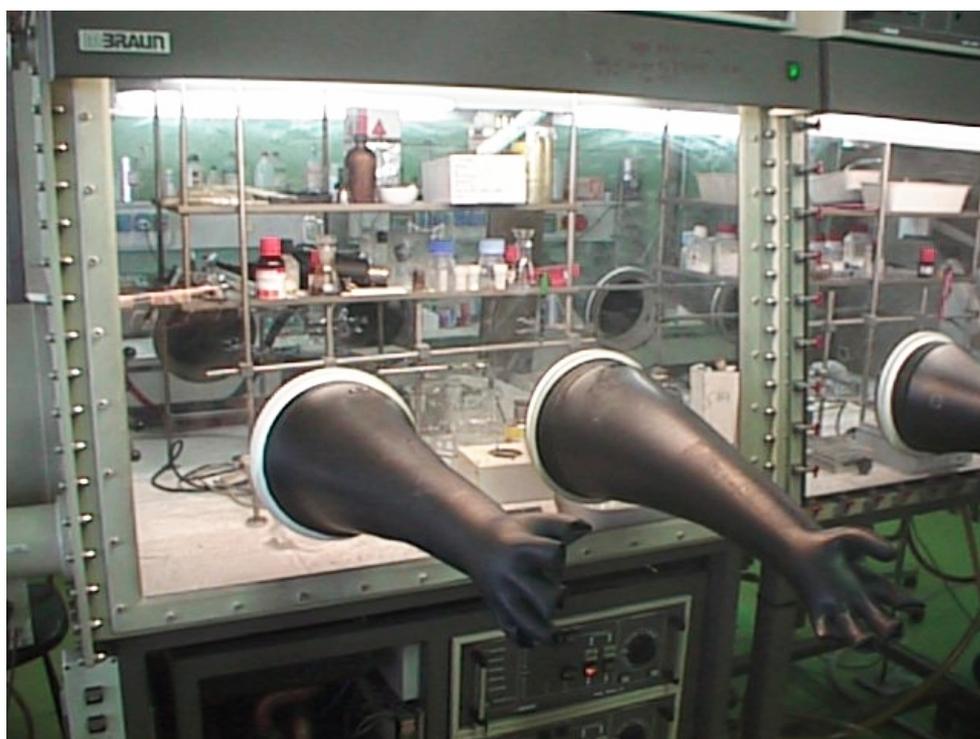
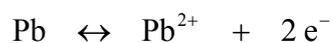


Figura 3.1 : Box dei laboratori ICIS

3.1.2 *Analisi elementare*

Questa tecnica permette la determinazione di carbonio, idrogeno, azoto, zolfo e ossigeno presenti nei composti preparati. Il metodo si basa sulla completa e istantanea vaporizzazione del campione tramite “*flash combustion*” che converte tutte le specie organiche e inorganiche in prodotti di combustione. Questi gas residui attraversano una colonna cromatografica, asportati da un gas *carrier* (He), dove vengono separati. Passano quindi attraverso un rivelatore a conducibilità termica (TDC) che da in uscita un segnale proporzionale alla concentrazione dei componenti rilevabili presenti nella miscela.

Lo strumento utilizzato è il modello *EA 1108* della *Fisons*. Alcuni milligrammi del composto da analizzare vengono racchiusi in opportuni crogioli di alluminio che vengono inseriti nella macchina.

3.1.3 *Spettrometria NMR*

La spettroscopia di risonanza magnetica nucleare (NMR) è basata sulla misura dell'assorbimento di radiazioni elettromagnetiche nella regione delle radiofrequenze. Questo assorbimento è permesso se i nuclei assorbitori sono sottoposti ad elevato campo magnetico così da ottenere la separazione dei loro livelli energetici degeneri.

Per caratterizzare i prodotti sintetizzati si è sempre cercato, per quanto possibile, di utilizzare la spettroscopia NMR. Lo spettrometro utilizzato è il modello *AMX 300* della Bruker il quale lavora a 300 MHz (e quindi produce un campo magnetico di circa 1,23 T, dato che $\nu = \gamma/2\pi B_0$). Le analisi vengono condotte a temperatura ambiente in tubi NMR sigillati in atmosfera inerte.

Le analisi dei protoni (^1H) sono state calcolate rispetto al tetrametilsilano (TMS) come standard. Come conferma si osserva il picco del benzene deuterato ($\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$, usato come solvente nelle analisi) a $\delta = 7,16$ ppm.

3.1.4 Spettroscopia IR

La radiazione infrarossa (IR) non ha energia sufficiente per causare le tipiche transizioni elettroniche. L'assorbimento IR è quindi limitato a specie molecolari che presentano piccole differenze di energie fra diversi stati vibrazionali e rotazionali.

Lo spettro infrarosso di un composto organico fornisce un'impronta digitale univoca.

Per verificare la purezza di alcuni composti sono state fatte delle analisi IR tramite uno strumento Galaxy Series FT-IR 3000 Mattson. I composti generalmente polverosi venivano sospesi in nujol, quindi macinati in un mortaio. La sospensione così ottenuta si stende fra due pastiglie di NaCl che fungono da finestra.

3.1.5 Analisi termiche

Sotto questo nome si raccolgono un gruppo di tecniche nelle quali una proprietà fisica di una sostanza viene misurata in funzione della temperatura, la quale segue un determinato programma.

In questo lavoro si sono utilizzati due metodi termici: la termogravimetria (TG) e l'analisi termica differenziale (DTA) (figura 3.2).

In una TG si effettua la registrazione continua della massa di un campione, in atmosfera controllata, in funzione della temperatura dello stesso o del tempo.

La variazione della temperatura può comportare un cambiamento della massa del composto e quindi fornire informazioni sulla sua decomposizione o sublimazione.

In una DTA si misura la differenza di temperatura fra una sostanza e un materiale di riferimento inerte durante un programma controllato di temperatura.

Questa differenza è strettamente legata alla presenza di transizioni di fase nel campione.

Infatti ogni sostanza è caratterizzata da un'energia libera ($G=H-TS$) il cui valore minimo indica la fase stabile. Una variazione di temperatura può portare ad un cambiamento di fase con conseguente assorbimento (processo endotermico) o cessione (processo esotermico) di calore da parte dell'analita. Durante questi processi la temperatura dello stesso risulterà diversa da quella del riferimento inerte (figura 3.3).

Lo strumento utilizzato è un *Netzsch STA (Simultaneous Thermal Analysis) 449C* che permette la misura simultanea sia di TG che di DTA.

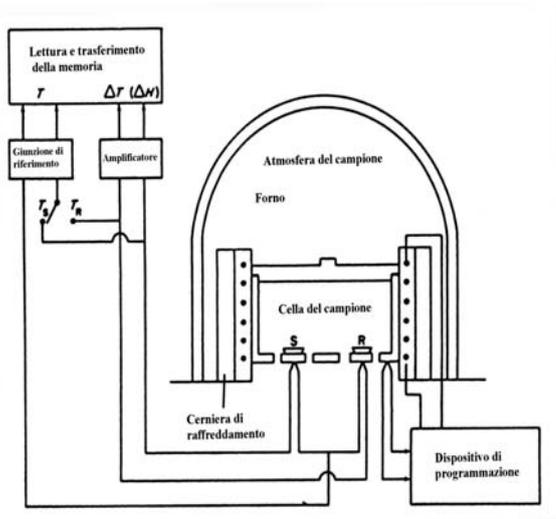


Figura 3.2 :Schema di un apparato DTA

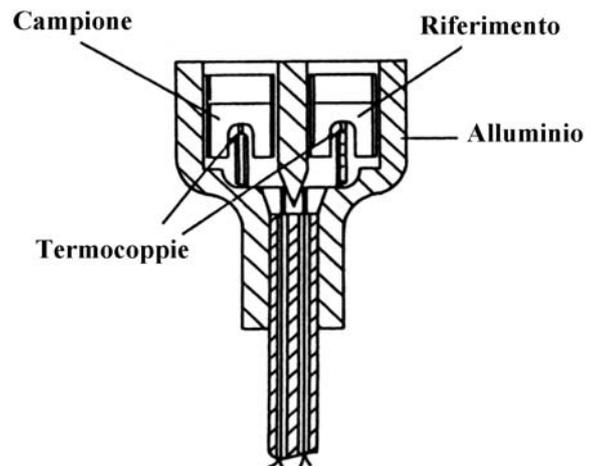


Figura 3.3 : Schema del portacampioni

3.2 Caratterizzazione dei film

3.2.1 Spettroscopia elettronica

La spettroscopia XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*), nota anche come ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*) è una tecnica che permette l'analisi superficiale dei campioni e risulta quindi adatta per lo studio di *films* depositati.

Uno strumento XPS (figura 3.4) è costituito da una sorgente di raggi X con i quali si bombarda il campione posto in una camera mantenuta in alto vuoto (HV). La radiazione X incidendo sul campione provoca l'emissione di fotoelettroni di cui si andrà ad analizzare l'energia cinetica che è strettamente collegata al materiale da cui essi provengono.

Il bilancio energetico del processo è descritto dalla relazione : $E_k = h\nu - E_b - \phi$, dove E_k è l'energia cinetica del fotoelettrone, E_b la sua energia di legame (*Binding Energy*, *B.E.*), $h\nu$ l'energia della radiazione X incidente e ϕ la funzione lavoro del solido.

Una volta definita la frequenza (ν) della radiazione incidente, l'energia cinetica del fotoelettrone emesso dipenderà dalla specie atomica e dall'orbitale di origine e sarà tanto maggiore quanto più debolmente legato è l'elettrone.

Con questa tecnica si possono ottenere informazioni sia qualitative come: la natura delle specie chimiche presenti, il loro stato d'ossidazione, la natura e la geometria dell'intorno; che quantitative. Le prime si ricavano dai valori di B.E. ottenendo così uno spettro a banda larga, contenente tutti i picchi, detto *Survey*. Dall'intensità di ogni singolo picco, tramite opportuna integrazione, si ricavano informazioni quantitative sulla specie che esso descrive.

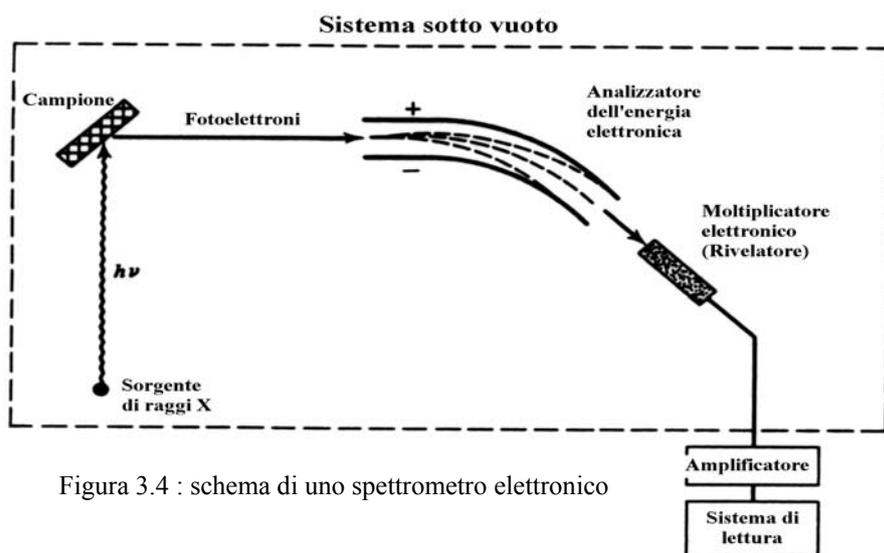


Figura 3.4 : schema di uno spettrometro elettronico

Lo strumento utilizzato è un *Perkin Elmer $\phi 5600ci$* che impiega come radiazione incidente la sorgente K_{α} dell'alluminio (di energia 1486,6 eV). La pressione di esercizio è di circa $4 \cdot 10^{-6}$ mbar, questo è reso necessario per minimizzare l'accumulo di inquinanti sul campione e per permettere che i fotoelettroni giungano all'analizzatore senza collidere o urtando il minor numero possibile di molecole di gas, che ne altererebbero l'energia cinetica.

Generalmente la calibrazione si esegue al picco caratteristico del C 1s, spesso presente come impurezza, al valore di $285,0 \pm 0,2$ eV.

L'analizzatore della macchina è composto da due emisferi concentrici fra i quali è creato un alto vuoto (figura 3.5). Si imposta un potenziale costante e piccolo fra i due emisferi di modo che solo gli elettroni con un'opportuna energia cinetica (*pass energy*) possano percorrere la corretta traiettoria fra le calotte che ne permetta l'arrivo al detector. Attraverso un dispositivo idoneo (*piatto di Herzog*, figura 3.6) si varia l'energia cinetica degli elettroni di modo che arrivino al detector. In funzione del potenziale da applicare ai *piatti di Herzog* si risale alle diverse energie cinetiche.

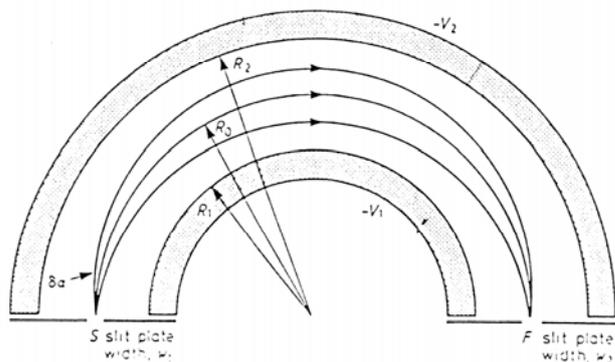


Figura 3.5 : Emisferi concentrici

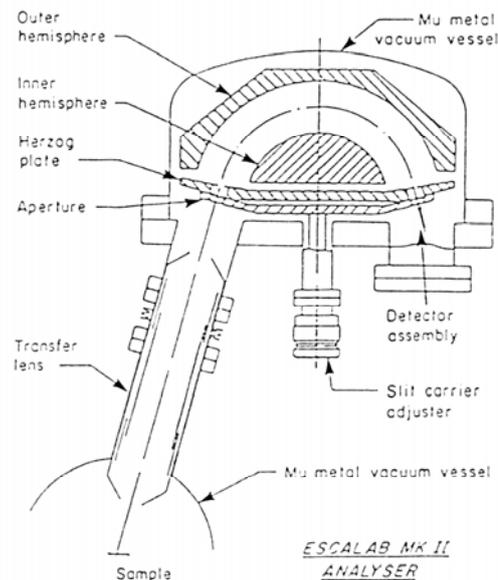


Figura 3.6 : Schema dell'analizzatore

Questa tecnica permetta anche l'analisi in profondità sfruttando lo *sputtering* ottenuto bombardando con ioni Ar^+ .

3.2.2 XRD

Nel 1913 Bragg diede una semplice spiegazione della diffrazione di raggi X da parte di un cristallo. Egli assunse che i raggi X incidenti fossero riflessi specularmente (cioè l'angolo di incidenza fosse uguale all'angolo di riflessione) da parte di piani paralleli di atomi (figura 3.7).

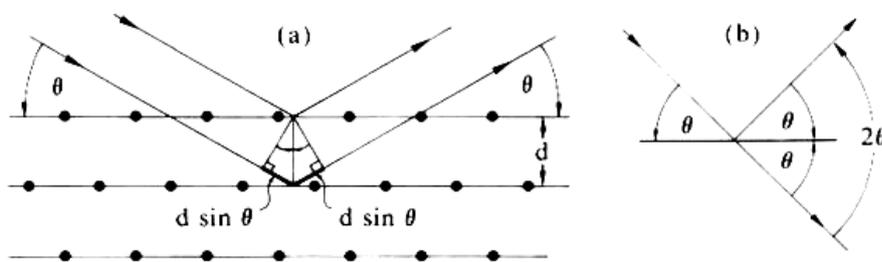


Figura 3.7 : diffrazione dei raggi X

Inoltre ogni piano di atomi deve riflettere solo una piccola frazione della radiazione incidente (fatto consistente con la grande profondità di penetrazione dei raggi X).

Quindi, macchie di diffrazione vengono osservate quando i raggi provenienti da piani adiacenti si sommano costruttivamente. La geometria del fenomeno richiede che la differenza di cammino tra raggi riflessi specularmente da due piani sia $2d\sin\theta$. Quando questa differenza è un numero intero di lunghezze d'onda si osserva interferenza costruttiva. Questa è la legge di Bragg [14]: $2d\sin\theta = n\lambda$, con d che rappresenta la distanza tra i piani in esame ed n l'ordine della riflessione. Poiché $\sin\theta \leq 1$ ne segue che $\lambda \leq 2d$, e quindi è fissato nel *range* dei raggi X il valore massimo che può avere la lunghezza d'onda della radiazione utilizzabile.

Le misure di diffrazione sono state eseguite con un diffrattometro delle polveri (figura 3.8) *PW1830 Philips* equipaggiato con un monocromatore ad alta risoluzione in grafite, un porta campioni fisso o rotante ed un contatore proporzionale a Xe.

Si utilizza come radiazione incidente la K_α del Cu ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$) a 40 kV e 30 mA.

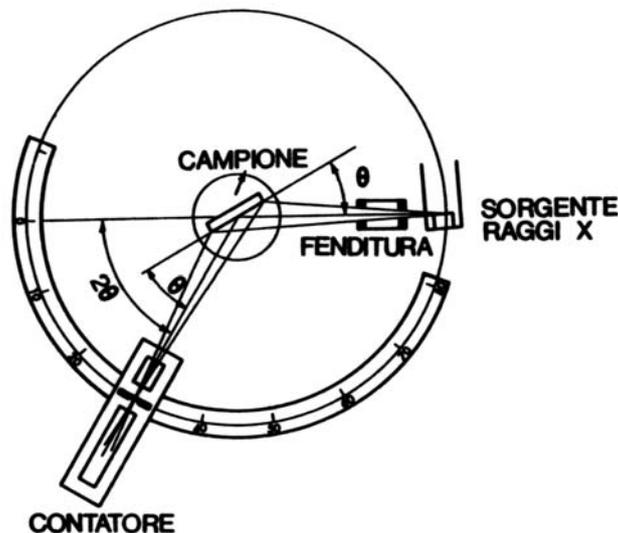


Figura 3.8 :diffrattometro delle polveri : disposizione sorgente, campione e rilevatore

Il metodo delle polveri è utilissimo ai fini diagnostici, cioè per riconoscere la natura di una sostanza cristallina poiché ogni sostanza ha un caratteristico spettro a raggi X. Le identificazioni sono state effettuate con l'ausilio del *JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standard) data bank*, che raccoglie oltre cinquemila spettri di sostanze standard. Inoltre dalla larghezza a metà altezza dei picchi (β) si possono trarre informazioni sulle dimensioni medie dei cristalliti (D) che compongono il materiale. β infatti risulta essere inversamente proporzionale a D secondo la formula di Debye-Scherrer : $\beta = K\lambda(D\cos\theta)^{-1}$, dove K è una costante legata alla geometria del materiale e, con buona approssimazione, si può assumere pari ad uno.

3.2.3 *Microscopia elettronica a scansione*

La microscopia elettronica a scansione (SEM) è una tecnica di caratterizzazione della superficie di un solido sia dal punto di vista della sua morfologia sia da quello della sua natura chimica. Essa permette di ottenere l'immagine della superficie attraverso l'emissione e la raccolta di elettroni secondari prodotti negli strati superficiali del campione da un fascio di elettroni opportunamente focalizzato.

L'interazione fra l'elettrone ed il materiale è accompagnata da una serie di fenomeni particolarmente complessi, che possono essere di tre diversi tipi:

- non diffusione degli elettroni;
- diffusione elastica degli elettroni;
- diffusione anaelastica degli elettroni.

Gli elettroni non diffusi non hanno apprezzabili interazioni con il campione e, di conseguenza, non danno immediate informazioni.

Gli elettroni che subiscono urti elastici, nell'interazione col campione, modificano la direzione di propagazione, con perdite di energie discrete (elettroni retrodiffusi). Questi elettroni, opportunamente raccolti, sono utilizzati per ottenere l'immagine SEM, dato che sono portatori di segnali principalmente compositivi.

La natura chimica del materiale influenza infatti il rapporto fra elettroni che incidono sulla superficie e quelli retrodiffusi. Se indichiamo con η tale rapporto, esso aumenta all'aumentare del numero atomico. Le zone a composizione diversa daranno perciò un segnale con intensità diversa, che verrà riportato sullo schermo con zone a contrasto differente, ricostruendo così l'immagine della superficie del campione.

Anche zone a morfologia diversa creano lo stesso effetto, dando così un'immagine topografica della superficie. Se il campione ha una diversa composizione chimica e morfologica l'immagine che si ottiene è una combinazione dei due effetti.

Gli elettroni che subiscono urti anaelastici sono alla base del processo che origina praticamente tutti i segnali. Essi danno vita a fononi, fotoni, elettroni secondari e raggi X caratteristici.

L'interazione di un elettrone primario (incidente) con una banda di valenza del campione, può generare l'espulsione di quest'ultimo come elettrone secondario a bassa energia (10-50 eV). Anche gli elettroni secondari sono largamente utilizzati per ricostruire l'immagine topografica del SEM. In analogia con i retrodiffusi si indica con δ il numero di elettroni secondari per ogni elettrone incidente. Tale coefficiente è

funzione della morfologia e composizione del materiale e quindi si riesce a ricostruire l'immagine del campione dal diverso contrasto che si ottiene sullo schermo per segnali provenienti da diversi punti della superficie.

Le immagini che si ottengono con questo segnale presentano un'alta risoluzione e profondità di campo.

Se il fascio elettronico incidente crea una vacanza in un orbitale interno, un elettrone di uno più esterno può occupare la "buca" cedendo l'energia in eccesso ad un altro elettrone esterno, portando quindi all'emissione Auger.

Si può eliminare l'energia in eccesso anche sotto forma di radiazione elettromagnetica nella regione dei raggi X. Questi sono caratteristici di ogni elemento, dato che la loro lunghezza d'onda è legata alle differenze energetiche dei livelli elettronici coinvolti nelle transizioni, e vengono utilizzati per l'identificazione degli elementi costituenti il materiale.

Uno spettro a fluorescenza, ottenuto diagrammando il numero di conteggi contro la lunghezza d'onda, o l'energia, permette di fare un'analisi qualitativa tramite l'identificazione dei picchi caratteristici degli elementi presenti. L'analisi quantitativa è molto più complessa, dato che non si può usare direttamente l'intensità dei raggi X emessi come indicatore della concentrazione. Si ricorre quindi a metodi di approssimazione che coinvolgono altri fattori quali: la fluorescenza secondaria, l'autoassorbimento, la resa in raggi X del materiale.

La limitazione principale della tecnica è l'impossibilità di distinguere l'intorno chimico degli elementi, il loro stato d'ossidazione e la loro geometria.

Generalmente uno strumento di questo tipo è costituito da:

- cannone elettronico;
- lenti magnetiche, per focalizzare il fascio elettronico;
- coppie di bobine elettromagnetiche, per spostare il fascio ed effettuare la scansione;
- un sistema di rilevazione dei segnali emessi dal campione;
- un sistema di trasmissione del segnale rivelato ad un sistema di presentazione dell'immagine;
- un porta campione libero di muoversi e ruotare attorno agli assi x,y,z.

Lo strumento utilizzato in questo lavoro è il modello *XL 40 LaB₆ Philips*, con sorgente ad esaboruro di lantanio ed equipaggiato con uno spettrometro *EDS windowless EDAX DX prime*.

3.2.4 Rutherford backscattering spectrometry (RBS)

L' RBS è una tecnica di analisi basata sul fenomeno di *scattering* descritto da Rutherford [15]. Un fascio di ioni leggeri (solitamente He^+ o He^{++}) ad alta energia (2-4 MeV) viene inviato sul campione; il detector è posto in modo tale da raccogliere le particelle retrodiffuse dal bersaglio (tipicamente si trova ad un angolo di 170° rispetto al bersaglio stesso, figura 3.9). L'energia degli ioni raccolti dipende dalla loro energia incidente e dalla massa degli atomi costituenti il campione colpito (dato che l'energia trasferita durante l'urto dipende dal rapporto fra le masse degli ioni e degli atomi del bersaglio).

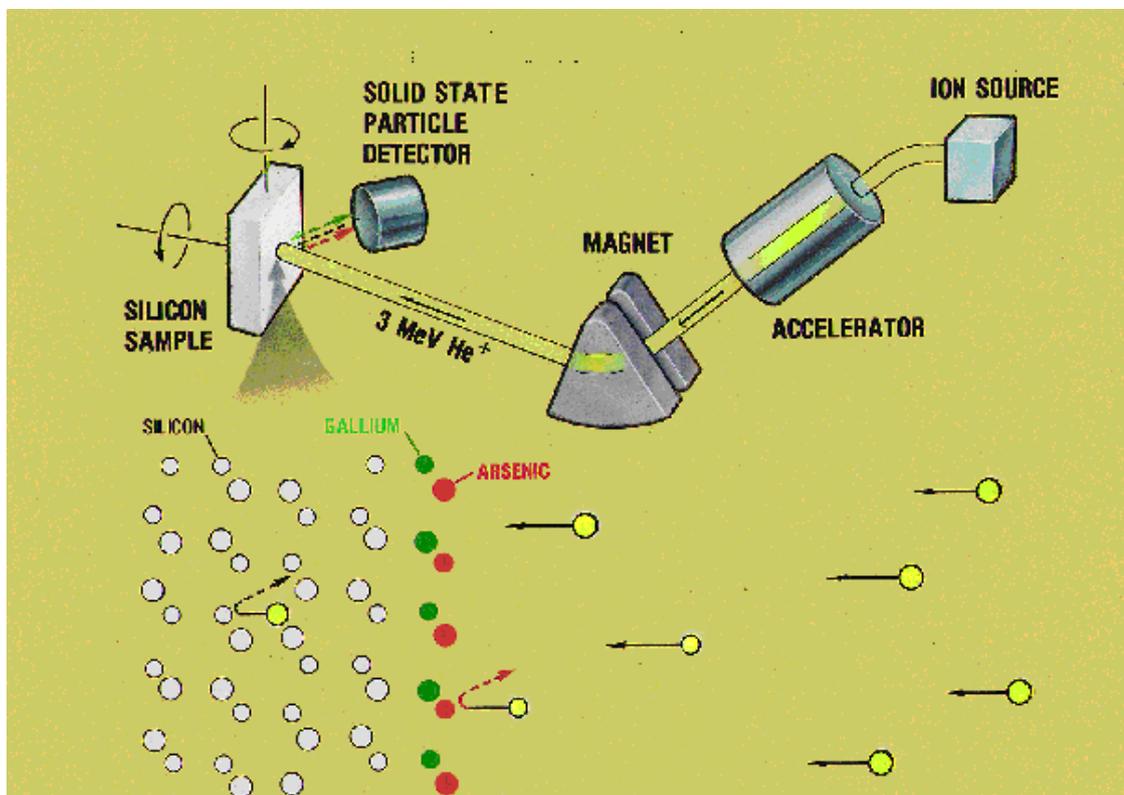


Figura 3.9 : Schema di uno spettrometro RBS.

Misurando l'energia e il numero degli ioni retrodiffusi (Y) si ottengono informazioni sulla composizione del campione. Infatti il numero relativo di particelle retrodiffuse da un atomo bersaglio entro un dato angolo solido è legato alla sezione d'urto differenziale che risulta essere proporzionale alla seconda potenza del numero atomico dell'atomo stesso :

$$Y = \sigma(\theta) \cdot \Omega \cdot Q \cdot N\Delta t$$

con:

- Ω = angolo solido sotteso dal detector;
- Q = numero di particelle incidenti;
- $N\Delta t$ = numero di atomi bersagli per unità di superficie;
- θ = direzione di scattering;
- $\sigma(\theta)$ = sezione d'urto di scattering di Rutherford, pari a

$$\sigma(\theta) \propto \left(\frac{Z_2}{E(t)} \right)^2 \quad \begin{array}{l} Z_2 = \text{numero atomico target;} \\ E(t) = \text{energia della particella alla profondità } t. \end{array}$$

Solo una piccola frazione di particelle incidenti urta immediatamente un nucleo atomico e viene retrodiffusa dalla superficie. La maggior parte degli ioni incidenti si impiantano nel campione dissipando la loro energia tramite interazioni con elettroni (*electronic stopping*, prevalente) e tramite urti casuali con i nuclei bersaglio (*nuclear stopping*, significativa per ioni a bassa energia). Le particelle retrodiffuse da un elemento in profondità nel campione hanno minor energia di quelle retrodiffuse dallo stesso elemento in superficie quindi l'RBS può essere utilizzato anche come strumento per studio di profili di profondità.

Se ho come bersaglio un composto si può calcolare la sua sezione d'urto di frenamento globale (*stopping cross section*) semplicemente con la regola di Bragg: $\varepsilon^{AmBn} = m\varepsilon^A + n\varepsilon^B$; questo perché ogni fenomeno di interazione si può considerare non affetto dai precedenti.

Le misure RBS in questa tesi sono state effettuate all'acceleratore CN dei LNL (laboratori nazionali di Legnaro, Italia), usando un fascio di ioni He^+ a 2 MeV.

Capitolo 4

Sintesi di precursori per il deposito

4.1 Scelta dei precursori

La scelta di un opportuno precursore per il deposito è il fulcro della tecnica MOCVD. Si sono quindi sintetizzati diversi precursori di modo da poter poi scegliere il più promettente (Figura 4.1).

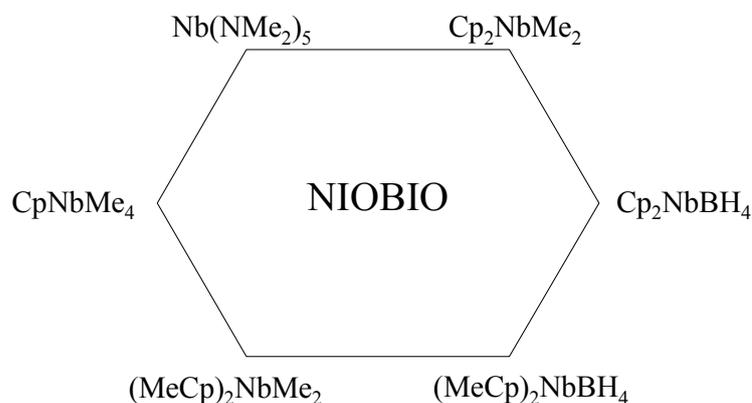


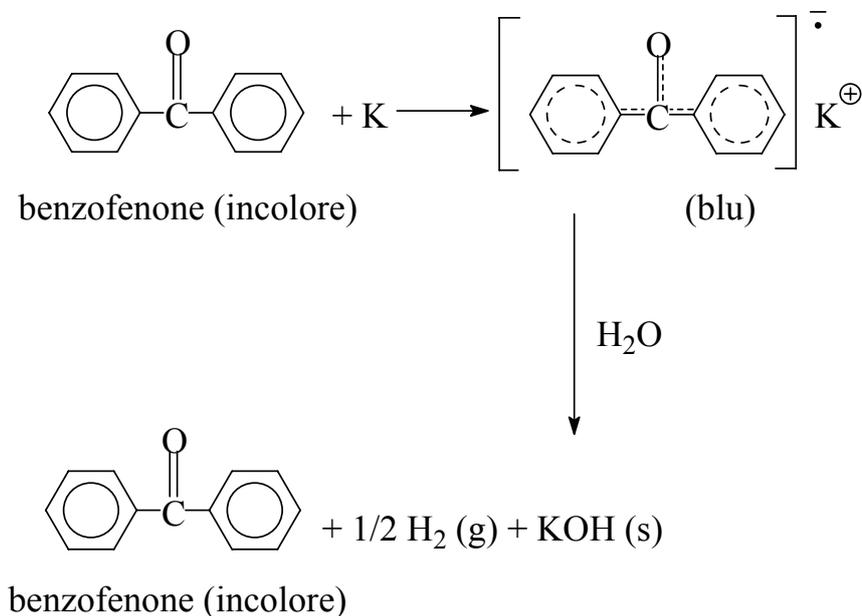
Figura 4.1: I precursori sintetizzati

La quasi totalità dei prodotti trattati nel lavoro di sintesi subiscono decomposizione in presenza d'ossigeno o d'acqua e quindi si è operato sempre in *dry-box*. Anche i solventi utilizzati sono stati anidrificati, nonostante il loro basso contenuto d'acqua; ad esempio: pentano 0,01 % (Aldrich), etere etilico (0,1%) (Aldrich), toluene 0,03 % (Aldrich).

La procedura di disidratazione prevede la distillazione dei solventi a pressione ambiente in presenza di benzofenone e di agenti essiccanti quali sodio o potassio metallici, finemente suddivisi.

Il sistema metallo-benzofenone è un potente riducente (schema 4.1): il metallo cede un elettrone al chetone, il quale lo stabilizza in modo efficace delocalizzandolo nei due anelli benzenici. La specie così costituita, solubile nei vari solventi da anidrificare, di colore blu intenso, riduce eventuali ossidanti cedendo a questi ultimi l'elettrone.

Il benzofenone accelera il trasferimento elettronico dal potassio all'elettrofilo, fungendo allo stesso tempo da indicatore. L'acqua eventualmente presente nel solvente viene eliminata sotto forma di idrossido del metallo.



Schema 4.1: schema d'azione del sistema potassio-benzofenone.

Anche la vetreria utilizzata viene anidrificata mediante lavaggio con acetone e riscaldamento in stufa a 100°C di modo da eliminare qualsiasi traccia residua di umidità.

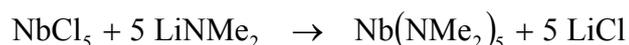
4.2 Sintesi dei precursori di niobio

Caratteristica principale di un buon precursore è di avere un'alta volatilità a temperature contenute. Questa è stata l'idea che ha guidato la nostra ricerca del precursore ottimale per il deposito di niobio metallico. Per il deposito di composti di niobio, in particolare l'ossido, vi sono già precursori commerciali comuni (quale l'etossido di niobio, $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$) ma questi non sono utilizzabili poiché un'ulteriore caratteristica che il precursore deve possedere è la totale assenza di ossigeno, infatti questo potrebbe precludere la formazione del metallo a favore dell'ossido data la maggior forza del legame niobio-ossigeno rispetto a quello niobio-niobio.

4.2.1 Sintesi della Pentakis(dimetilammide) di niobio(V)

Per ottenere l'ammide (figura 4.2) si fa gorgogliare della dimetilammina in 50 mL di litio butile 1,6 M (80 mmol) per circa un'ora e mezzo, ottenendo un solido incolore [16].

La sospensione viene evaporata, il solido residuo sospeso in pentano (circa 75 mL) e infine trattato con 4,3 g di NbCl₅ (16 mmol) :



Si ottiene una sospensione, formata da una soluzione verde-marrone ed un solido giallo chiaro, che si lascia in agitazione per venti ore e quindi si filtra. Il solido così ottenuto (LiCl) si lava con pentano (3x15 mL) e la soluzione ottenuta viene evaporata, portando ad un solido giallo-marrone (3,0 g) che viene sublimato a 130°C a pressione ridotta. Come prodotto finale si hanno 800 mg di un composto marrone scuro (resa 27 % rispetto al grezzo di reazione).

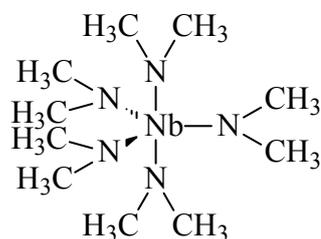


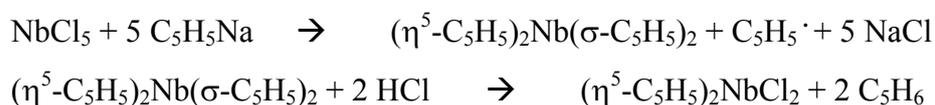
Figura 4.2: Struttura dell'ammide

Per verificare la purezza del composto si è effettuata un'analisi NMR in benzene deuterato (C₆D₅H), i valori del *chemical shift* sono: ¹H → 3,19 ppm , ¹³C → 46,9 ppm. La presenza di un solo picco per il protone e per il carbonio ci assicura che è presente un unico composto e quindi l'ammide è pura.

4.2.2 Sintesi del Dicloro-Bis(ciclopentadienil)niobio

Questo composto non viene utilizzato come precursore per il deposito ma come intermedio per molte sintesi successive.

La sintesi proposta è la seguente [17]:



I due composti di partenza sono niobio pentacloruro e sodio ciclopentadienile (NaCp). Mentre il cloruro era già preparato, il NaCp è stato sintetizzato come segue :

- *Sintesi del NaCp* [18]: 10 g di Na (0,4 mol) vengono messi in 400 mL di ciclopentadiene ottenuto per distillazione dal dicitlopentadiene (eccesso) ottenendo una soluzione trasparente con una leggera sfumatura giallina. Si inizia a scaldare e dopo circa 30 minuti attorno ai pezzi di sodio si forma una crosta bianca, NaCp; il processo è confermato dal gorgogliare di H₂ in un apposito *bubbler*:

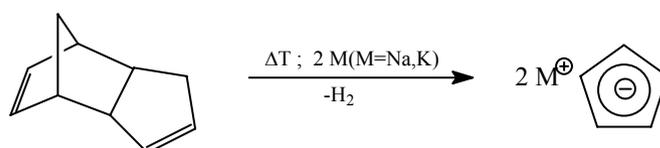
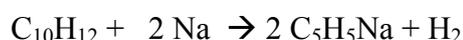


Figura 4.3 : Reazione per ottenere NaCp

Dopo circa 13 ore di riflusso, quando non si produce più H₂, si porta il pallone di reazione in *dry-box*, si filtra il precipitato, lo si lava più volte con n-pentano e lo si tira a secco tramite una pompa rotativa a palette. Si ottiene così una polvere biancastra, il sodio ciclopentadienile.

La sintesi del Cp₂NbCl₂ avviene in *dry-box*: 11,2 g di NaCp (127,1 mmol) sono dispersi in 250 mL di toluene, a temperatura ambiente, ottenendo una soluzione marrone. Alla miscela sotto agitazione vengono aggiunti 6,2 g (22,8 mmol) di NbCl₅, la soluzione diventa viola scuro, quasi nera. Si lascia in agitazione per 2 ore e 30 minuti,

quindi si filtra per eliminare NaCl. Il sale sul filtro viene ripetutamente lavato con toluene.

La soluzione ottenuta viene tirata a secco, ottenendo una fine polvere di colore nero, NbCp₄ (figura 4.4):

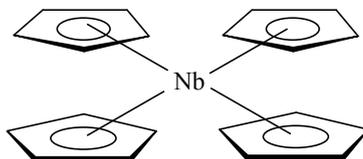


Figura 4.4: NbCp₄

Si sospende il preparato in etere etilico e quindi si aggiungono 160 mL di HCl 1 M (eccesso) in etere etilico. Si lascia in agitazione per 1 ora e 30 minuti e quindi si tira a secco il Cp₂NbCl₂.

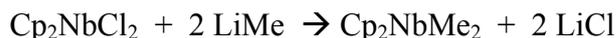
Il composto è stato caratterizzato tramite spettroscopia IR, che però non ha permesso una buona identificazione, e analisi elementare :

	Percentuali Teoriche	Percentuali Sperimentali
Carbonio	40,85 %	44,75 %
Idrogeno	3,43 %	3,55 %

I dati ottenuti, data la reattività della specie all'aria e quindi la possibile parziale decomposizione durante le fasi di trasporto nell'analizzatore, sono in discreto accordo con quelli teorici e quindi permettono di considerare puro il nostro composto.

4.2.3 Sintesi di Dimetil-Bis(ciclopentadienil)niobio

Anche questa sintesi si effettua in *dry-box* data l'elevata sensibilità del precursore all'ossigeno. Per preparare il Cp₂NbMe₂ si portano in soluzione di etere etilico 1,2 g di Cp₂NbCl₂ (4,0 mmol), si porta la soluzione a bassa temperatura e vi si aggiungono 5 mL di litio metile 1,6 M (8,0 mmol). Si lascia agitare per circa 10 minuti e quindi, evitato che la reazione avvenga in modo violento, si ritorna lentamente a temperatura ambiente lasciando agitare per 1 ora. La reazione attesa è la seguente [19]:



Si ottiene una soluzione scura che tirata a secco da un solido rosso-bruno che viene ripreso con n-pentano per eliminare eventuali impurezze.

Una volta tirato a secco il prodotto finale, un solido marrone, si effettua una prova di sublimazione per valutarne la volatilità: attorno ai 90°C inizia una lenta sublimazione del composto che porta alla formazione di una leggera patina sul dito freddo. Non ci si spinti oltre con la temperatura poiché il composto esplose a 128°C.

Data la pericolosità e la bassa volatilità del composto si è deciso di non utilizzarlo come precursore per i depositi.

4.2.4 Sintesi del Bis(ciclopentadienil)niobio-Boroidruro

Per ottenere il Cp_2NbBH_4 si è operato in *dry-box* data l'elevatissima sensibilità del composto all'aria; infatti se esposto anche a piccole quantità di ossigeno si decompone immediatamente liberando un denso fumo bianco.

In questa preparativa abbiamo fatto reagire 3,0 g di Cp_2NbCl_2 (10,2 mmol) in soluzione di dimetossietano (DME) con 1,2 g di NaBH_4 (31 mmol, in eccesso). Si lascia ad agitare per circa 1 ora e 30 minuti fintanto che la soluzione non diventa verde scuro e l'effervescenza iniziale svanisce del tutto [20]:



La soluzione viene filtrata in modo da eliminare NaCl e l'eccesso di NaBH_4 , quindi si tira a secco e si riprende con DME per eliminare eventuali impurezze (bisogna prestare attenzione ai residui sui filtri poiché risultano piroforici).

Le acque di filtraggio si tirano nuovamente a secco così da ottenere un composto verde.

Un altro modo per purificare il precursore anziché riprenderlo con DME consiste nel sublimarlo. La sublimazione avviene attorno ai 120°C ottenendo sul dito freddo un solido di un bel verde vivo e di consistenza spugnosa. Purtroppo però il prodotto sublimato non vola più, neanche a temperature superiori, ma si decompone

direttamente. La spiegazione di questo comportamento si può attribuire alla oligomerizzazione dei boruri con conseguente formazione di specie per nulla volatili.

Si è in seguito osservato sperimentalmente (tramite l'analisi di film depositati) che, ai fini del suo utilizzo come precursore per il deposito, il Cp_2NbBH_4 non necessita della purificazione poiché le eventuali specie inquinanti volano a temperature superiori e non influenzano i *films* cresciuti.

Va notato che affinché la reazione avvenisse è stato necessario purificare il sodio boroidruro (puro al 99 % della *Aldrich*): per questo processo si estrae per circa otto ore con isopropilammide (precedentemente distillata su K_2CO_3) in un soxhlet nel cui dito si mette il NaBH_4 . I cristalli bianchi che si formano vengono filtrati, lavati per tre volte con etere etilico e tirati a secco [21].

Il dicilopentadienilniobio-boroidruro è stato caratterizzato con varie tecniche :

- *spettrometria di risonanza magnetica* : si è effettuata l'analisi del composto usando come nuclei di riferimento sia l' ^1H (figura 4.5) che il ^{13}C (figura 4.6):

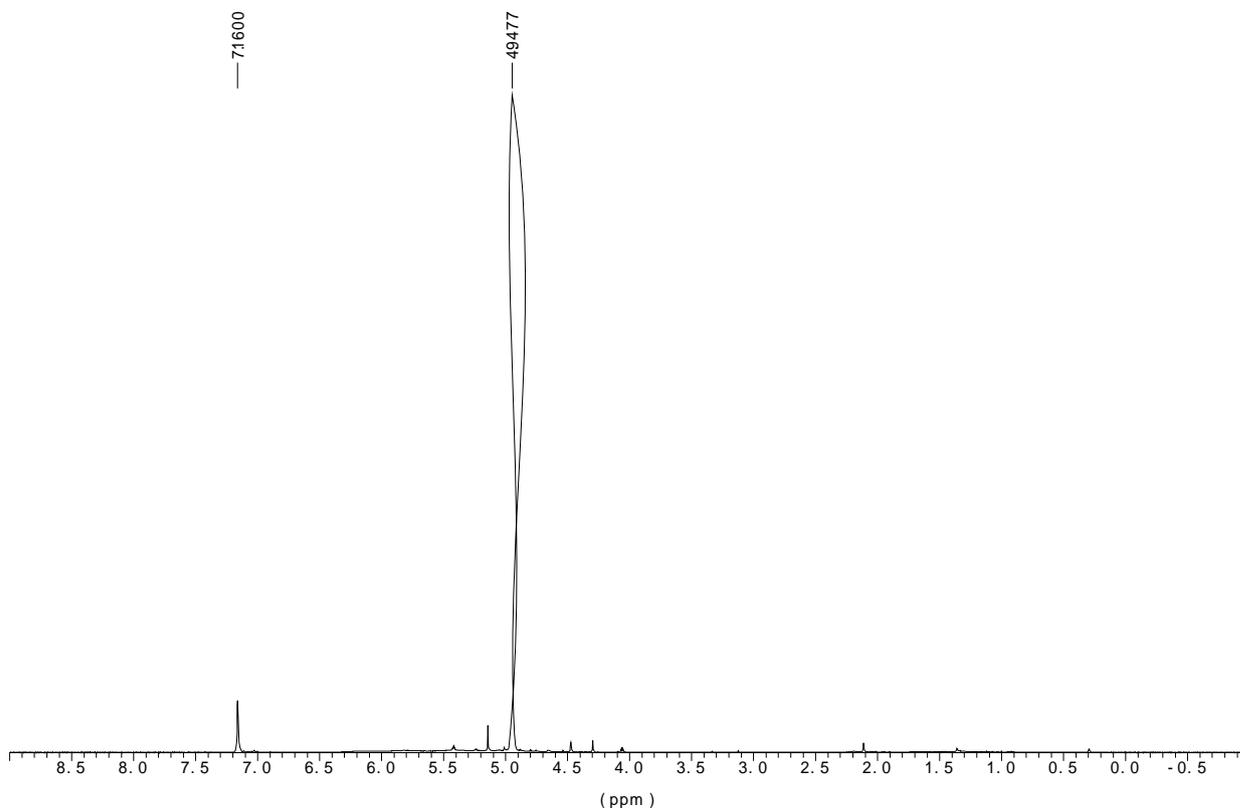


Figura 4.5 : Spettro ^1H -NMR del Cp_2NbBH_4

Analizzando lo spettro dell' ^1H si nota il picco del benzene deuterato ($\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$, solvente usato per l'analisi) che cade a 7,16 ppm e il picco del Cp a 4,95 ppm.

Il BH_4 dovrebbe produrre un multipletto a bassa intensità. In realtà quello che si osserva nello spettro è un segnale *broad* di bassissima intensità fra i 4,5 ppm e i 5,5 ppm.

Questo comportamento è dovuto alla vicinanza della specie ad un nucleo paramagnetico quale il niobio che velocizza il tempo di rilassamento spin-reticolo e quindi, coerentemente col principio di indeterminazione ($\Delta E \Delta T \approx h/2\pi$), aumenta l'incertezza sull'energia portando ad un allargamento dei picchi con conseguente loro sovrapposizione.

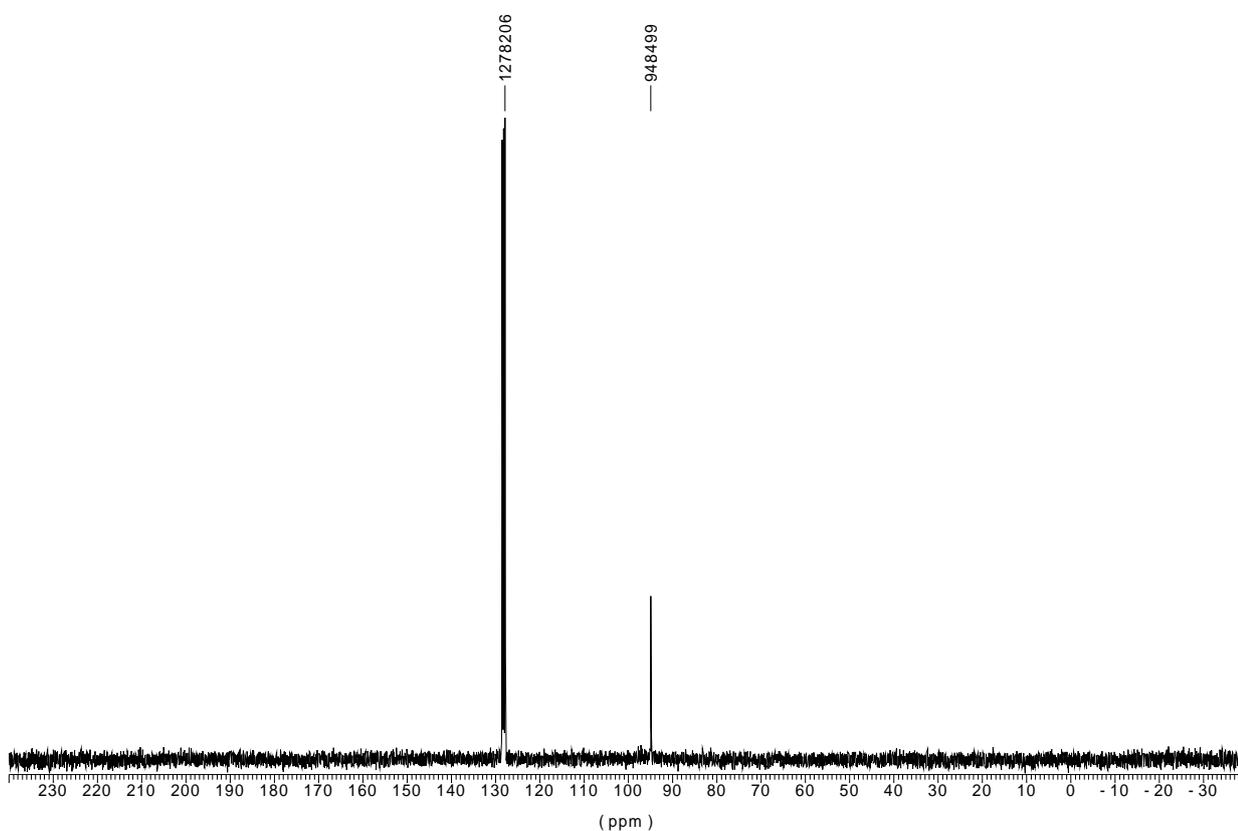


Figura 4.6 : Spettro ^{13}C -NMR del Cp_2NbBH_4

Nello spettro del ^{13}C , a conferma di quanto visto con ^1H , si osserva il picco del Cp 94,85 ppm e il segnale del solvente attorno ai 127,82 ppm.

Questa caratterizzazione ci assicura che nel nostro composto è presente il gruppo ciclopentadienile e presumibilmente anche il boroidruro.

- *spettroscopia IR*: Lo spettro IR del Cp_2NbBH_4 è stato confrontato con gli analoghi spettri del NbCp_4 e del nujol (solvente il cui viene disperso l'analita). Nel Cp_2BH_4 e nel NbCp_4 si nota la comparsa di alcuni picchi non presenti nel nujol che si possono riferire al gruppo ciclopentadienile ma purtroppo data la scarsa risoluzione e l'alto numero di modulazioni presenti l'analisi non permette di caratterizzare la specie in maniera definitiva.
- *analisi elementare*: come già accennato in casi precedenti, data l'alta sensibilità all'aria del composto, i risultati di questa analisi non presentano ottime precisioni:

	Percentuali Teoriche	Percentuali Sperimentali
Carbonio	50,48 %	40,33 %
Idrogeno	5,93 %	4,69 %

La cosa interessante da osservare è che ripetute analisi sullo stesso composto ottenuto in diverse preparative portano all'incirca alle stesse percentuali sperimentali e quindi la discrepanza fra i dati raccolti e quelli teorici è da ascrivere alla decomposizione del composto.

- *termogravimetria*: sono state effettuate diverse prove termogravimetriche e in tutte la perdita di peso del campione è stata pressoché nulla. Nei test effettuati fermandosi a 130°C (poco sopra la temperatura di sublimazione del composto) la perdita media di peso riscontrata si aggira attorno al 2%. Si è effettuata una prova spingendosi fino a 600°C ottenendo una perdita in peso pari al 5,5% concentrata quasi esclusivamente fra i 150 e i 500°C .

Questo comportamento assieme alle evidenze sperimentali che il precursore vola (prova di sublimazione e depositi) ci assicura che il composto utilizzato durante le TG si è decomposto durante il caricamento nella macchina, nonostante questo sia stato effettuato sotto flusso di azoto e con la maggior accuratezza possibile.

4.2.5 Sintesi del Bis(metilciclopentadienil)niobio-Boroidruro

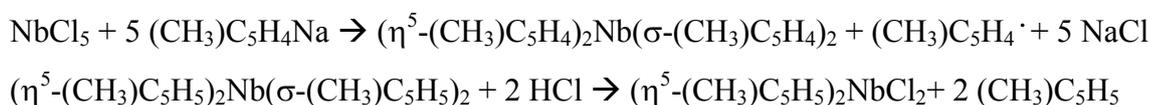
Per la sintesi di questo precursore si è deciso di operare due preparative diverse: una seguendo la medesima strada della sintesi del Cp_2NbBH_4 , mentre la seconda sfrutta la riduzione del cloruro di niobio(V).

4.2.5.1 Prima sintesi del $(\text{MeCp})_2\text{NbBH}_4$

Questa preparativa è analoga a quello col corrispettivo non metilato [22]:



Il composto di partenza (dicloro-bis(metilciclopentadienil)niobio) si ottiene tramite reazione fra il sodio metilciclopentadienile (NaMeCp), ottenuto con la stessa procedura del NaCp partendo però da metilciclopentadiene dimero anziché da diciclopentadiene, e il niobio cloruro:



La reazione si effettua con 11,1 g di $(\text{CH}_3\text{)C}_5\text{H}_4\text{Na}$ (128,1 mmol) che vengono dispersi in circa 250 mL di DME, ottenendo una soluzione di colore marrone. Alla miscela si aggiungono 6,9 g di NbCl_5 (25,7 mmol), la reazione è esotermica e il colore vira ad un rosso vinaccia. Si lascia in agitazione per circa tre ore e quindi si filtra per eliminare il sodio cloruro. Si lava il filtrato ripetutamente con DME e si tirano a secco le acque di filtraggio ottenendo $\text{Nb}(\text{CH}_3\text{Cp})_4$.

Il composto ottenuto (una polvere di colore scuro) si scioglie in etere etilico e vi si aggiungono 180 mL di HCl 1 M in etere etilico. Si lascia agitare la soluzione per due ore e si tira a secco.

Si ottiene un precipitato scuro e coloso che viene caratterizzato tramite analisi elementare:

	Percentuali Teoriche	Percentuali Sperimentali
Carbonio	44,75 %	43,21 %
Idrogeno	4,38 %	6,22 %

Una volta preparato il composto di partenza ne abbiamo fatto reagire 1,0 g (3,1 mmol) con 0,35 g (9,3 mmol) di NaBH₄ in DME, secondo la reazione:



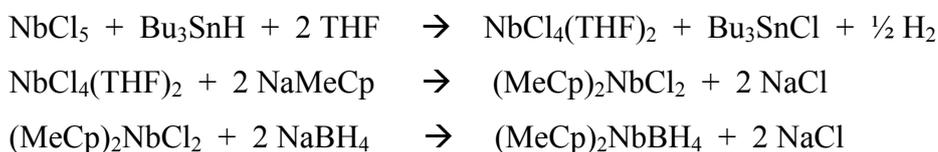
La reazione risulta esotermica e presenta un effervescenza iniziale. Si è lasciato in agitazione per circa 1 ora e 30 minuti ottenendo una sospensione scura che viene filtrata per eliminare NaCl. Le acque di filtraggio, di colore marrone, vengono tirate a secco dando un solido scuro di consistenza collosa, (CH₃Cp)₂BH₄.

Anche in questo caso i residui di filtraggio risultano piroforici.

4.2.5.2 Seconda sintesi del (MeCp)₂NbBH₄

Questa preparativa si differenzia dalla precedente per il modo in cui si sintetizza il (MeCp)₂NbCl₂, mentre la reazione con il NaBH₄ è la medesima.

Per ottenere il composto si vuole seguire lo schema [23-24]:



Si sono sciolti 1,8 g di NbCl₅ in 30 mL di toluene a bassa temperatura. Vi si aggiunge una soluzione di 2,0 g di Bu₃SnH (6,9 mmol) in 3,1 mL di THF (38,8 mmol).

(Il NbCl₅ è una polvere gialla che dopo l'aggiunta del THF da una soluzione rosso-violetta.)

Si lascia in agitazione 20 minuti ottenendo una soluzione di colore oca che viene filtrata e i residui lavati con toluene (2 mL) e pentano (3x3 mL).

Il residuo sul filtro è il nostro prodotto che si presenta come una polvere gialla chiara, che viene essiccata mediante aspirazione da vuoto.

Si prendono quindi 0,3 g di $\text{NbCl}_4(\text{THF})_2$ (0,8 mmol) si sciolgono in THF e vi si aggiunge una sospensione di 0,2 g di $\text{Na}(\text{MeCp})$ (1,6 mmol) in THF.

Si ottiene una soluzione viola scuro che si lascia ad agitare a basse temperature per 15 minuti e quindi si porta a temperatura ambiente continuando l'agitazione per circa 30 minuti. Si filtra la soluzione per eliminare NaCl , che viene lavato con THF e quindi si tirano a secco le acque ottenendo $(\text{MeCp})_2\text{NbCl}_2$.

Si procede poi alla reazione con il sodio boroidruro come nel caso precedente.

In entrambe le preparative la resa della reazione è molto bassa, il prodotto è di difficile manipolazione data la sua consistenza collosa, non presenta temperatura di sublimazione nettamente migliore ed è più difficile ottenerlo puro rispetto al non metilato: questi sono i motivi per i quali questo precursore non si è utilizzato per depositi.

4.2.6 Sintesi del Dimetil-Bis(metilciclopentadienil)niobio

Per preparare il $(\text{MeCp})_2\text{NbMe}_2$ si segue la stessa via usata per il Cp_2NbMe_2 :



In soluzione di etere etilico si mette 1,0 g di $(\text{MeCp})_2\text{NbCl}_2$ (3,1 mmol) e si porta a basse temperature (circa 0°C). Si aggiungono 3,9 mL di LiMe 1,6 M (6,2 mmol). Si lascia ad agitare dapprima a basse temperature per 10 minuti e quindi a temperatura ambiente per 1 ora. Dopo circa 30 minuti di agitazione la soluzione vira da marrone a verde scuro.

Conclusa la reazione si filtra il LiCl prodotto e si tirano a secco le acque di filtraggio.

Si ottiene un composto di consistenza collosa e di colore verde scuro, il $(\text{MeCp})_2\text{NbMe}_2$.

Abbiamo quindi effettuato una prova di sublimazione: il dato in letteratura indica una temperatura di sublimazione di 80°C ; attorno ai 90°C sul dito freddo inizia a depositarsi una patina verde. Non si è saliti ulteriormente con la temperatura perché il composto esplode a 128°C .

Confrontando le analisi NMR del prodotto prima e dopo la sublimazione si osserva che il non sublimato non risulta puro. Per purificarlo lo si riprende con pentano, fermando sul filtro delle impurezze, e lo si riporta a secco.

Anche questo precursore si è deciso di non utilizzarlo per i depositi perché: è esplosivo ad alte temperature, presenta consistenza collosa con conseguente scarsa maneggevolezza, la resa di reazione è bassa, il composto sublima lentamente, il composto difficilmente si ottiene puro.

4.2.7 Sintesi del Ciclopentadienilniobio-Tetrametile

Anche questa sintesi viene effettuata in *dry-box* data la sensibilità all'aria delle specie di partenza e del precursore da generare.

La reazione che si vuole ottenere è la seguente:



Si scioglie 1,0 g di CpNbCl_4 (3,3 mmol), che si presenta come una polvere di colore marroncino, in etere etilico, portando la soluzione a basse temperature. Si aggiungono goccia a goccia 8,3 mL di LiMe, 1,6 M in etere etilico (13,3 mmol), lasciando in agitazione per circa 2 ore.

Si continua poi ad agitare per circa 20 ore riportando la soluzione a temperatura ambiente. Si ottiene una soluzione marrone scura che viene filtrata e i residui lavati tre volte con etere.

La soluzione ottenuta viene tirata a secco ottenendo un solido scuro. Questo viene purificato dal LiCl, che risulta leggermente solubile in etere, riprendendolo con esano, ottenendo un solido verde scuro.

Bisogna prestare attenzione ai residui di filtraggio perché ancora una volta risultano piroforici.

La caratterizzazione del composto avviene tramite analisi elementare e ^1H -NMR:

- *analisi elementare*: i risultati dell'analisi elementare sono confortanti, assicurandoci la reazione ha portato alla completa sostituzione degli atomi di cloro con i metili senza la generazione di specie intermedie o la riduzione del niobio con conseguente minor mutilazione:

	Percentuali Teoriche	Percentuali Sperimentali
Carbonio	49,96 %	49,22 %
Idrogeno	7,85 %	7,82 %

- *spettroscopia di risonanza magnetica*: si è effettuata l'analisi del composto usando come nucleo di riferimento l' ^1H (figura 4.7):

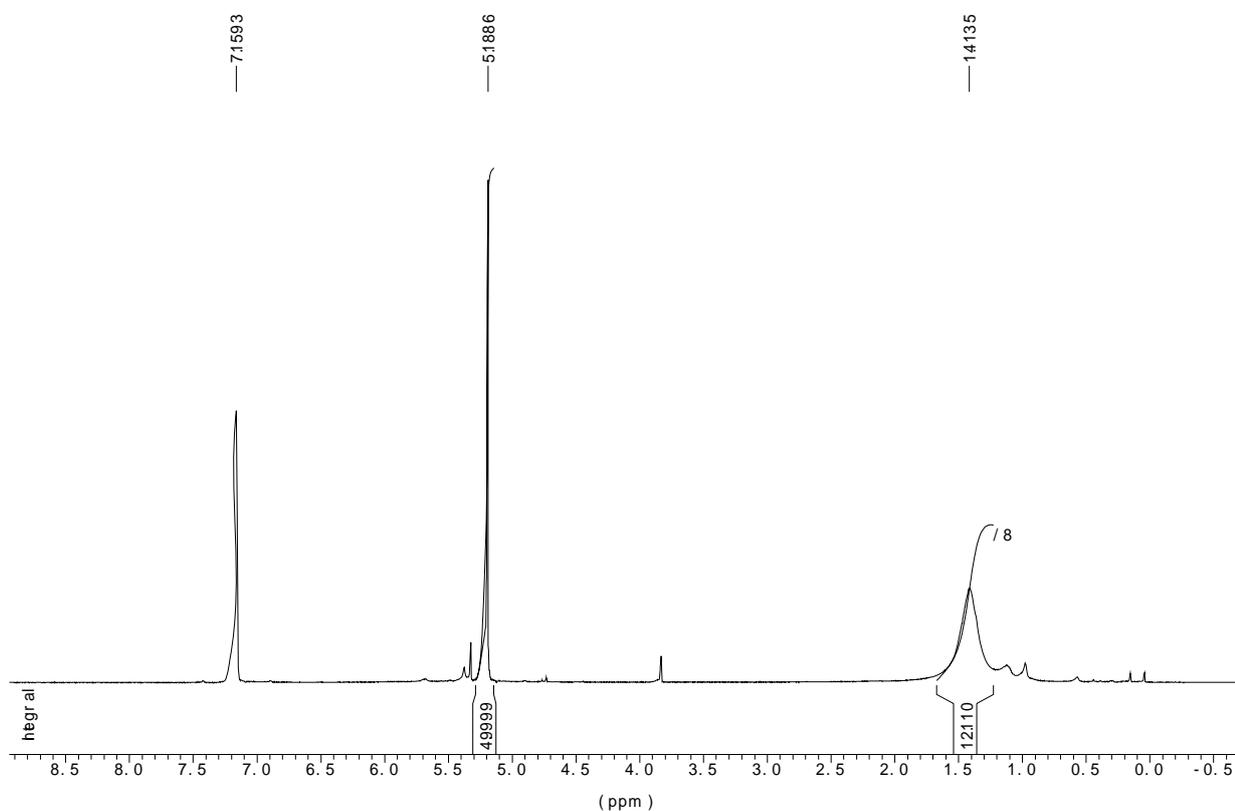


Figura 4.7 : Spettro ^1H -NMR del CpNbMe_4 .

Dallo spettro si possono individuare quattro picchi caratteristici: il primo, a 7,16 ppm, è quello del C_6D_5H che viene utilizzato come solvente per l'analisi; il secondo, a 5,19 ppm, è quello relativo al gruppo ciclopentadienilico; il terzo, che cade circa a 3,80 ppm, è dovuto a impurezze; l'ultimo, a 1,41 ppm, è il segnale dei gruppi metilici presenti nel composto. Questo picco risulta molto allargato a causa del paramagnetismo del niobio.

La conferma che il prodotto sintetizzato sia effettivamente $CpNbMe_4$ e non una fase intermedia sgradita risiede nell'integrazione dei picchi caratteristici in accordo alla formulazione proposta.

Va sottolineato che particolare importanza nella preparativa riveste la purificazione del composto tramite esano. Infatti, come si può notare dagli spettri 1H -NMR relativi (figura 4.8), il preparato risulta ricco di impurezza:

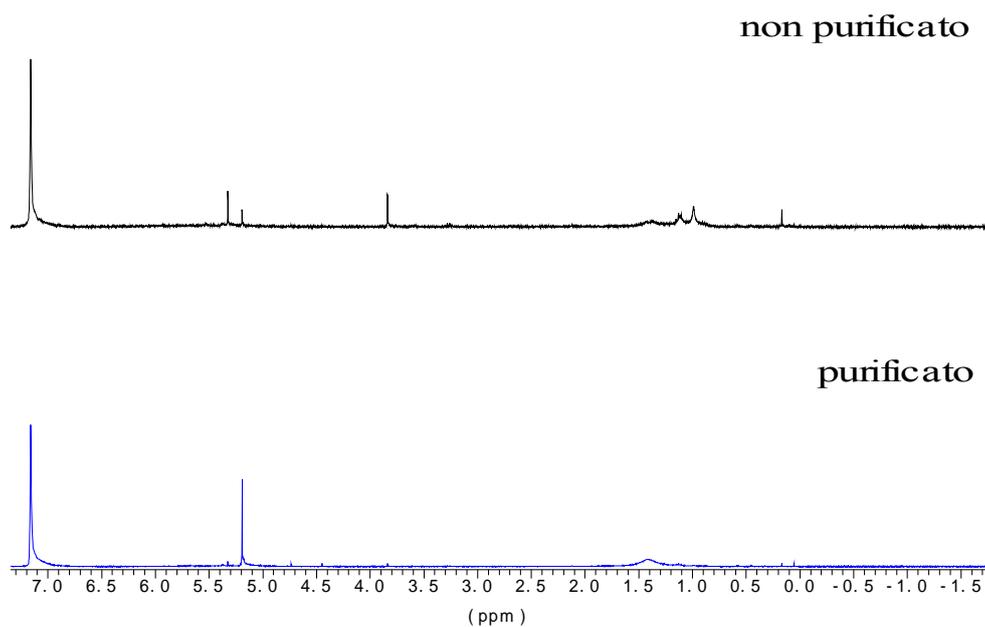


Figura 4.8 : Spettro 1H -NMR del $CpNbMe_4$ prima e dopo la purificazione.

4.2.8 Sintesi del Ciclopentadienilniobio-Tetracloruro

Dato l'alto costo di mercato del CpNbCl_4 si è tentato di ottenerlo mediante il seguente schema [25]:



La sintesi del composto intermedio, trimetilsililciclopentadiene, è stata effettuata in due modi diversi poiché non si conosceva la reattività delle specie coinvolte: dapprima a basse temperature, di modo che, se la reazione fosse stata violenta non si sarebbe rischiato di rovinare la sintesi; poi la stessa reazione si realizza lasciando le specie a riflusso per alcune ore.

Le due sintesi sono avvenute come segue :

- *sintesi a freddo*: 7,6 g di NaCp (86,8 mmol) vengono sospesi in esano, si porta il tutto a bassa temperatura (circa -30°C), e quindi si aggiungono circa 11 mL di Me_3SiCl (86,8 mmol) precedentemente diluito anch'esso in esano. Si lascia in agitazione a basse temperature per circa 1 ora e quindi si continua l'agitazione a temperatura ambiente per circa 20 ore, ottenendo una soluzione arancione chiaro. Si filtra il tutto e il NaCl residuo viene lavato 3 volte con esano (mantenendo però un colore arancio anziché sbiancare). Le acque di filtraggio, di colore giallo si distillano di modo da eliminare l'esano (b.p. 83°C) e quindi ottenere il Me_3SiCp puro (b.p. 134°C).
- *sintesi a caldo*: questa volta l'aggiunta del Me_3SiCl (5,5 mL, 43,4 mmol) al NaCp (3,8 g, 43,4 mmol) si effettua a temperatura ambiente, si osserva una reazione energica con brusco viraggio del colore da giallo ad arancione. La soluzione si porta a riflusso e si lascia in agitazione per 5 ore e quindi si filtra. Il filtrato viene lavato 3 volte con esano (rimanendo ancora arancione chiaro) e le acque di filtraggio distillate per eliminare l'esano. In caldaia rimane come nel caso precedente un liquido giallo trasparente.

Per caratterizzare i due liquidi si è effettuata l'analisi $^1\text{H-NMR}$ (figure 4.9-4.10):

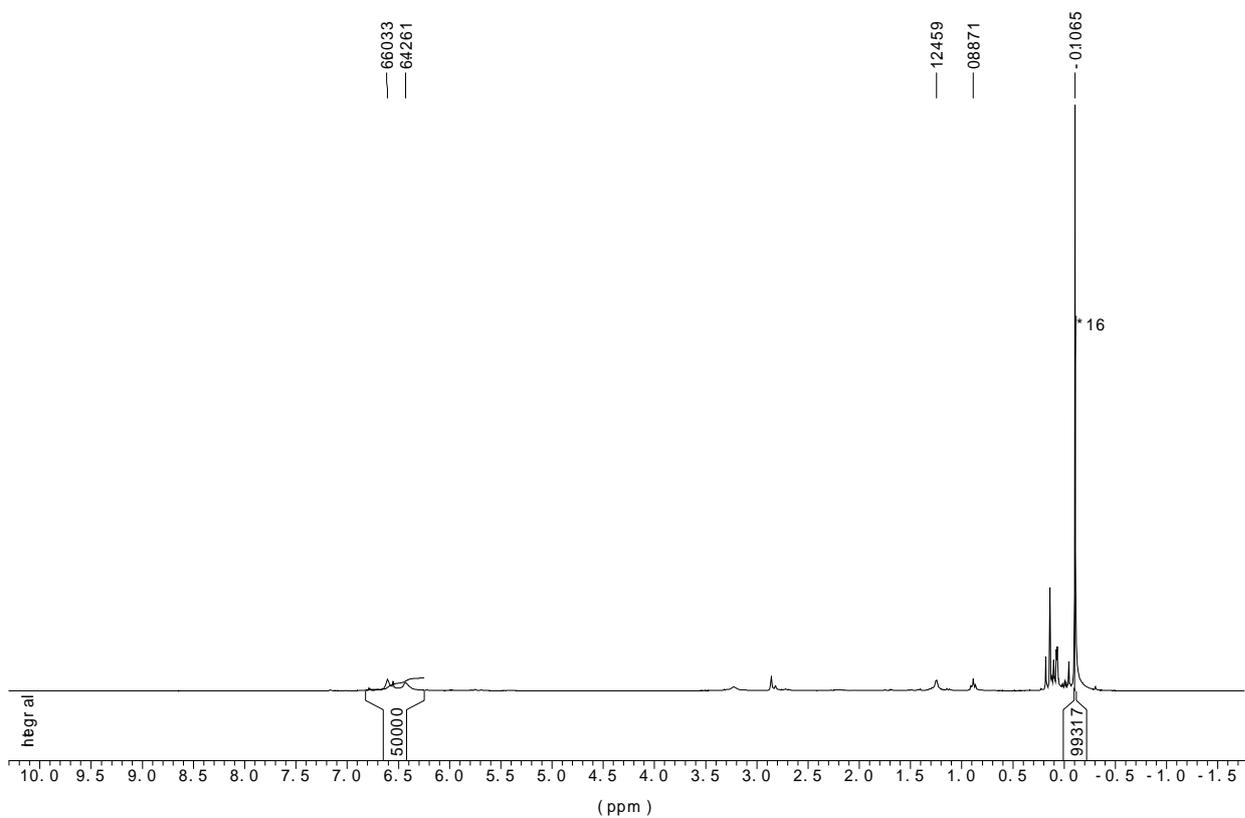


Figura 4.9 : Spettro $^1\text{H-NMR}$ del Me_3SiCp da sintesi a freddo

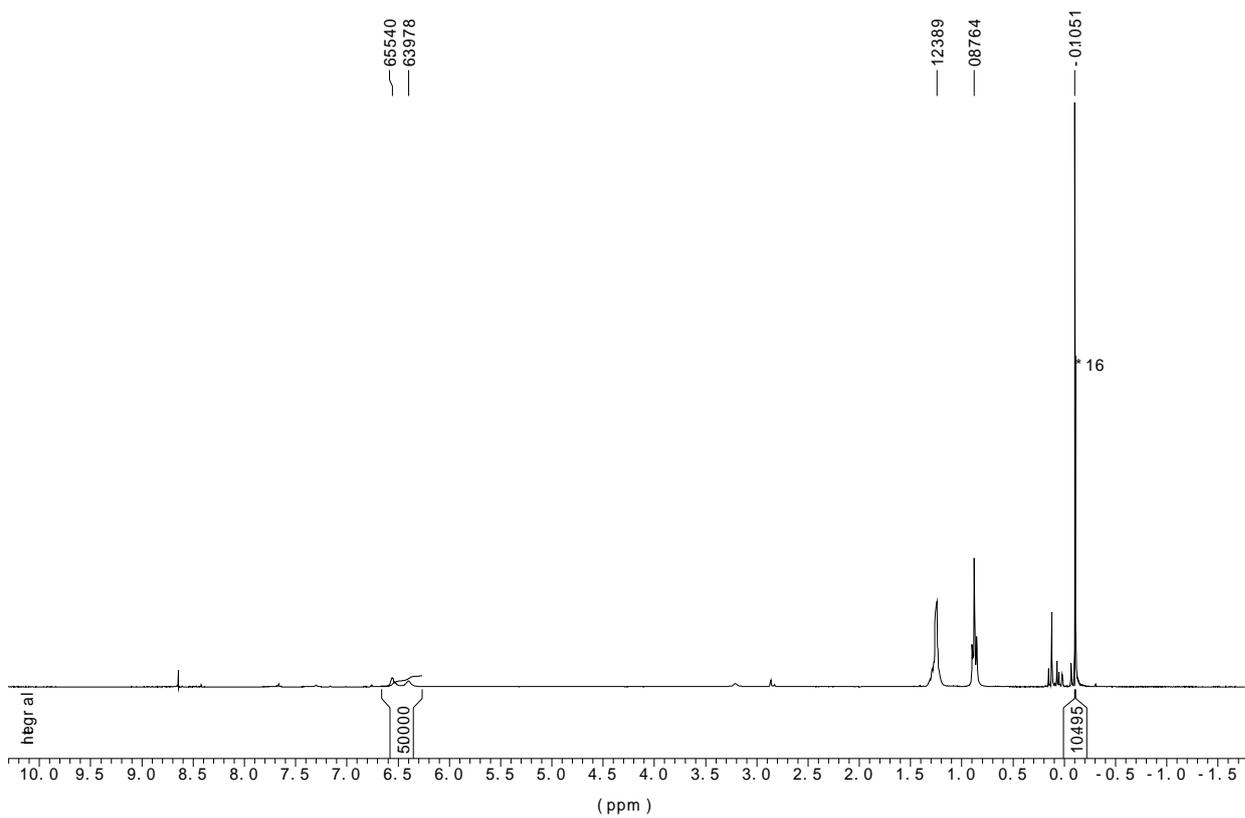


Figura 4.10 : Spettro $^1\text{H-NMR}$ del Me_3SiCp da sintesi a caldo.

In entrambi gli spettri si osservano gli stessi picchi caratteristici:

- attorno ai 6,5 ppm cade il segnale del Cp. Questo dovrebbe essere composto da tre gruppi di segnali dato che vi sono tre gruppi di idrogeni non equivalenti. La marcata differenza con il picco singolo osservato nei precursori precedenti risiede nel fatto che qui il Cp non è più legato η^5 col Nb ma covalentemente al Si. Il Cp non cade attorno ai 5 ppm come nei casi dei CpNbMe₄ o CpNbBH₄ perché non si ha più l'atomo di niobio che essendo paramagnetico porta ad una variazione del campo magnetico locale, con conseguente variazione della frequenza risentita dai protoni (ν_0), e quindi ad uno spostamento chimico diverso ($\delta = (\nu_{\text{sost}} - \nu_{\text{rif}}) / \nu_0$). Nel nostro caso il campo locale aumenta con relativo spostamento a valori di δ minori.
- Attorno a 1,2 e 0,9 ppm cadono i due segnali caratteristici dell'esano che indicano che la sua distillazione non è stata completa, soprattutto nella sintesi a caldo.
- Attorno a -0,1 infine cade il segnale dei metili. Questo è preceduto da una modulazione complessa probabilmente dovuta a prodotti metilati ottenuti come scarti dalla nostra reazione.

L'integrazione dei vari picchi caratteristici conferma che il prodotto sintetizzato è realmente Me₃SiCp e non qualche fase sgradita.

Il segnale del solvente risulta molto debole ed è a 7,16 ppm, lo si è osservato andando ad ingrandire la zona di interesse.

Per avere un'ulteriore conferma sul nostro composto si fa anche un'analisi ^{13}C -NMR (figure 4.11-4.12):

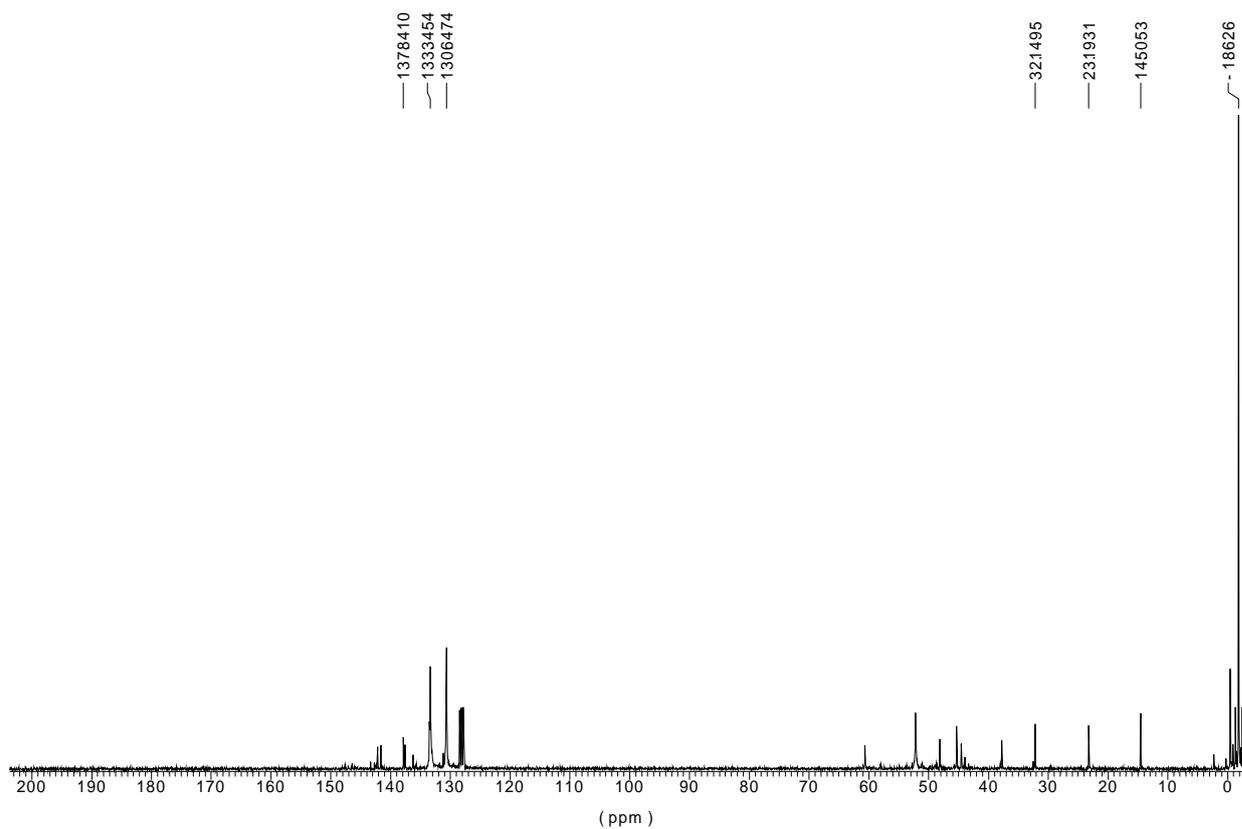


Figura 4.11 : Spettro ^{13}C -NMR del Me_3SiCp da sintesi a freddo.

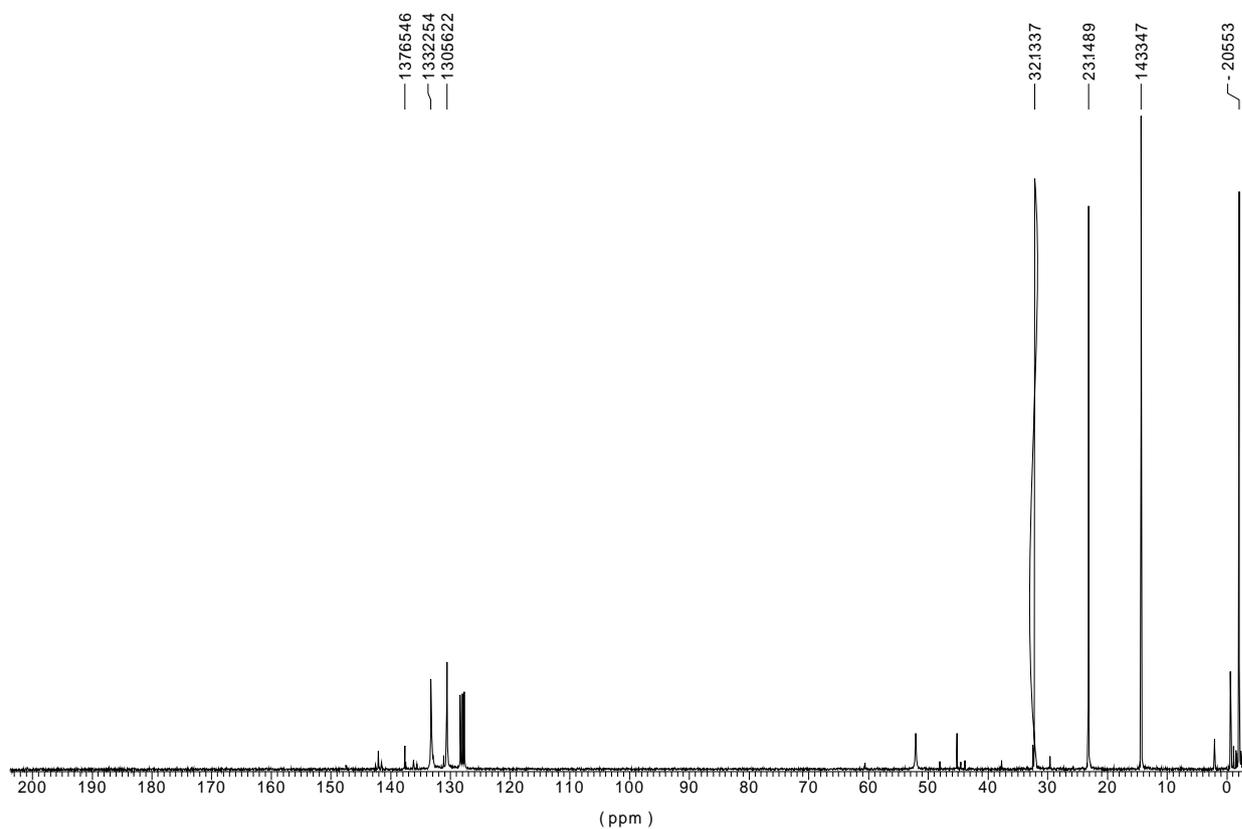


Figura 4.12 : Spettro ^{13}C -NMR del Me_3SiCp da sintesi a caldo.

Anche in questi spettri si vedono i medesimi segnali dei precedenti e quindi: i segnali del Cp attorno ai 135 ppm, immediatamente preceduti dal segnale del C₆D₆ attorno ai 130 ppm. Si vedono poi i tre picchi caratteristici dell'esano a circa 32, 23 e 14 ppm e infine il segnale dei metili vicino ai -2 ppm. Come nel caso precedente si riscontra un maggior inquinamento da esano nella sintesi a caldo.

Una volta ottenuto il Me₃SiCp si è passati alla reazione con il niobio cloruro:



Si diluiscono 2,7 mL di Me₃SiCp (16,3 mmol) in CH₂Cl₂ e vi si aggiungono 4,2 g di NbCl₅ (15,5 mmol) in CH₂Cl₂. Dall'analisi NMR è stato evidenziato che vi sono tracce di esano nel trimetilsilil-ciclopentadienile, quindi il volume usato contiene meno moli di quelle teoriche. Dato che il prodotto da sintetizzare (CpNbCl₄) è solido questo verrà recuperato durante il filtraggio e se vi fosse del NbCl₅ in eccesso anch'esso si depositerebbe sul filtro inquinando il composto voluto. Si è scelto quindi di usare niobio cloruro in difetto di modo che reagisca tutto impedendone così l'opera contaminante.

Il miscelamento dei due composti provoca una reazione esotermica con produzione di fumo bianco e viraggio del colore della soluzione da giallo a rosso. Si lascia a ricadere per 10 minuti, nei quali la soluzione si imbrunisce. Si filtra il solido prodotto, lo si lava con diclorometano e quindi lo si tira a secco. Si ottiene una polvere fina di colore rosso scuro.

Si è provato ad analizzare il prodotto tramite spettroscopia NMR ma purtroppo risulta poco solubile sia in benzene che in diclorometano. Si è deciso quindi di caratterizzarlo tramite analisi elementare:

	Percentuali Teoriche	Percentuali Sperimentali
Carbonio	20,03 %	19,82 %
Idrogeno	1,68 %	1,16 %

Forti dell'analisi ottenuta si è metilato il composto, quindi purificato riprendendolo con esano e poi caratterizzato tramite un'analisi ¹H-NMR.

Lo spettro ottenuto è pressoché identico a quello ottenuto partendo dal CpNbCl₄ acquistato (figura 4.7).

4.3 *Precursore per lo stagno*

Come precursore per lo stagno si utilizza tributilstagno-idruro: $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_3\text{SnH}$.

Questo idruro è un prodotto commerciale che viene fornito puro al 97 % dalla *Aldrich*; si presenta come un liquido trasparente, di peso molecolare pari a 291,05 g, densità di 1,082 g/cm³ e punto d'ebollizione a 80°C a 0,4 mmHg (circa 0,5 mbar). Il vantaggio principale di questo precursore risiede nel fatto che è un liquido, infatti una sostanza liquida permette il controllo del flusso evaporante e quindi da inviare alla camera di deposizione e ne garantisce, soprattutto, la costanza nel tempo, in ragione di una superficie di evaporazione costante. Inoltre questo composto presenta un'alta volatilità.

4.4 *Considerazioni finali*

Alla fine, di tutti i precursori che sono stati sintetizzati per il niobio, si è deciso di provare i depositi con:

- pentakis(dimetilammide) di niobio (V) → $\text{Nb}(\text{NMe}_2)_5$;
- dicilopentadienilniobio-boroidruro → Cp_2NbBH_4 ;
- ciclopentadienilniobio-tetrametile → CpNbMe_4 ;

Dopo i primi tentativi si è subito esclusa l'ammide poiché presentava una preparativa più complessa e una volatilità minore rispetto agli altri due composti, sui quali si è concentrata l'attenzione.

Dapprima si è insistito sul boroidruro perché la preparativa non risultava eccessivamente complessa e il prezzo di mercato dei composti di partenza era nettamente inferiore rispetto al CpNbCl_4 usato per sintetizzare il tetrametile. Poi, una volta accertata la maggiore volatilità del secondo precursore, si è accentrata su di esso l'attenzione cercando di sintetizzare la sua specie di partenza.

Capitolo 5

L'impianto per il deposito

5.1 Il sistema esistente

I primi tentativi di deposizione sono stati effettuati con un tipico sistema a pareti calde (figure 5.1-5.4) composto da:

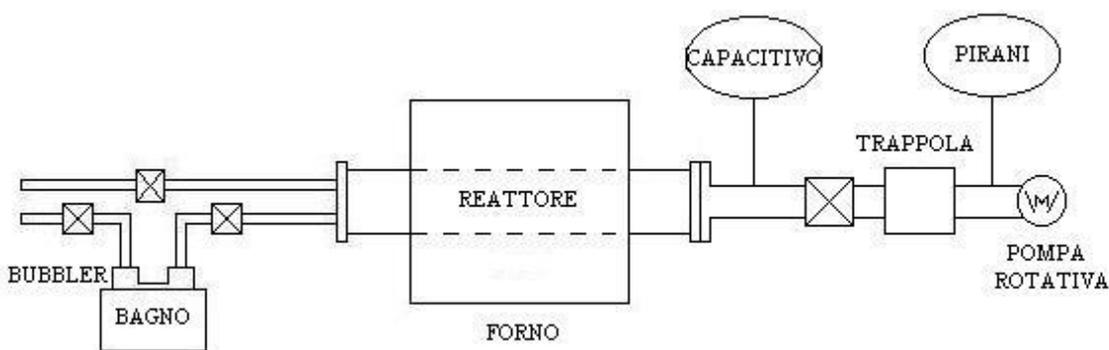


Figura 5.1 : Schema del reattore esistente

- bagno ad olio in cui si mette il *bubbler* per la sublimazione del precursore (fig. 5.2);
- *mass flow control* per il controllo delle quantità di gas di trasporto e/o reattivi;
- reattore in vetro o quarzo di lunghezza pari a circa 1 metro, con un sistema di flangiatura esterna collegato ad esso tramite una tenuta coassiale (figure 5.2-5.3);
- forno (*Lenton* 2500 W, $T_{\max}=1200^{\circ}\text{C}$) per l'attivazione della reazione (figura 5.3);

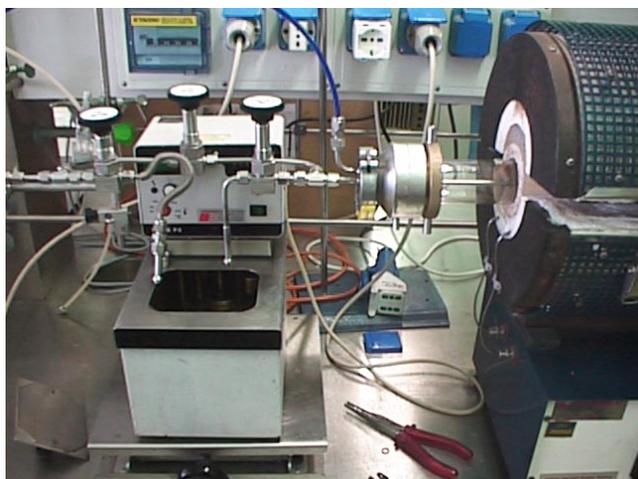


Figura 5.2 : Bagno e connessione

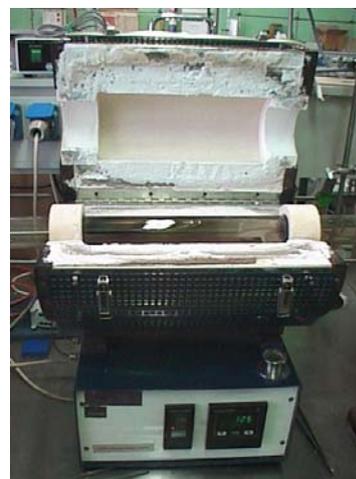


Figura 5.3 : Forno e reattore

- un vacuometro capacitivo e un Pirani per la misura del grado di vuoto in camera di reazione;
- trappola ad azoto liquido per evitare l'arrivo in pompa, con conseguente scarico esterno, di gas nocivi o indesiderati;
- pompa rotativa a palette (*Edwards*, 28 m³/h) per permettere di lavorare a pressioni minori di quella atmosferica;

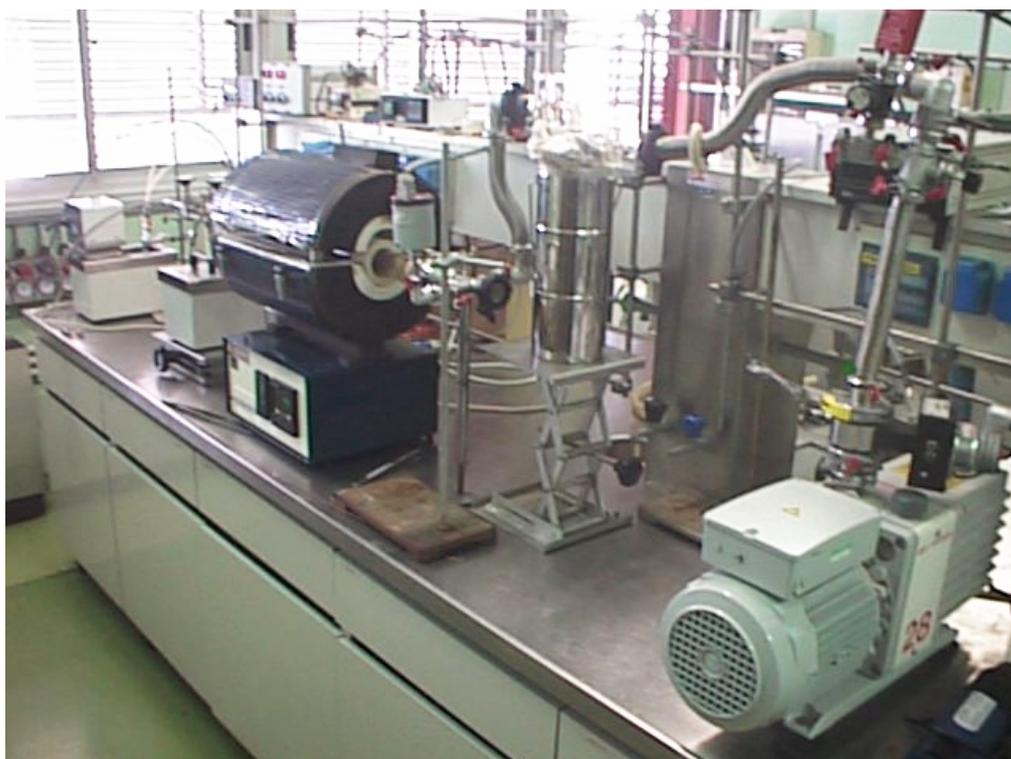


Figura 5.4 : Impianto completo

Questo reattore funziona in maniera eccellente fintanto che si desidera depositare ossidi o comunque la presenza in camera di aria non crea problemi per la specie che deve crescere.

Nella deposizione del niobio la presenza di ossigeno, assieme all'alta temperatura, porta certamente all'ossidazione del metallo con la conseguente formazione dell'ossido (la cui forma più stabile risulta essere Nb₂O₅), tanto più che, come già accennato, il legame Nb-O risulta più stabile del corrispettivo Nb-Nb.

Dopo i primi depositi si è deciso di progettare e realizzare un nuovo impianto MOCVD in cui si potesse minimizzare la presenza di ossigeno indesiderato annichilendo la formazione di ossido e permettendo così il deposito di niobio metallico.

5.2 Il nuovo sistema

L'idea alla base della progettazione del nuovo impianto è stata quella di limitare il più possibile la presenza di gas indesiderati all'interno della camera di reazione. Per fare questo si è studiato un sistema che consentisse di lavorare con pressioni dell'ordine dell'HV (*high vacuum*). La possibilità di raggiungere vuoti spinti è importante perché permette la pulizia del reattore prima del deposito e assicura una perfetta tenuta rispetto all'esterno di modo che i gas atmosferici non possano entrare.

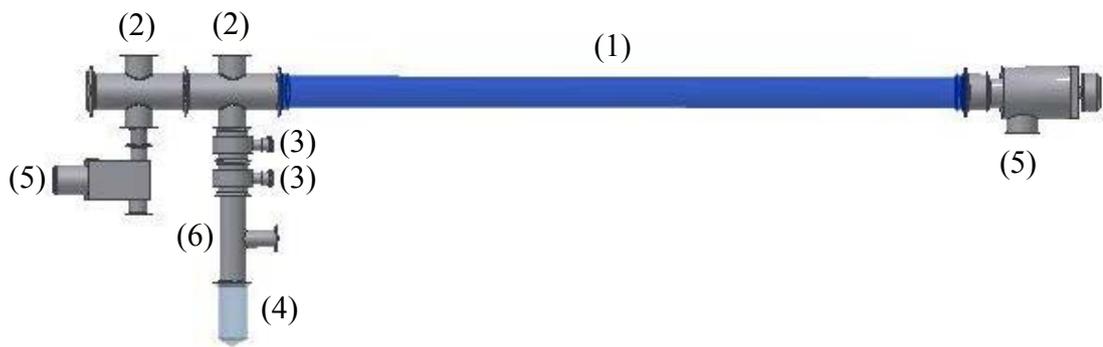


Figura 5.5: La componentistica del nuovo reattore

Il nuovo sistema, oltre alla componentistica base del precedente, è composto da :

- tubo in quarzo ($\phi_{\text{int}} = 50 \text{ mm}$) lungo 1200 mm, flangiato KF (*klamp flange*) da ambo i lati e con raffreddamenti per gli ultimi 80 mm (1). Questo è il corpo centrale del sistema, il reattore;
- 2 croci a riduzione KF 50/50/40/40 in acciaio (2): servono per unire il reattore a due eventuali *bubblers* e per connettere il sistema di pompaggio adibito a pulire la camera (figura 5.8);
- 4 *butterfly valve* per il caricamento e controllo del flusso dei precursori (3), due per ogni linea di precursori possibili;
- 2 guaine in pirex che sostituiscono il *bubbler* (4);
- opportuni anelli di centraggio in viton e relative catene di serraggio in tecnopolimero resistente alle alte temperature;
- opportune valvole per il controllo dei flussi di gas nel reattore e del sistema di pompaggio (5);
- 2 T a riduzione KF 40/40/16 in acciaio per iniettare il gas *carrier* sul precursore (6);
- pompa rotativa a palette (*Edwards*, 28 m³/h), da collegare tramite opportuna trappola ad azoto liquido alla valvola (5) di destra, per permettere il flusso del gas

carrier e del gas di diluizione;

- tre vacuometri (un capacitivo, un Pirani e un Penning): due come per il sistema precedente controllano la pressione prima della trappola ad azoto liquido e prima della rotativa per il gas di trasporto mentre il penning controlla la pressione nel reattore durante il vuoto per la pulizia preliminare del sistema;
- pompa diffusiva per la pulizia preliminare del sistema, controllata dalla valvola (5) di sinistra. Si tratta del modello 63 della *Edwards* che assicura una velocità di pompaggio per l'aria pari a 135 l/s con una pressione limite raggiungibile pari a $3 \cdot 10^{-8}$ mbar. Come pompa preliminare si utilizza una rotativa sempre della *Edwards* da 5 m³/h. Il grado di vuoto raggiunto dalle due pompe si misura rispettivamente con un vacuometro Penning e con un Pirani.

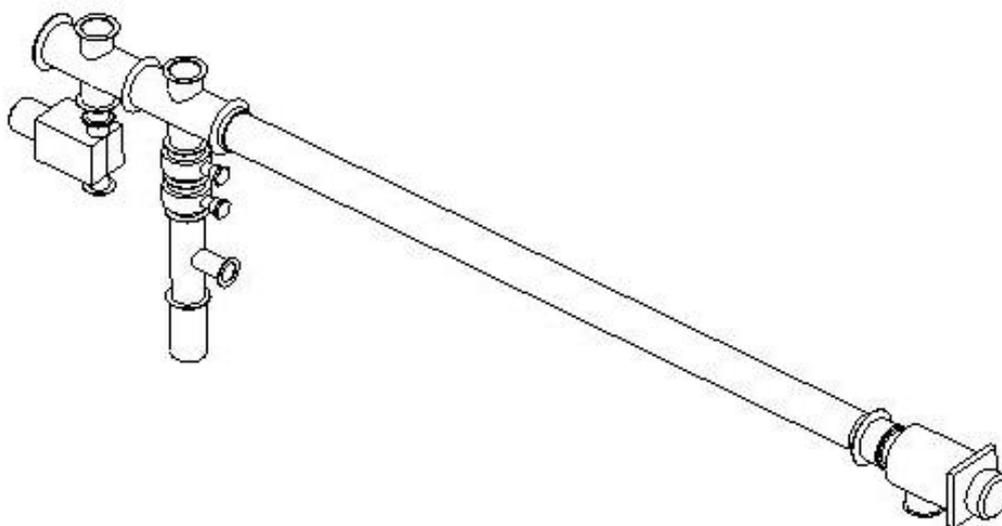


Figura 5.6: Schema assonometrico del nuovo reattore

Oltre ai suddetti vantaggi legati alla pulizia del reattore il nuovo sistema assicura un caricamento più semplice e sicuro dei precursori. Inoltre essendo costituito da elementi flangiati KF è facilmente suscettibile di svariate modifiche in funzione delle necessità.

Va infine notato che si utilizza un “tubo sacrificale” inserito coassialmente al “tubo reattore” di modo che la deposizione incontrollata nelle pareti della camera di reazione (inevitabile lavorando con un pareti calde) non intacchi direttamente il reattore ma si fermi su questo schermo.

I livelli di vuoto raggiunti durante la pulizia preliminare del reattore sono dell'ordine di 10^{-4} - 10^{-5} mbar, risultato decisamente migliore rispetto ai 10^{-2} - 10^{-3} mbar ottenibili con il sistema precedente.



Figura 5.7: Bubbler



Figura 5.8: Visione d'insieme

La procedura sperimentale per una crescita è la seguente:

- pulizia dei substrati e loro inserimento in camera di reazione;
- creazione del vuoto preliminare almeno un giorno prima del deposito per permettere il raggiungimento di una pressione bassa e consentire il degasaggio del sistema (eventualmente aiutandolo con un leggero baking);
- il caricamento del precursore nel bubbler (comprensivo di una T a riduzione, elemento (6) fig. 5.5, e di una *butterfly valve*, elemento (3) fig. 5.5) avviene in *dry-box*, quindi questo sistema a tenuta si connette con il reattore tramite la seconda *butterfly valve*;
- accensione del bagno ad olio e del forno del reattore;
- pulizia delle linee portanti il gas *carrier* tramite opportuno *by-pass*;
- creazione di atmosfera controllata nel reattore iniettando il gas di diluizione. Questo “rientro” di gas inerte nel sistema permette anche l’apertura della valvola (elemento (5) di destra, fig. 5.5) che controlla la pompa rotativa responsabile del flusso del gas *carrier* e del gas di diluizione. Se la valvola fosse aperta senza il previo rientro si causerebbe un *backstreaming* dell’olio della rotativa in camera;
- iniezione del gas *carrier* all’interno del bubbler attraverso l’*inlet* presente nella T a riduzione;
- apertura delle due *butterfly valve* con conseguente trasporto del precursore sublimato in camera di reazione.

Capitolo 6

Deposizione e caratterizzazione dei film

6.1 Deposizioni col vecchio impianto

Con l'impianto già esistente sono stati effettuati diversi depositi aventi come scopo soprattutto lo studio del comportamento dei precursori. Sono state eseguite prove sia per i precursori adibiti al deposito di niobio metallico sia per il precursore di stagno. Infine si è provato un deposito misto.

6.1.1 Deposizioni di niobio

Come già accennato in precedenza (Par. 4.4) per il deposito del niobio si è scelto di utilizzare due precursori: bis(ciclopentadienil)niobio-boroidruro (Cp_2NbBH_4) e ciclopentadienilniobio-tetrametile (CpNbMe_4). Si è insistito soprattutto con il primo perché la preparativa del tetrametile risulta molto costosa; è quindi uno spreco inutile utilizzarlo in depositi che sicuramente hanno come risultato la formazione di ossidi anziché di metallo puro.

6.1.1.1 Deposizioni e caratterizzazioni da Cp_2NbBH_4 .

Sono stati effettuati numerosi depositi in cui si sono fatti variare alcuni dei molti parametri possibili: temperatura del deposito, tipo di gas *carrier*, tempo di deposito e tipi di substrato.

In tutti i depositi si inseriscono i substrati nel reattore quindi si accende il forno e si crea un vuoto preliminare (attorno ai 10^{-2} mbar) per pulire la camera; si connette il *bubbler*, immerso nel bagno riscaldante (solitamente ad olio) alla linea del gas desiderato; infine si aprono le valvole del gas *carrier* e del gas di diluizione che portano

il precursore nella zona del deposito.

Le condizioni di lavoro dei depositi più rappresentativi sono riportate nelle tabelle:

DEPOSITO 1 da Cp_2NbBH_4	
CONDIZIONI OPERATIVE	
MASSA PRECURSORE	0,230 g
TEMPERATURA BAGNO	120°C
TEMPERATURA LINEA	130°C
TEMPERATURA DEPOSITO	550°C
PRESSIONE IN CAMERA	$7,1 \cdot 10^{-1}$ mbar
FLUSSO GAS <i>CARRIER</i>	Ar : 20 cc/min
FLUSSO GAS DILUIZIONE	Ar : 250 cc/min
TEMPO DI DEPOSIZIONE	180 minuti
SUBSTRATI	vetro e silicio
CARATTERIZZAZIONE	SEM e profilometro

Sui substrati si ottiene un deposito di colore scuro; dato che il niobio puro si presenta come uno specchio metallico, mentre l'ossido puro è bianco, presumibilmente la colorazione scura è dovuta a residui di carbone del precursore.

L'analisi SEM fornisce le seguenti percentuali atomiche: C → 16,00 %; O → 69,07 %; Nb → 14,93 %. La grande quantità di ossigeno presente non può essere giustificata solo da un'ossidazione superficiale del film o da impurezze presenti in esso; si desume quindi che il film depositato sia costituito da ossido di niobio(V).

La misura dello spessore dei depositi porta ad un valore medio di circa: 125 ± 25 nm.

DEPOSITO 2 da Cp_2NbBH_4	
CONDIZIONI OPERATIVE	
MASSA PRECURSORE	0,440 g
TEMPERATURA BAGNO	120°C
TEMPERATURA LINEA	140°C
TEMPERATURA DEPOSITO	550°C
PRESSIONE IN CAMERA	$7,4 \cdot 10^{-1}$ mbar
FLUSSO GAS CARRIER	Ar : 20 cc/min
FLUSSO GAS DILUIZIONE	Ar : 250 cc/min
TEMPO DI DEPOSIZIONE	225 minuti
SUBSTRATI	vetro, silicio e quarzo
CARATTERIZZAZIONE	XPS

Sui substrati si ottiene un deposito di colore scuro. L'analisi XPS è stata effettuata sia in superficie che in profondità tramite erosione con ioni Ar^+ , operando ad un energia di 2,5 kV e ad una pressione parziale di Ar pari a $4 \cdot 10^{-8}$ Pa. Il tempo di erosione è stato di 5 minuti e l'area interessata è pari a 2×2 mm².

La *survey* (figura 6.1) permette di individuare che nel deposito sono presenti le seguenti specie atomiche: C, Nb ed O. Il C presente è un residuo del precursore utilizzato per il

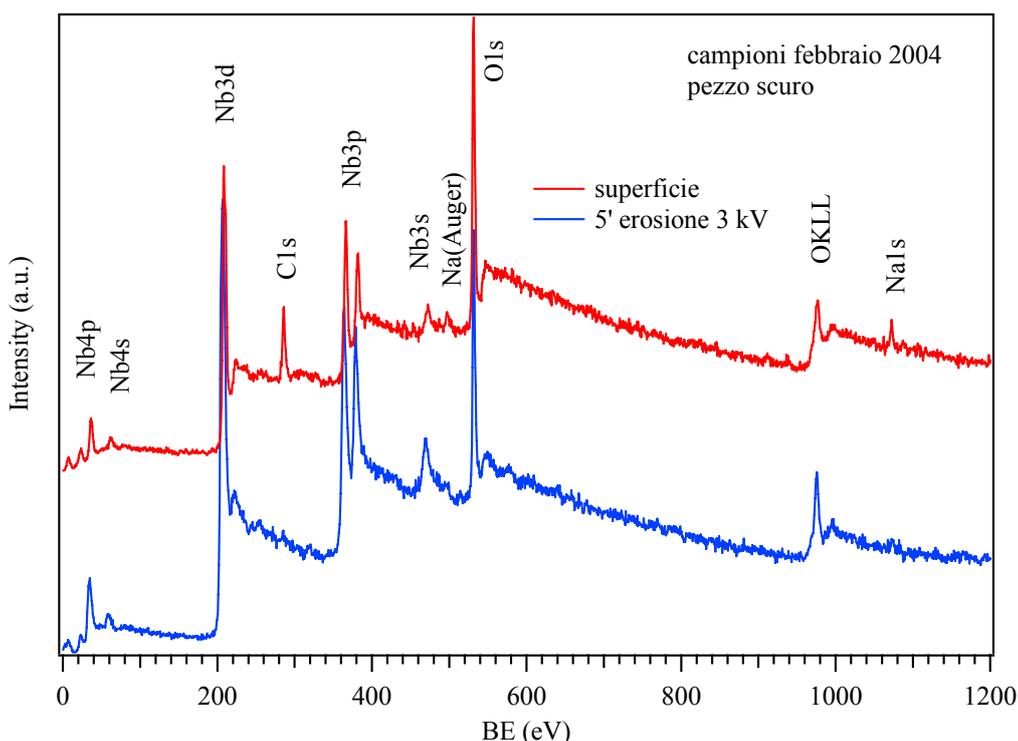


Figura 6.1: *Survey* del deposito 2 di ossido di niobio(V)

deposito, indicativa quindi di decomposizione non pulita; questo è un problema comune nella sintesi MOCVD.

Per l'analisi quantitativa del Nb e dell'O si è lavorato sui picchi Nb 3d_{5/2} (figura 6.2) e O 1s (figura 6.3):

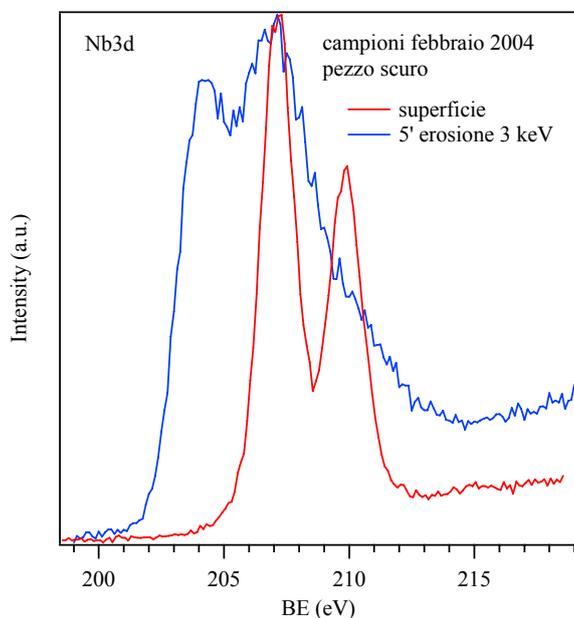


Figura 6.2: Picco del Nb 3d_{5/2}

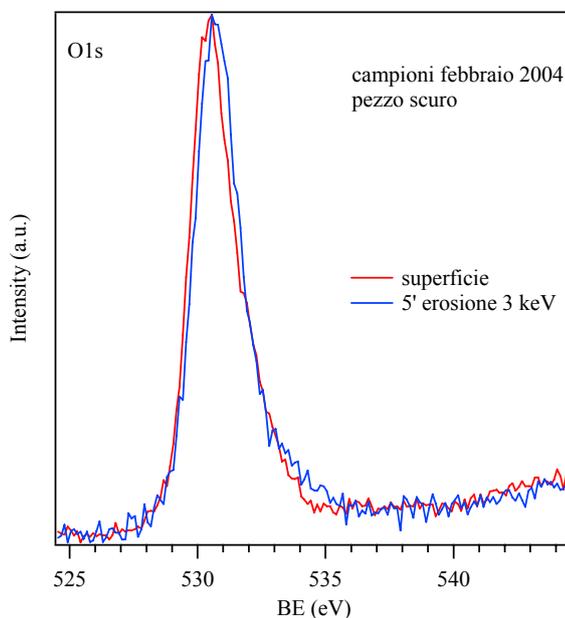


Figura 6.3: Picco dell'O 1s

La *B.E.* del picco Nb 3d_{5/2} risulta pari a 207,1 eV, valore coerente con la presenza nel campione di Nb(V) le cui energie di legame in letteratura variano da 206,6 eV [26] a 207,6 eV [27-28-29]. Si può quindi escludere la presenza di niobio metallico o di altri ossidi quali NbO e NbO₂ (peraltro meno stabili) in quanto le relative *B.E.* sono tutte inferiori a 206,1 eV. I risultati di quest'analisi possono riassumersi così :

<i>B.E.</i> Nb 3d_{5/2} (eV)	<i>B.E.</i> O 1s (eV)	O/Nb in superficie	O/Nb con erosione
207,1	530,5	2,9	1,4

Il rapporto O/Nb in superficie risulta maggiore del valore teorico di 2,5 probabilmente a causa della presenza di ossigeno adsorbito in forma idrata (-OH o H₂O) dovuto all'interazione con l'atmosfera. Le variazioni di posizione e forma del picco del niobio dopo l'erosione sono associabili a fenomeni di *sputtering* preferenziale di ossigeno indotto dal fascio ionico, il quale provoca una parziale riduzione del metallo con conseguente diminuzione del rapporto O/Nb. Comunque anche dopo l'erosione permane una buona quantità di ossigeno che assicura la presenza di ossido di niobio(V) anche in profondità.

DEPOSITO 3 da Cp_2NbBH_4	
CONDIZIONI OPERATIVE	
MASSA PRECURSORE	0,450 g
TEMPERATURA BAGNO	120°C
TEMPERATURA LINEA	140°C
TEMPERATURA DEPOSITO	700°C
PRESSIONE IN CAMERA	$8,5 \cdot 10^{-1}$ mbar
FLUSSO GAS <i>CARRIER</i>	Ar : 20 cc/min
FLUSSO GAS DILUIZIONE	$N_2/H_2(10\%)$: 250 cc/min
TEMPO DI DEPOSIZIONE	185 minuti
SUBSTRATI	vetro, silicio e quarzo
CARATTERIZZAZIONE	XPS e RBS

Ancora una volta il deposito si presenta di colore scuro, tendente al nero. L'analisi XPS viene effettuata in maniera analoga al caso precedente ottenendo la seguente *survey* (figura 6.4):

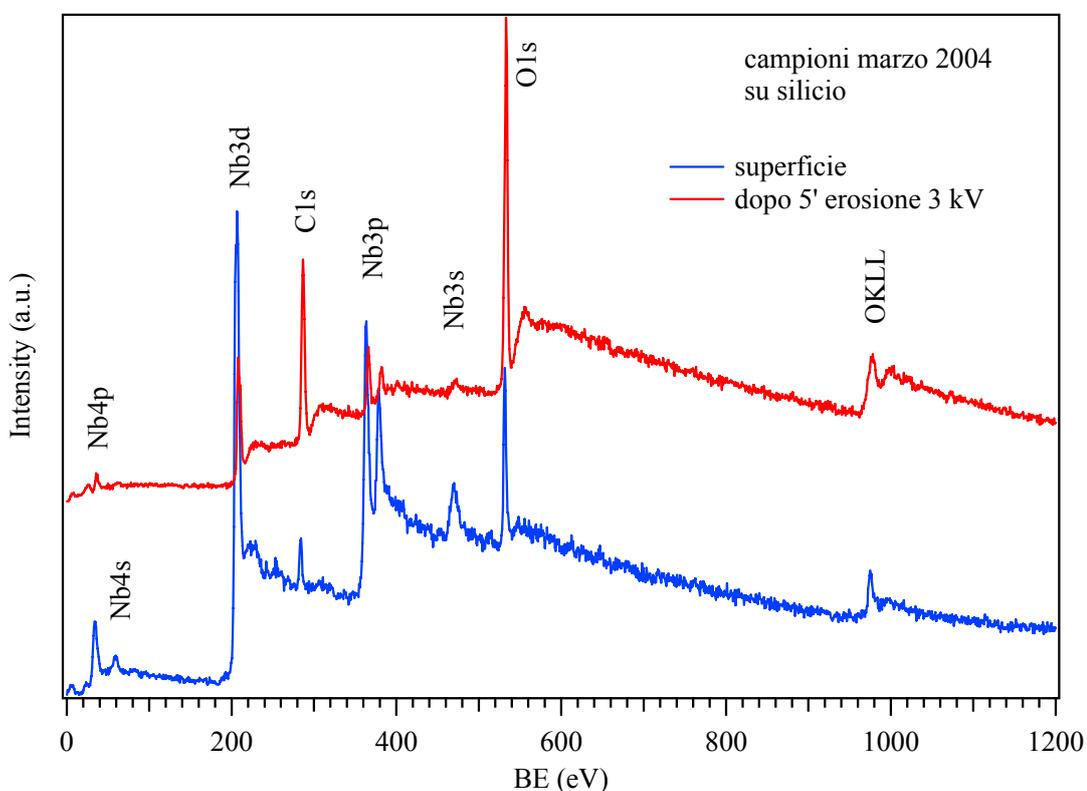


Figura 6.4: *Survey* del deposito 3 di ossido di niobio(V)

Lo spettro risulta pressoché identico a quello del deposito precedente e l'analisi dei picchi caratteristici del niobio e dell'ossigeno portano ai seguenti risultati :

B.E Nb 3d_{5/2} (eV)	B.E. O 1s (eV)	O/Nb in superficie	O/Nb con erosione
207,2	530,6	3,2	1,0

Anche in questo caso valgono le considerazioni fatte in precedenza sulla presenza di Nb₂O₅. Il tentativo di lavorare in atmosfera riducente (flussando H₂) non ha portato a benefici né per l'ossido di niobio né per la diminuzione del carbonio residuo.

Lavorando in presenza di idrogeno si sperava di ridurre la quantità di carbonio nel film dovuto ai gruppi ciclopentadienilici, infatti questi potevano legarsi ad atomi di H formando molecole di ciclopentadiene che risultano essere migliori gruppi uscenti.

L'analisi RBS conferma la presenza nel film di Nb e O in proporzioni tali da assicurare che la specie presente nel film è ossido di niobio(V).

6.1.1.2 Deposizioni e caratterizzazioni da CpNbMe₄.

Come già accennato con questo precursore si è preferito limitare i depositi prima dell'arrivo del nuovo reattore, si è quindi effettuato un unico tentativo che viene di seguito riportato:

DEPOSITO 1 da CpNbMe₄	
CONDIZIONI OPERATIVE	
MASSA PRECURSORE	0,050 g
TEMPERATURA BAGNO	50-70-120°C
TEMPERATURA LINEA	70-90-140°C
TEMPERATURA DEPOSITO	520°C
PRESSIONE IN CAMERA	2,7·10 ⁰ mbar
FLUSSO GAS CARRIER	Ar : 20-40 (dopo 80 min) cc/min
FLUSSO GAS DILUIZIONE	N ₂ /H ₂ (10%) : 250 cc/min
TEMPO DI DEPOSIZIONE	10-70-20 minuti
SUBSTRATI	vetro, silicio e quarzo
CARATTERIZZAZIONE	XRD, RBS e profilometro

Il deposito si presenta del medesimo colore scuro dei film ottenuti col Cp_2NbBH_4 . La misura dello spessore del film porta ad un valore di 137 ± 25 nm, che non sembra molto diversa dai 125 ± 25 nm del *Deposito 1* del paragrafo precedente; questa però va analizzata osservando il minor impiego di precursore rispetto al caso suddetto (50 mg rispetto a 230 mg).

Lo spettro RBS con relativa simulazione al calcolatore è riportata in figura 6.5:

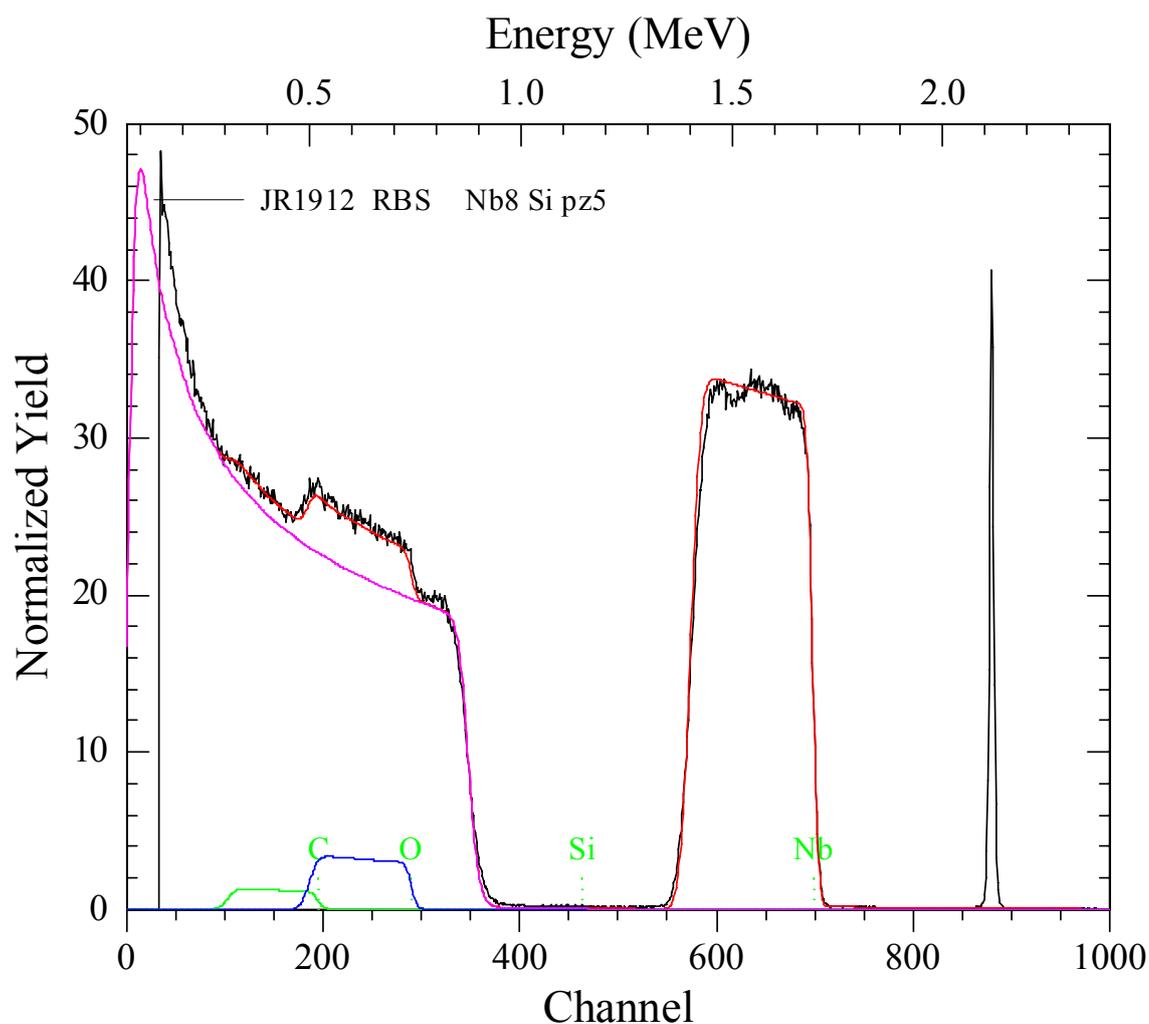


Figura 6.5: Spettro RBS, con simulazione, del deposito di Nb_2O_5 con CpNbMe_4

Il rapporto relativo fra le specie atomiche presenti che si ricava da quest'analisi è: Nb = 1; O = 2,38; C = 1,58. Questo risultato conferma la presenza di ossido di niobio(V) e di carbonio trovati anche nei depositi precedenti.

La diffrattometria X su un campione *as grown* mostra una struttura amorfa del film. Si è quindi deciso di procedere con un annealing di circa 4 ore a 1000°C del campione. Il film da scuro diventa bianco; questa variazione cromatica è associabile all'eliminazione del carbone tramite combustione ad alte temperature con conseguente

colorazione tipica dell'ossido di niobio. Lo spettro a raggi X è stato raccolto in 2 ore e 30 minuti, ad incidenza radente di 2° del fascio incidente (figura 6.6):

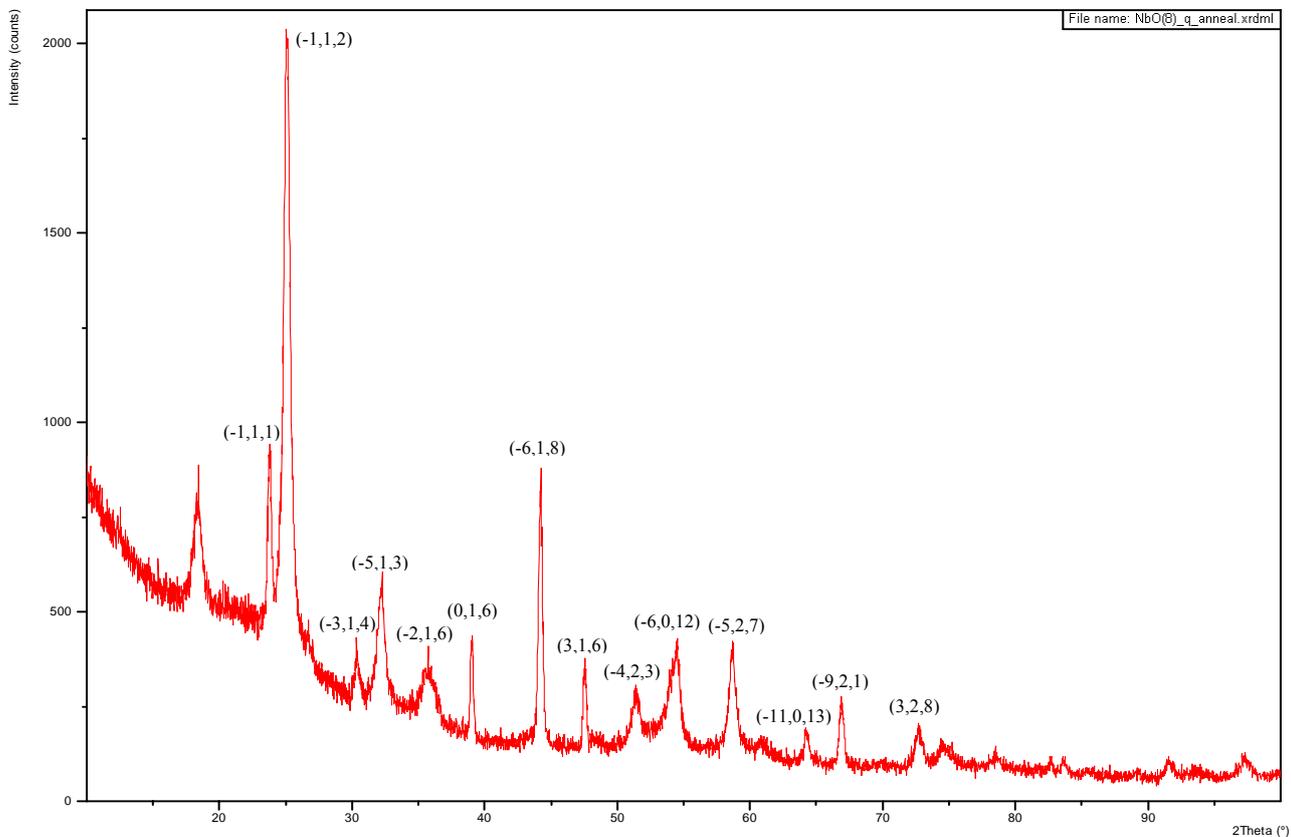


Figura 6.6: XRD del deposito di Nb_2O_5 da CpNbMe_4 , dopo l'annealing

La struttura corrispondente a questo spettro risulta essere Nb_2O_5 monoclinico.

Da letteratura i corrispondenti parametri reticolari sono: $a = 20,21 \text{ \AA}$, $b = 3,82 \text{ \AA}$, $c = 20,24 \text{ \AA}$. La dimensione media dei cristalliti risulta essere pari a $25 \pm 7 \text{ nm}$.

Si può quindi affermare che la struttura amorfa del film *as grown* non sia dovuta al suo spessore eccessivamente sottile ma ad una vera e propria crescita amorfa da attribuirsi alla temperatura troppo bassa del substrato durante il deposito.

6.1.2 Deposizioni di stagno

Come precursore per lo stagno si è utilizzato il tributilstagno-idruro (Par. 4.3). L'idea di depositare stagno metallico non è realizzabile in quanto il metallo presenta un basso punto di fusione (232°C) e quindi alle normali condizioni di lavoro sui substrati si otterrebbero gocce di metallo fuso più o meno estese in funzione della bagnabilità. Allora per studiare il comportamento del precursore si è deciso di procedere alla deposizione di ossido di stagno.

DEPOSITO 1 da Bu₃SnH	
CONDIZIONI OPERATIVE	
MASSA PRECURSORE	0,483 g
TEMPERATURA BAGNO	60°C
TEMPERATURA LINEA	80°C
TEMPERATURA DEPOSITO	500°C
PRESSIONE IN CAMERA	2·10 ⁰ mbar
FLUSSO GAS <i>CARRIER</i>	N ₂ : 20 cc/min
FLUSSO GAS DILUIZIONE	O ₂ +H ₂ O : 250 cc/min
TEMPO DI DEPOSIZIONE	180 minuti
SUBSTRATI	vetro e quarzo
CARATTERIZZAZIONE	XRD e RBS

Sui substrati si forma un film bianco leggermente opaco. Come gas di diluizione accanto all'ossigeno si è utilizzato anche vapore acqueo in quanto si è osservato che la sua presenza facilita la stabilizzazione dei gruppi uscenti e aumenta la dimensione media dei grani cristallini.

L'analisi ai raggi X (figura 6.7) mostra una struttura tetragonale di SnO₂. Da letteratura i corrispondenti parametri reticolari sono: $a = 4,72 \text{ \AA}$, $b = 4,72 \text{ \AA}$, $c = 3,17 \text{ \AA}$.

La dimensione media dei cristalliti risulta pari a $17 \pm 3 \text{ nm}$.

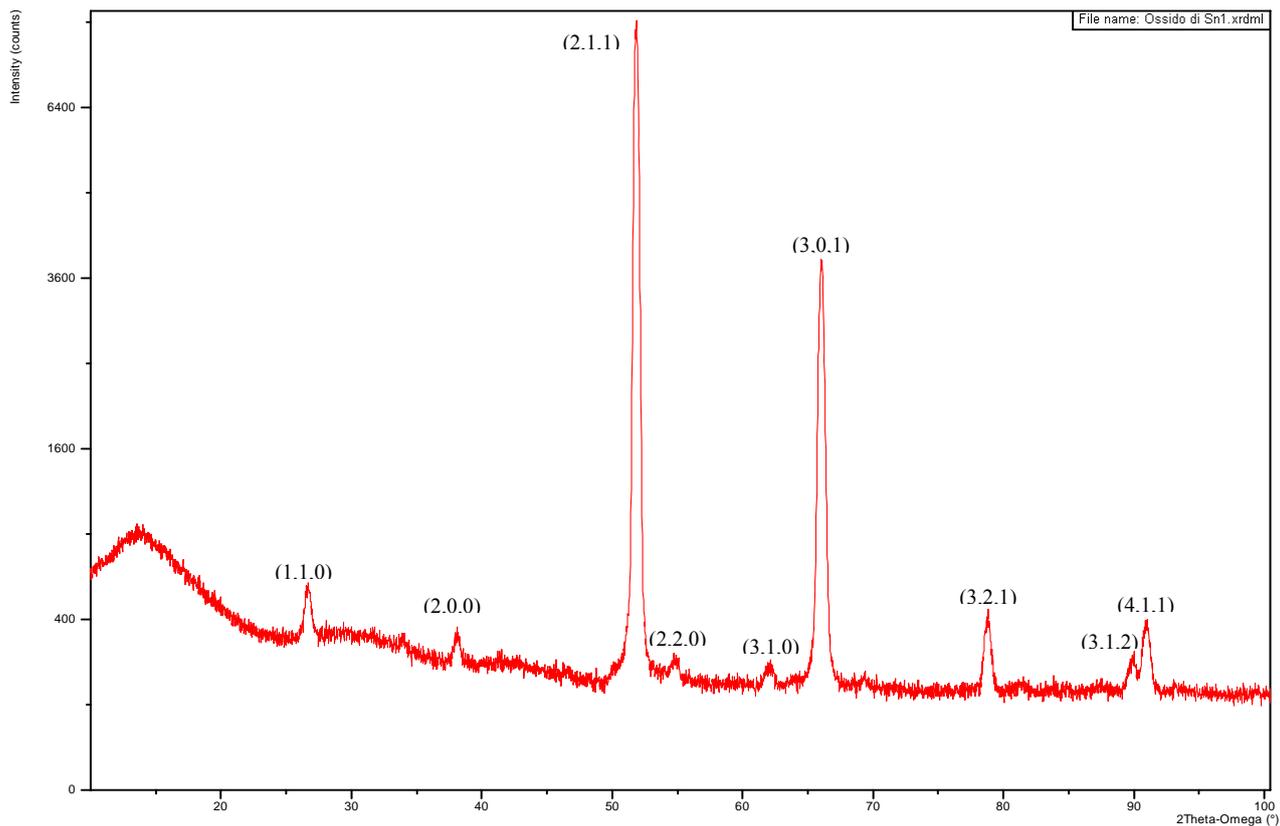


Figura 6.7: XRD del deposito di SnO₂ da Bu₃SnH

L'analisi dello spettro RBS (figura 6.8) fornisce un rapporto relativo fra le specie

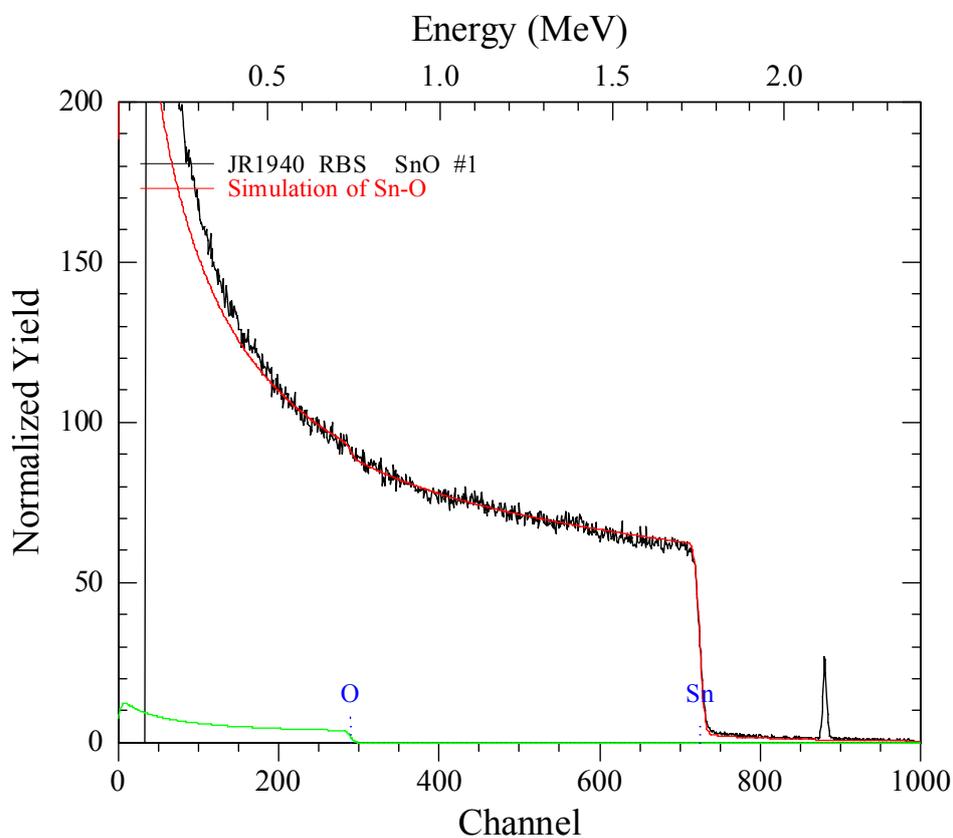


Figura 6.8: Spettro RBS di SnO₂

atomiche presenti pari a: Sn = 1; O = 2. Quindi si tratta esattamente di SnO₂, la cosa interessante è la completa assenza di C che si rispecchia in un cammino di decomposizione estremamente pulito del precursore.

DEPOSITO 2 da Bu₃SnH	
CONDIZIONI OPERATIVE	
MASSA PRECURSORE	0,560 g
TEMPERATURA BAGNO	60°C
TEMPERATURA LINEA	80°C
TEMPERATURA DEPOSITO	400°C
PRESSIONE IN CAMERA	2·10 ⁰ mbar
FLUSSO GAS <i>CARRIER</i>	N ₂ : 20 cc/min
FLUSSO GAS DILUIZIONE	O ₂ +H ₂ O : 250 cc/min
TEMPO DI DEPOSIZIONE	90 minuti
SUBSTRATI	vetro e quarzo
CARATTERIZZAZIONE	XRD

Come nel caso precedente sui substrati si forma un film bianco leggermente opaco.

Per questo deposito valgono le medesime considerazioni del precedente, l'unica differenza risiede nella temperatura dei substrati. Si è scelto di depositare a 100°C in meno rispetto al caso precedente per vedere se i film risultassero ancora cristallini o presentassero invece una struttura amorfa.

La diffrazione X mostra uno spettro pressoché identico a quello del *Deposito 1*, confermando quindi una struttura tetragonale con le medesime caratteristiche della precedente. Anche la dimensione media dei cristalliti non presenta una variazione apprezzabile: 18 ± 3 nm.

Possiamo quindi affermare che la variazione di temperatura del substrato da 500°C a 400°C non influisce sulla natura del deposito.

6.1.3 Deposizioni miste

Con l'impianto già esistente si è deciso di effettuare una codeposizione dalla quale ci si aspettava la presenza di ossidi misti di stagno e niobio.

Le condizioni di lavoro sono le seguenti:

DEPOSITO MISTO			
Stagno da Bu_3SnH		Niobio da $CpNbMe_4$	
MASSA PRECURSORE	0,120 g	MASSA PRECURSORE	0,150 g
TEMPERATURA BAGNO	60°C	TEMPERATURA BAGNO	70°C
TEMPERATURA LINEA	80°C	TEMPERATURA LINEA	90°C
FLUSSO GAS DILUIZIONE	$N_2/H_2(25\%) : 10$ cc/min	FLUSSO GAS DILUIZIONE	$N_2/H_2(25\%) : 30$ cc/min
TEMPERATURA DEPOSITO	500°C		
PRESSIONE IN CAMERA	$2,5 \cdot 10^0$ mbar		
FLUSSO GAS CARRIER	$N_2/H_2(25\%) : 250$ cc/min		
TEMPO DI DEPOSIZIONE	30 minuti		
SUBSTRATI	vetro, silicio e quarzo		
CARATTERIZZAZIONE	XRD, SEM e profilometro		

Come risultato di questo deposito si ottengono dei film di color grigio chiaro, scarsamente adesi al substrato. Tale caratteristica ha impedito la misura al profilometro in quanto la punta dello strumento rimuoveva il film depositato. La misura al diffrattometro rivela la presenza di una struttura amorfa, mentre l'analisi SEM indica la presenza delle sole specie O e Sn; con tutta probabilità dunque si tratta di ossido di Sn. Lo scarso risultato ottenuto da questo codeposito ci ha spinto a non realizzarne ulteriori se non con il sistema nuovo.

6.2 Deposizioni col nuovo impianto

Una volta assemblato il nuovo impianto si sono effettuate diverse crescite con lo scopo di diminuire fortemente la presenza di ossigeno nei depositi, cercando di ottenere le specie metalliche. Si sono effettuate crescite di solo niobio e crescite miste di niobio e stagno.

6.2.1 Deposizioni di niobio

Per le crescite di niobio si è scelto di utilizzare solamente il ciclopentadienilniobio-tetrametile ($CpNbMe_4$) date le sue migliori proprietà di precursore. Tutte le crescite effettuate hanno dato risultati simili, si riportano nelle tabelle due depositi rappresentativi:

DEPOSITO 1 da $CpNbMe_4$	
CONDIZIONI OPERATIVE	
TEMPERATURA BAGNO	80°C
TEMPERATURA LINEA	100°C
TEMPERATURA DEPOSITO	520°C
PRESSIONE IN CAMERA	$3 \cdot 10^0$ mbar
FLUSSO GAS <i>CARRIER</i>	Ar : 40 cc/min
FLUSSO GAS DILUIZIONE	$N_2/H_2(10\%)$: 250 cc/min
TEMPO DI DEPOSIZIONE	80 minuti
SUBSTRATI	rame e quarzo
CARATTERIZZAZIONE	SEM e RBS

Sui substrati si ottengono dei depositi di colore grigio a specchio metallico.

L'analisi SEM, effettuata su un *film* cresciuto su substrato di rame, fornisce le seguenti percentuali atomiche: Cu \rightarrow 85,34 %; Nb \rightarrow 14,66%. Percentuali molto simili si ottengono anche per i *film* cresciuti su vetro: Cu \rightarrow 85,49%; Nb \rightarrow 14,51%.

(In quest'analisi non si è considerata la presenza di C)

Per gli spettri RBS come è noto si utilizza un'analisi al calcolatore per risalire in maniera quantitativa alle specie presenti. In questi depositi, come nei successivi, si

divide idealmente il *films* in quattro *sublayers* e si analizzano le specie atomiche presenti in ognuno. Eliminando il *sublayers* equivalente alla zona superficiale, che può presentare ossidazioni dovute all'ossigeno atmosferico, il rapporto relativo fra le specie atomiche cresciute risulta pari a: Nb = 0,315 ; O = 0,382 ; C = 1,83.

Carbonio a parte, che è pressoché sempre presente nelle crescite MOCVD ai primi livelli di studio, possiamo notare che il rapporto niobio/ossigeno è all'incirca unitario; quest'informazione ci fa pensare che nel *film* sia presente ossido di niobio(II).

DEPOSITO 2 da CpNbMe₄	
CONDIZIONI OPERATIVE	
TEMPERATURA BAGNO	80°C
TEMPERATURA LINEA	120°C
TEMPERATURA DEPOSITO	550°C
PRESSIONE IN CAMERA	3·10 ⁻¹ mbar
FLUSSO GAS <i>CARRIER</i>	Ar : 40 cc/min
FLUSSO GAS DILUIZIONE	N ₂ /H ₂ (10%) : 250 cc/min
TEMPO DI DEPOSIZIONE	120 minuti
SUBSTRATI	zaffiro, vetro e rame
CARATTERIZZAZIONE	XRD e RBS

Nuovamente sui substrati si ottengono dei depositi di colore grigio a specchio metallico. Nell'analisi RBS si esclude, come nel caso precedente, il *sublayers* superficiale ottenendo un rapporto relativo fra le specie, per il films cresciuto su rame, pari a:

Nb = 0,217; O = 0,139; C = 0,454. Questa volta il rapporto niobio/ossigeno lascia supporre che nel *film* sia presente ossido di niobio(I) assieme a dell'ossigeno interstiziale, o al limite una fase mista di ossidi: NbO e NbO₂.

L'analisi sul substrato di zaffiro presenta rapporti leggermente diversi che lasciano intendere la formazione di ossido di niobio(II): Nb = 0,635; O = 0,768; C = 0,640.

L'analisi ai raggi X conferma una struttura amorfa.

6.2.2 Deposizioni miste

Per le crescite miste i due precursori utilizzati sono: ciclopentadienilniobio-tetrametile e tributilstagno-idruro.

Anche in questo caso si sono effettuati diversi esperimenti variando i classici parametri di deposizione, i risultati più rappresentativi sono riportati di seguito:

DEPOSITO MISTO 1			
Stagno da Bu_3SnH		Niobio da CpNbMe_4	
TEMPERATURA BAGNO	70°C	TEMPERATURA BAGNO	80°C
TEMPERATURA LINEA	100°C	TEMPERATURA LINEA	100°C
FLUSSO GAS DILUIZIONE	$\text{N}_2/\text{H}_2(25\%) : 10 \text{ cc/min}$	FLUSSO GAS DILUIZIONE	$\text{N}_2/\text{H}_2(25\%) : 60 \text{ cc/min}$
TEMPERATURA DEPOSITO	550°C		
PRESSIONE IN CAMERA	$2,7 \cdot 10^0 \text{ mbar}$		
FLUSSO GAS <i>CARRIER</i>	$\text{N}_2/\text{H}_2(25\%) : 250 \text{ cc/min}$		
TEMPO DI DEPOSIZIONE	45 minuti		
SUBSTRATI	vetro, silicio e rame		
CARATTERIZZAZIONE	XRD, SEM e RBS		

Sui substrati si crescono dei *films* grigi leggermente scuri e a specchio metallico.

La diffrazione X mostra nuovamente una struttura amorfa dei depositi, come nel caso del solo niobio.

L'analisi SEM è stata fatto su più *films* cresciuti su substrati diversi, ottenendo risultati leggermente differenti in funzione della posizione nel reattore e della loro natura.

Ad esempio le analisi su due substrati di silicio posti l'uno vicino all'uscita del precursore (a, figura 6.9) e uno verso il centro del reattore (b) danno queste percentuali atomiche di niobio e stagno: (a) Nb \rightarrow 5,50 %; Sn \rightarrow 2,13 %; (b) Nb \rightarrow 3,46 %; Sn \rightarrow 3,43 %.

Questo ci informa che i due precursori presentano una volatilità diversa e in particolare che il niobio si spinge meno dentro il reattore, tendendo a depositarsi subito. Quindi molto importante risulterà anche il posizionamento dei substrati.

Anche i *films* cresciuti su vetro danno dei risultati analoghi (figura 6.10):

Nb \rightarrow 16,62 %; Sn \rightarrow 10,56 %.

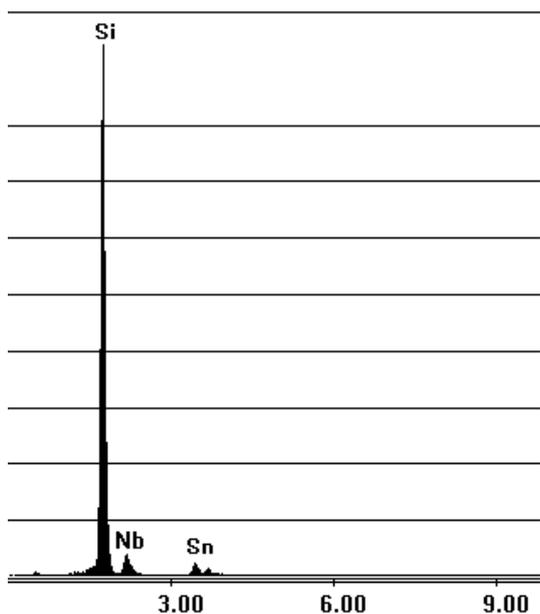


Figura 6.9: Spettro fluorescenza X del deposito misto 1 su silicio

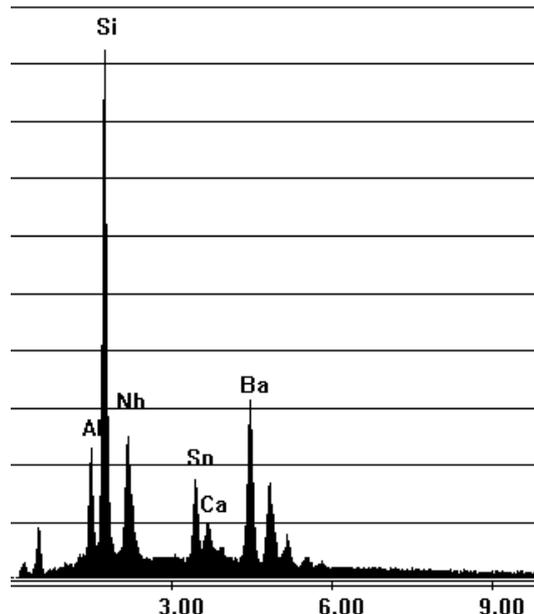


Figura 6.10: Spettro di fluorescenza X del deposito misto 1 su vetro

L'analisi SEM ha evidenziato un particolare curioso riguardo ad una crescita su un substrato di rame: questo si trovava verso la fine del reattore e quindi ci si aspettava una quantità di stagno superiore a quella del niobio e infatti le percentuali atomiche sono: Nb \rightarrow 4,43% ; Sn \rightarrow 14,16%. L'immagine del campione però mostrava una struttura cresciuta a isole (figura 6.11) e l'analisi effettuata riguardava un'area in cui queste erano assenti (area 2, figura 6.11). Andando ad osservare una di queste strutture si sono ottenuti i seguenti risultati: Sn \rightarrow 24,01% ; Cu \rightarrow 75,99%. Quello che si può supporre è che durante il deposito si siano formate delle gocce di stagno sul substrato (paragrafo 6.1.2). Il segnale del rame, peraltro presente in tutte le crescite aventi tale metallo come substrato, è dovuto ovviamente al substrato stesso ma è altresì possibile che il rame sia diffuso all'interno dello stagno andando a formare del bronzo (lega di circa 88% rame e 10% stagno). Vista l'alta percentuale di stagno la prima possibilità appare più accreditata, ma solamente con quest'analisi non si può escludere la presenza della lega. Anche in questo caso il SEM non rende conto della presenza dell'ossigeno, che viene invece rilevato dall'analisi RBS. Quest'ultima sul substrato di silicio, una volta eliminato il *sublayers* più esterno, dà i seguenti rapporti relativi fra le specie:

Nb = 0,683; Sn = 1,00; O = 1,58; C = 0,84.

Ancora una volta c'è una discreta quantità di carbonio legata alla decomposizione non pulita del precursore del niobio; inoltre è presente in quantità apprezzabile anche

l'ossigeno il quale avrà formato quasi certamente degli ossidi di niobio e presumibilmente anche di stagno. Data l'alta ossofilicità del niobio è probabile che si sia formato SnO anziché la forma più stabile SnO₂. Di conseguenza si avrebbe che il niobio sia presente in forma ossidata come Nb(II). In realtà con il solo RBS queste sono tutte supposizioni, nulla vieta che vi sia dello stagno metallico e dell'ossido di niobio(IV) o ancora diversamente dell'ossido di niobio(V) accanto ad un composto di niobio e stagno. Queste sono solo alcune delle specie che possono essersi formate e il problema rimane ancora sotto studio.

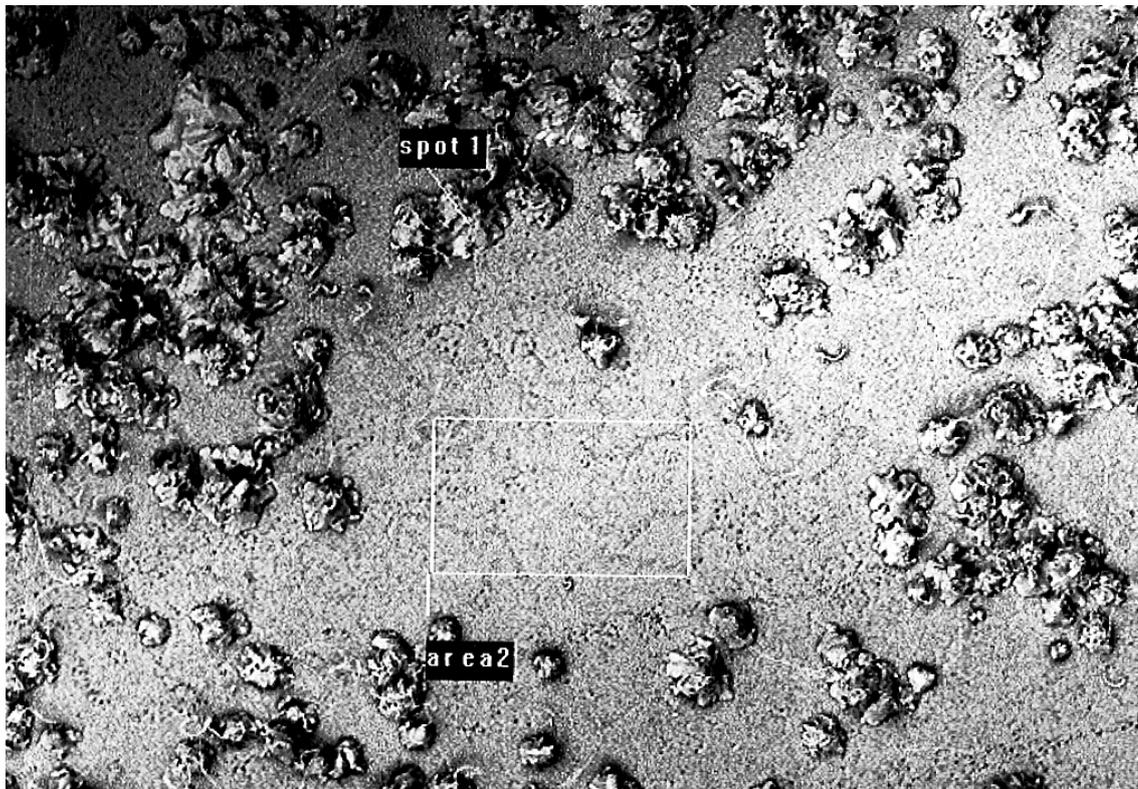


Figura 6.11: Fotografia SEM della crescita ad isole di stagno su rame

DEPOSITO MISTO 2			
Stagno : Bu₃SnH		Niobio : CpNbMe₄	
TEMPERATURA BAGNO	60°C	TEMPERATURA BAGNO	80°C
TEMPERATURA LINEA	100°C	TEMPERATURA LINEA	100°C
FLUSSO GAS DILUIZIONE	N ₂ /H ₂ (25%) : 10 cc/min	FLUSSO GAS DILUIZIONE	N ₂ /H ₂ (25%): 100 cc/min
TEMPERATURA DEPOSITO	550°C		
PRESSIONE IN CAMERA	3,7·10 ⁰ mbar		
FLUSSO GAS CARRIER	N ₂ /H ₂ (25%) : 350 cc/min		
TEMPO DI DEPOSIZIONE	45 minuti		
SUBSTRATI	vetro, silicio e rame		
CARATTERIZZAZIONE	SEM		

Come nel caso precedente sui substrati si crescono dei *films* grigi leggermente scuri e a specchio metallico.

Su questi campioni è stata effettuata un'analisi SEM che ha riscontrato le seguenti percentuali atomiche per i diversi substrati: per il silicio: Nb → 3,70 %; Sn → 3,54 %; mentre per il rame: Nb → 5,67 %; Sn → 5,76 %.

In questo deposito abbassando la temperatura del bagno del precursore dello stagno, con conseguente limitazione della sua sublimazione, si è cercato di favorire una presenza più abbondante di niobio. Rispetto al caso precedente notiamo un'omogeneità nei rapporti atomici (le specie sono in rapporto 1:1) indipendentemente dal substrato e dalla posizione nel reattore (il silicio era posto prima del rame).

DEPOSITO MISTO 3			
Stagno : Bu₃SnH		Niobio : CpNbMe₄	
TEMPERATURA BAGNO	40°C	TEMPERATURA BAGNO	80°C
TEMPERATURA LINEA	100°C	TEMPERATURA LINEA	100°C
FLUSSO GAS DILUIZIONE	N ₂ /H ₂ (25%) : 10 cc/min	FLUSSO GAS DILUIZIONE	N ₂ /H ₂ (25%): 100 cc/min
TEMPERATURA DEPOSITO	550°C		
PRESSIONE IN CAMERA	3,7·10 ⁰ mbar		
FLUSSO GAS CARRIER	N ₂ /H ₂ (25%) : 350 cc/min		
TEMPO DI DEPOSIZIONE	60 minuti		
SUBSTRATI	vetro, silicio, rame e quarzo		
CARATTERIZZAZIONE	SEM		

Ancora una volta i depositi si presentano del medesimo colore grigio leggermente scuro e a specchio metallico.

L'ulteriore abbassamento della temperature del bagno del precursore di stagno viene fatta nella ricerca di un *film* in cui il rapporto fra i due metalli sia di 3:1 in favore del niobio; si cerca di raggiungere le condizioni ideali, almeno dal punto di vista stechiometrico, per la formazione di Nb₃Sn.

Il tentativo però non ha sortito l'effetto voluto poiché l'analisi SEM riscontra un rapporto fra le percentuali atomiche di niobio e stagno pari circa ad uno, risultato equivalente a quello delle deposizioni precedenti.

Capitolo 7

Conclusione

Con il presente lavoro si è aperta una nuova possibile strada per la crescita di *films* sottili di niobio e Nb_3Sn in alternativa alle convenzionali tecniche di *sputtering*. La sintesi di diversi precursori ha permesso di individuare nel ciclopentadienilniobio-tetrametile quello più promettente anche se non esente da alcuni difetti: cammino di decomposizione non perfettamente pulito; estrema sensibilità all'aria; costo relativamente alto. L'alto costo non risulta però un deterrente poiché la riuscita di un progetto fondato su questo studio comporterebbe notevoli sviluppi tecnologici nelle applicazioni di interesse.

Durante le prime deposizioni pilota si è subito osservata la difficoltà maggiore nella realizzazione del progetto: l'alta ossofilicità del niobio. Tutti i depositi realizzati presentavano una crescita di ossido di niobio(V).

La progettazione del nuovo reattore e il suo utilizzo ha ridotto notevolmente la quantità di ossigeno presente in camera evitando così la completa ossidazione del niobio. Purtroppo però il grado di pulizia raggiunto non era tale da assicurare l'assenza pressoché totale di tale elemento e quindi nelle crescite si sono osservati comunque ossidi di niobio(II) e niobio(I).

Anche nelle deposizioni miste di niobio e stagno si osserva sempre la presenza di quantità tali di ossigeno da far supporre che nel film siano presenti specie ossidate. Quello che non si può dire con certezza è se si ottenga un film omogeneo di ossidi dei due metalli o se si ottengano fasi ossidate alternate con composti di niobio e stagno. Il problema è ancora sotto studio.

Concludendo posso affermare che la tecnica MOCVD utilizzata per la deposizione di film a base di niobio presenta buone prospettive future, vincolate alla possibilità di creare un ambiente di reazione completamente privo di ossigeno.

Referenze

- [1] V. Palmieri, *European training on technologies and Industrial Applications of Superconductivity*, 1992, World Publishing Co. Singapore, 224-255;
- [2] *Superconductivity of transition metal*”, S.V. Vonsovsky, Yu.A. Izyumov. E.Z. Kumaev, Springer-Verlag, 1982;
- [3] *Fisica Vol.II*, P. Mazzoldi, M. Nigro, C. Voci, Edises;
- [4] V. Palmieri, *European training on technologies and Industrial Applications of Superconductivity*, 1992, World Publishing Co. Singapore, 244-255;
- [5] G.F. Hardy, J.K. Hulm, *Phys. Rev.*, 87, 884 (1953); 93, 1004 (1954);
- [6] B.T. Matthias, T. Geballe, S. Geller, F. Corenzwit, *Phys. Rev.*, 95, 1435 (1954);
- [7] http://lanoswww.epfl.ch/studinfo/courses/cours_supra/Materiaux/default.htm;
- [8] *CVD of Nonmetals*, edited by Williams S. Rees Jr.;
- [9] *Handbook of Chemical Vapor Deposition- Principles, Technology and Applications*, by H.O. Pierson, Noyes Publications;
- [10] J.S. De Lodyguine, *Illuminant for Incandescent Lamps*, US PATENT 575002, 1893;
- [11] K.L. Choy, *Progress in Materials Science*, 48, 2003, 57-170 ;
- [12] A. Roth, *Vacuum technology*, Amsterdam : North-Holland, 1976, p.60 ;
- [13] K.F. Jensen, *CVD principles and applications*, London : Academic Press, 1993, p.50 ;
- [14] H.P. Klug, L.E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Material*, Second;
- [15] L.C. Feldman, J.W. Mayer, *Fundamental of Surface and Thin Films Analysis*, North Holland edition;
- [16] D.C. Bradley, I.M. Thomas, *Canadian J.of Chem.*, 1962, 40, 449-454;
- [17] F.W. Siegert, H.J. De Liefde, *J.of Organ. Chem.*, 1970, 23, 177-183;
- [18] 346;T.K. Panda, M.T. Gamer, P.W. Rosky, *Organometallics*, 2003, 22, 877-878;
- [19] L.E. Manzer, *Inorg. Chem.*, 1977,16, 525-528;
- [20] C.R. Lucas, *Inorganic Syntheses*, 31.B, 107-109;
- [21] D.D. Perrin, W.L.F. Armarego, D.R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergaman Press II° Edition;
- [22] R. Broussier, H. Normand, B. Gautheron, *j. of Organ. Chem.*, 155 (1975), 337-

- [23] S.F. Pedersen, J.B. Hartung, E.J. Roskamp, P.S. Dragovich, *Inorganic Syntheses*, vol. 29, art. 28.A, 119-120;
- [24] P.P Hitchcock, M.F. Lappert, C.R.C. Milne, *J. Chem. Soc. Dalton*, 1981, I, 180-
- [25] A.M. Cardoso, R.J.H. Clark, S. Moorhouse, *J. Chem. Soc. Dalton*, 1980, 1156-1160;
- [26] F. Garbassi, J.C.J. Bart, G. Petrini, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 22, 95, 1981;
- [27] 186;R. Fontaine, R. Caillat, L. Feve, M.J. Guittet, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 10, 349, 1977 ;
- [28] V.I. Nefedov, D. Gati, B.F. Dzhurinskii, N.P. Sergushin, Y.V. Salyn, *Zh. Neorg. Khim.*20, 2307, 1975 ;
- [29] V.I. Nefedov, M.N. Firsov, I.S. Shaplygin, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 26, 65, 1982 ;

RINGRAZIAMENTI

Mi scuso già da ora se dimenticherò qualcuno, probabilmente non è meditata anche se in alcuni casi si!

Non posso che cominciare col ringraziare il mio relatore prof. Eugenio Tondello nonché i miei correlatori dott. Gilberto Rossetto e prof. Vincenzo Palmieri per avermi permesso di sviluppare questa tesi presso i laboratori dell'ICIS CNR e LNL-INFN. Ringrazio inoltre il dott. Pierino Zanella, direttore dell'ICIS, per avermi accolto in tale struttura. Ancora grazie al dott. Davide Barreca per le analisi XPS.

Va ricordato l'aiuto e l'affetto ricevuti da tutto il personale dell'ICIS, fra cui in particolare vanno menzionati :

il dott. Giovanni Carta per l'aiuto, la disponibilità, l'amicizia, la simpatia e quant'altro sia possibile dare; il dott. Livio Zanotto senza gli insegnamenti del quale sarei rimasto totalmente inetto nelle manualità avanzate di laboratorio, e per gli spettri NMR; la dott. Anna Moresco per l'infinità di analisi elementari eseguite; i dott. Guido Salmaso e Marco Natali per le analisi e le simulazioni RBS; la Laura per le analisi SEM; il dott. Sergio Sitran per i tentativi e le analisi di termogravimetria; poi ancora la signora Biolo, la Giuseppina e i miei compagni di "ufficio" Naida e Marco.

Non posso non menzionare le persone con cui ho convissuto ai LNL :

Giorgio, Diego, Carlo, Vanessa, Paolo, Cristiano, Marigo... grazie per avermi sopportato.

Un ringraziamento particolare al mitico "Chime" per la consulenza tipografica.

Finiti i ringraziamenti seri, passiamo a quelli faceti :

ringrazio TUTTI e sottolineo tutti i miei compagni di corso con cui ho passato momenti indimenticabili e in particolare : Stefano 626 "Tofu" che con i suoi discorsi aumenta sempre la mia autostima; Luca "Bautman", ogni volta che lo vedo mi infonde voglia di vivere; Paolo "SuperPol" per avermi fatto capire che la stravaganza è uno stile di vita; Marco "American boy" che dire, sappiamo tutti come è fatto, ogni commento è superfluo!; Silvia "Cicci", anche detta "la badante" e noi sappiamo perchè!; Vittoria per aver sopportato le mie frustrazioni pre-esame; Giulia, Fabietto, Paolo "Cucca" per i lunghi viaggi in treno ad ascoltare le mie baggianate; Filippo per la passata e le future partite a *beach-volley*; Samu, a sua grande richiesta. Menziono la Bis Italia per la "solerzia" con cui mi hanno spedito i componenti vitali per il mio reattore.

Vanno assolutamente ringraziate come persone colpevoli del mio stato d'essere:

i *Pink Floyd* per aver prodotto innumerevoli dischi di alta qualità che hanno accompagnato e accompagneranno sempre la mia vita. I miei compagni (ormai pochi) di Judo. Tutta la mia società di Ping-Pong e in particolare il "presidente" Fin, gli "allenatori" Piero e Eugenio e, nonostante la retrocessione, i miei compagni di squadra Luca e Andrea per i bellissimi momenti vissuti insieme. Il mio gruppo di RPG tutto. Non potevo esimermi del ringraziare tutti i miei amici (pochi a dire la verità) e in particolare: Matteo "Flash-ahn-ahn" perché un amico è una persona che si confida e a cui ci si confida; Andrea "Pronto prontissimo" anche se non ha ancora capito come si fa una catena telefonica ha capito molte altre cose; Simone "Bamboch" perché un amico chiede consigli e da consigli; Riccardo "Ciccio, il pompa" per le serate di scarico, picchiando sulla Play o uscendo in tranquillità; Francesco "Fratello" per i simpatici discorsi sulle sue presunte manie e per le serate a ricordare la gioventù.

La famiglia nelle figure di mamma Cosetta, papà Diego e nonna Lida per aver scucito euri su euri per la mia "formazione" e per aver sopportato la mia intrattabilità durante la preparazione degli esami, e non solo!!! (P.S. : C'è anche il mio cane!!!)

Bene, direi che ho concluso : "Quello che non mi ammazza mi rende più forte."

(Nietzsche, *Detti e frecce*, dal "Crepuscolo degli idoli" o "Come si filosofa col martello")