



Università degli Studi di Padova

Dipartimento di Ingegneria Industriale

LAUREA MAGISTRALE IN
INGEGNERIA ELETTRICA

TESI DI LAUREA MAGISTRALE

**REALIZZAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DI
FILM IN NITRURO DI ALLUMINIO E PROVE DI
FUNZIONAMENTO DI UN CANTILEVER
COMMERCIALE**

RELATORE: Prof. Daniele Desideri
Dipartimento di Ingegneria Industriale

CORRELATORE: Dott. Tommaso Cavallin
*Istituto per l'Energetica e le Interfasi IENI del Consiglio Nazionale delle
Ricerche CNR*

LAUREANDO: Matteo Poggeschi Belloni

Anno Accademico 2013-2014

Indice

Sommario	pag. 1
Abstract	pag. 3
1. Introduzione	pag. 5
1.1 Motivazioni	pag. 5
1.2 Generatori Piezoelettrici	pag. 6
1.3 Scopo della Tesi e Descrizione degli Argomenti Trattati	pag. 7
2. La Piezoelettricità	pag. 11
2.1 Introduzione	pag. 11
2.2 Effetto Piezoelettrico	pag. 12
2.3 Elementi di Fisica dello Stato Solido	pag. 14
2.4 Elementi di Cristallografia	pag. 15
2.5 Materiali Piezoelettrici, Piroelettrici e Ferroelettrici	pag. 18
2.6 Direzioni Cristallografiche e Indici di Miller	pag. 19
2.7 Costanti Piezoelettriche	pag. 21
3. Film Sottili e Tecniche di Realizzazione	pag. 25
3.1 Introduzione	pag. 25
3.2 Deposizione Fisica da Vapore	pag. 26
3.3 Modello di Townsend per la Generazione di un Plasma	pag. 27
3.4 Efficienza di Sputtering	pag. 30
3.5 Parametri di Processo	pag. 32
3.6 Tecniche di Sputtering	pag. 32
3.7 Magnetron Sputtering DC	pag. 33
3.8 Configurazioni Magnetron Sputtering	pag. 35
3.9 Magnetron Sputtering Pulsed DC	pag. 36
3.10 Sputtering Reattivo	pag. 37

Indice

3.11 Substrato	pag. 37
3.12 Target	pag. 38
4. Caratterizzazione di Film Sottili	pag. 39
4.1 Crescita del Film Sottile	pag. 39
4.2 Difetti nei Cristalli	pag. 39
4.3 Profilometro	pag. 41
4.4 Diffrazione dei Raggi X	pag. 45
5. Modello Meccanico di un Cantilever – Energy Harvesting	pag. 51
5.1 Introduzione	pag. 51
5.2 Parametri Fondamentali	pag. 52
5.3 Vibrazioni Libere non Smorzate	pag. 53
5.4 Vibrazioni Libere Smorzate	pag. 54
5.5 Vibrazioni Forzate	pag. 57
5.6 Vibrazioni Forzate da Eccitazione Armonica della Base	pag. 58
5.7 Introduzione all'Energy Harvesting da Cantilever Piezoelettrico	pag. 60
5.8 Cantilever a Larga Banda e di Varie Geometrie	pag. 63
6. Realizzazione Sperimentale di Film in Nitruro di Alluminio	pag. 65
6.1 Nitruro di Alluminio	pag. 65
6.2 Il Sistema Magnetron Sputtering	pag. 67
6.3 Preparazione del Substrato	pag. 70
6.4 Realizzazione del Vuoto	pag. 71
6.5 Pre-sputtering	pag. 72
6.6 Sputtering	pag. 72
6.6.1 Realizzazione dei Tre depositi in Nitruro di Alluminio	pag. 72

	<u>Indice</u>
6.7 Raffreddamento e Messa in Aria della Camera	pag. 75
6.8 Depositi in Nitruro di Alluminio	pag. 75
7. Caratterizzazione Sperimentale di Film in Nitruro di Alluminio	pag. 77
7.1 Misure con Profilometro KLA-Tencor Alpha-Step IQ	pag. 77
7.2 Misure con Diffrattometro Philips PW 3710	pag. 84
8. Prove di Funzionamento di un Cantilever Commerciale	pag. 89
8.1 Introduzione	pag. 89
8.2 Descrizione del Piezoelectric Energy Harvester Volture V21B	pag. 89
8.3 Caratterizzazione dell'Energy Harvester Volture V21B	pag. 90
8.4 Realizzazione dell'Incastro	pag. 94
8.5 Configurazioni dell'Incastro e Valutazione della Frequenza Naturale del Sistema	pag. 96
8.6 Prove Sperimentali con Differenti <i>Tip Masses</i>	pag. 102
8.7 Vibrazione Forzata con Samsung GT-I9003	pag. 102
Conclusioni	pag. 103
Bibliografia	pag. 105

Sommario

Il lavoro di questa tesi riguarda la caratterizzazione di film sottili in nitruro di alluminio realizzati su un substrato di vetro e prove sperimentali di un cantilever commerciale di materiale piezoelettrico.

Il lavoro di caratterizzazione del deposito di film sottile è rivolto all'ottimizzazione della realizzazione del film mediante processo *magnetron sputtering*, al fine di ottenere buoni comportamenti piezoelettrici del nitruro di alluminio cristallizzato secondo la struttura della wurtzite lungo il piano cristallografico (002). Le prove sperimentali sul cantilever commerciale sono rivolte all'approfondimento dell'analisi del fenomeno piezoelettrico nella configurazione di trave a sbalzo cercando, ove possibile, di applicare i modelli analitici della meccanica delle vibrazioni.

Il progetto, all'interno del quale questo lavoro si inserisce, è quello della realizzazione di un dispositivo in materiale piezoelettrico atto al recupero di energia cinetica dalle vibrazioni (*energy harvesting*), da costruire all'interno del laboratorio dove si è svolta questa tesi.

I risultati ottenuti in merito al deposito di film piezoelettrico sono interessanti e per quanto riguarda il cantilever sono state effettuate varie prove sperimentali, con riferimento in particolare alla realizzazione di un incastro il più possibile ideale.

Abstract

This work regards the characterization of aluminum nitride thin films realized on substrates made of glass and experimental tests on a commercial cantilever with piezoelectric material.

The thin film characterization has the aim to optimize the realization process by *magnetron sputtering* in order to obtain good piezoelectric behaviors of aluminum nitride crystallized in the wurtzite-like structure along the (002) crystallographic plane which is essential for good piezoelectric behaviors. The experimental test on the commercial device are expected to improve the analysis of the piezoelectric phenomenon in the cantilever configuration trying to apply, where possible, the analytical models of mechanical vibrations.

The project, within this work fits, is the realization of a piezoelectric device for energy harvesting, totally inside the laboratory where this thesis was made.

The results concerning the thin films deposition are really interesting and as regards the cantilever, many tests have been performed in order to realize, in particular, the best interlocking.

Capitolo 1

Introduzione

1.1 Motivazioni

Negli ultimi decenni, i progressi effettuati nel campo dell'elettronica digitale sono stati caratterizzati da un costante incremento dell'efficienza, come l'aumento della potenza di calcolo a fronte di un consumo energetico inferiore, associato ad un abbassamento del costo unitario per dispositivo. Questo *trend* ha permesso un'applicazione sistematica dei dispositivi elettronici in quasi tutti i campi della scienza.

Una delle applicazioni più promettenti del XXI secolo è sicuramente quella dei **microsistemi elettro-meccanici**, o in inglese *Micro Electro Mechanical Systems MEMS*: si definisce microsistema un insieme di dispositivi di varia natura, tra cui appunto meccanica, elettrica ed elettronica, integrati in forma altamente miniaturizzata, dell'ordine del centimetro quadrato [cm²], su di uno stesso substrato, solitamente polimerico o di silicio, e che svolgono funzioni di **sensori** ed **attuatori**. Microsistemi sono gli *accelerometri* ed i *giroscopi* presenti, ad esempio, negli **smartphones** che si utilizzano quotidianamente.

Lo sviluppo dei microsistemi elettro-meccanici, delle comunicazioni **wireless**, associato ad un abbattimento dei costi di produzione, ha portato alla realizzazione di piccoli apparecchi a bassa potenza, dell'ordine dei milliwatt [mW], capaci di comunicare tra di loro in maniera "smart", che prendono il nome di **nodi sensore** o in inglese *sensor nodes*. Un insieme di sensor nodes va a formare una **Wireless Sensor Network**.

L'impiego di queste reti intelligenti è estremamente vasto in ambiti quali:

- **agricolo**: controllo del livello di pesticidi presenti dell'acqua, di erosione del terreno e del grado di inquinamento dell'aria
- **ambientale**: monitoraggio delle foreste e del movimento degli animali (uccelli e insetti), rilevamento degli incendi, previsione e rilevamento di inondazioni, studio degli spostamenti all'interno dei ghiacciai
- **commerciale**: rilevamento del furto, della posizione e del movimento dei veicoli, controllo dell'ambiente in ufficio (riscaldamento, aria condizionata)
- **medico-sanitario**: monitoraggio di dati fisiologici
- **militare**: monitoraggio di forze alleate, equipaggiamenti e munizioni, riconoscimento del tipo di attacco (nucleare, biologico o chimico)
- **residenziale**: automazione della casa (sensori nel forno, aspirapolvere, frigorifero, videoregistratore)
- **etc.**

Com'è noto, ogni dispositivo elettrico – elettronico necessita di una fonte energetica che lo alimenti. Utilizzando la rete elettrica, si ha il collegamento diretto rete-dispositivo tramite cablaggio, mentre con le batterie si possono legare "fisicamente", seppur per periodi limitati, molti dispositivi (come, ad esempio, il telefono o il computer).

Una rete di nodi sensori è pensata per essere formata da decine o migliaia di nodi collocati in ambienti anche difficilmente raggiungibili: si può perciò comprendere come la sostituzione della batteria (acquisto della batteria più il tempo necessario per la sua sostituzione) possa rappresentare un grande scoglio alla diffusione capillare di queste reti di sensori.

L'incremento d'interesse verso queste nuove reti intelligenti, ha spinto la ricerca verso nuove forme di energia. È proprio questo sforzo che ha portato a quello che viene definito **recupero energetico** o in inglese **energy harvesting**. L'energy harvesting è il processo per cui l'energia proveniente dall'ambiente circostante al nodo viene, grazie ad appositi dispositivi, "raccolta" e convertita in energia elettrica direttamente utilizzabile. In

Capitolo 1

questo modo sarebbe possibile garantire periodi di funzionamento di anni, contro i mesi attualmente garantiti dalle batterie migliori: il problema del funzionamento del dispositivo sarebbe perciò unicamente legato alla sua robustezza, per sopravvivere per lunghi periodi senza manutenzioni nell'ambiente in cui si trovano, e non più all'energia da fornirgli.

Tra le principali fonti di energia che possono essere “raccolte” è importante l'energia meccanica da vibrazioni.

La conversione di energia meccanica in energia elettrica, di particolare interesse in questa tesi, può avvenire tramite convertitori:

- Elettromagnetici: sfruttano il moto relativo tra, ad esempio, una bobina ed un magnete
- Elettrostatici: sfruttano il moto relativo tra due armature di un condensatore carico
- Piezoelettrici: sfruttano l'effetto piezoelettrico, d'interesse per questa tesi ed analizzato al capitolo 2

Questi tipi di convertitori elettro-meccanici vengono anche chiamati **raccoglitori di energia cinetica**.

Oltre che come fonte primaria di energia, l'energy harvester può essere anche utilizzato come una fonte di energia da affiancare a una fonte di energia primaria, ad esempio per migliorare l'efficienza del sistema nel suo complesso o per prevenire le interruzioni di potenza.

La ricerca legata allo sviluppo di dispositivi *energy harvester* ha visto un grande sviluppo negli ultimi anni e richiede una notevole interdisciplinarietà. La necessità di comprendere fenomeni legati a più discipline, quali meccanica dei solidi, elettronica, fisica, chimica, meccanica, etc., e la loro interazione, se da un lato rappresenta un notevole scoglio iniziale, dall'altro stimola l'interesse di numerosi ricercatori nel mondo a collaborare e confrontarsi. A testimoniare la rapidissima evoluzione di questo settore, si evidenzia che si sta già iniziando a parlare di *NEMS*, ovvero di *Nano Electro-Mechanical Systems*.

1.2 Generatori Piezoelettrici

Il primo esempio di raccoglitore di energia cinetica in materiale piezoelettrico raccoglieva energia dagli **impatti** [5]. Su di un disco di ceramica piezoelettrica del diametro di 19 mm e spessore 0.25 mm, incollato su di un disco di bronzo del diametro di 27 mm e spessore sempre 0.25 mm, veniva fatta cadere una sfera d'acciaio di 5.5 g da un'altezza di 2 cm. Il miglior risultato in termini di efficienza era del 9.4 % e tale limitazione era legata al fatto che l'urto non era anelastico e perciò l'energia cinetica della sfera non era pienamente ceduta al piezoelettrico. Le simulazioni effettuate successivamente mostrarono come in caso di urto anelastico l'efficienza sarebbe salita al 50 %.

Un altro esempio di generatore piezoelettrico è quello ad **energia umana**. La deambulazione umana comporta la produzione di calore (energy harvesting da energia termica) e di oscillazioni di grande ampiezza a bassa frequenza. Come vedremo nei seguenti paragrafi, risulta difficile progettare un dispositivo piezoelettrico che sfrutti tali caratteristiche meccaniche: tuttavia, studi hanno dimostrato che un uomo di 68 kg che cammina ad andatura media produce, al tallone della scarpa circa 67 W [6]. La raccolta di energia cinetica dal movimento umano, come noto, è influenzata da numerosi fattori e perciò non si riesce ad identificare univocamente un range di sollecitazioni possibili da sfruttare efficientemente: è tuttavia indubbio l'enorme interesse per questo tipo di energy harvesting. Uno dei primi esempi di *scarpa con generatore incorporato* montava un sistema idraulico nel tallone e sulla suola che permetteva di amplificare la forza sul materiale piezoelettrico. L'obiettivo era e rimane quello di poter riuscire ad alimentare dispositivi di piccola potenza, come ad esempio *led* per l'attività sportiva o le passeggiate di notte, ricarica parziale della batteria di un telefonino, di un dispositivo mp3, di un GPS o di una radiolina portatile. Un esempio di scarpa "*intelligente*" è mostrato in figura 1.1.

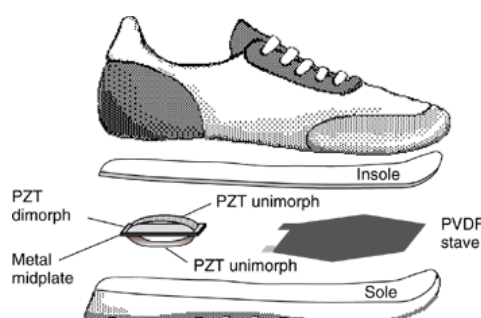


Figura 1.1: Scarpe con materiale piezoelettrico in PZT [7]

L'interesse industriale e scientifico odierno si è però spostato su quelli che vengono definiti **generatori piezoelettrici risonanti**, nella configurazione di *trave a sbalzo* o in inglese *cantilever*: questi dispositivi sono i più promettenti nell'ambito dell'energy harvesting da **vibrazioni**.

Come sarà descritto in dettaglio al capitolo 5, combinando le equazioni della teoria delle travi con le equazioni costitutive dei materiali piezoelettrici (paragrafo 3.1) e dei circuiti elettrici, la potenza prodotta dal dispositivo risulta funzione, in particolare, dell'ampiezza della vibrazione di ingresso e della frequenza sia di tale vibrazione sia propria del dispositivo stesso. La potenza massima prodotta dal dispositivo si ha quando quest'ultimo vibra in risonanza, ossia quando la frequenza di ingresso coincide con la frequenza propria del dispositivo.

Un esempio di configurazione di cantilever è rappresentata in figura 1.2.

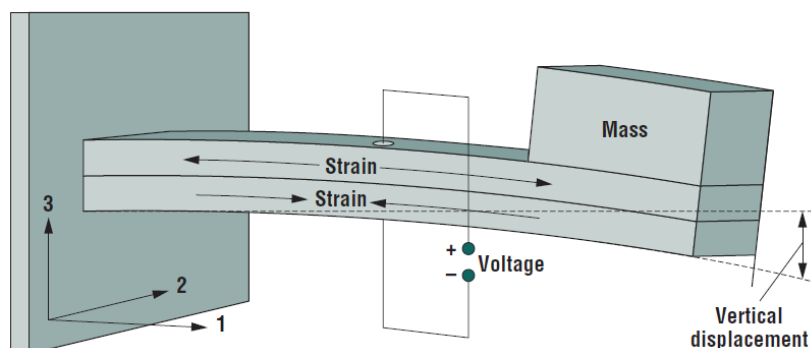


Figura 1.2: Cantilever Piezoelettrico [8]

La potenza generata dal dispositivo dipende dalla massa di prova che viene impiegata: questa modifica inoltre la frequenza propria del dispositivo.

1.3 Scopo della Tesi e Descrizione degli Argomenti Trattati

Il presente lavoro di tesi s'inserisce all'interno delle ricerche riguardanti i materiali piezoelettrici del *laboratorio di materiali micro e nanostrutturati*, presso il *Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università degli Studi di Padova*.

Lo scopo di questa tesi è quello di affrontare separatamente l'ottimizzazione del processo di realizzazione di film sottile in Nitruro di Alluminio (di cui al paragrafo 6.1) e la verifica del funzionamento di un cantilever piezoelettrico commerciale, per acquisire il *know how* necessario ad un'applicazione (funzionante) di un cantilever piezoelettrico realizzato all'interno del laboratorio.

Capitolo 1

La realizzazione del film sottile all'interno del laboratorio avviene tramite la tecnica del *Magnetron Sputtering*, una tecnica di deposizione fisica da fase gassosa. Modificando i parametri di processo come:

- potenza (tensione e corrente)
- distanza del target dal substrato
- dimensione del target rispetto al substrato
- temperatura
- tipo di substrato
- pressione dei o del gas di processo
- tipo di gas reattivo
- percentuale di gas reattivo
- tempo

si agisce, come meglio descritto al capitolo 3 e 4, sulle caratteristiche del film depositato, come ad esempio la struttura cristallina.

La qualità del deposito influisce notevolmente le proprietà piezoelettriche del film ed è pertanto indispensabile ottimizzare la configurazione dei suddetti parametri.

Il processo di realizzazione viene controllato nei laboratori dell'*Istituto per l'Energetica e le Interfasi IENI del Consiglio Nazionale delle Ricerche CNR*, nella sede di Padova. Questa caratterizzazione analizza lo *spessore* e la *rugosità* del film e la sua *struttura cristallina*. Gli strumenti che vengono impiegati, e che sono descritti in maniera approfondita nel capitolo 4, sono:

- *Profilometro*
- *Diffratometro a raggi X*

Come si vedrà al capitolo 6, nel lavoro di questi tesi sono stati effettuati diversi depositi variando principalmente miscela e pressione dei gas di processo.

Oltre alle caratteristiche piezoelettriche del film, è importante scegliere e valutare il materiale del substrato su cui il film verrà depositato: sarà pertanto indispensabile valutare il tipo e l'ambiente di applicazione del dispositivo.

Il successivo passo è la caratterizzazione meccanica del film: è noto che applicando un'opportuna sollecitazione – deformazione ad un materiale piezoelettrico (si veda il capitolo 2), questo si polarizza e genera una tensione che può essere raccolta per alimentare un dispositivo a bassa potenza. Il problema, in particolare per ingegneri non civili né meccanici, è appunto quello relativo al *come* creare una configurazione che porti alla deformazione del film: in particolare, in questa tesi si analizza la configurazione a *trave a sbalzo* o in inglese *cantilever*. Come noto, applicando uno sforzo su di una trave a sbalzo, le fibre di materiale che la compongono sono sottoposte a stress di trazione o compressione: la difficoltà nell'ottenere una buona deformazione è legata alla qualità dell'*incastro* che si riesce a fare.

Il lavoro volto allo studio di questi meccanismi consiste nella realizzazione di un supporto e di un incastro per analizzare il comportamento di un cantilever commerciale della ditta *Midé Technology*: si è cercato di riprodurre la configurazione consigliata nella scheda tecnica del dispositivo con vari materiali come legno, acciaio, ferro e alluminio, in modo da ottenere gli stessi risultati dichiarati dalla casa.

Unendo infine queste competenze meccaniche, chimiche e fisiche sarà possibile arrivare alla filiera completa del dispositivo.

Uno dei possibili risvolti di questo progetto potrebbe essere l'instaurarsi di una stretta collaborazione con i laboratori e/o industrie che svolgono studi rivolti a

- Settore automobilistico
- Settore motociclistico
- Settore aeronautico e aerospaziale
- Turbine eoliche e idrauliche
- Motori termici ed elettrici
- Pompe e compressori
- Settore civile → ponti, strade, acquedotti
- Settore ferroviario → treni, rotaie
- etc.

ciascuno dei quali è caratterizzato da un'elevata presenza di vibrazioni meccaniche.

Capitolo 2

La Piezoelettricità

2.1 Introduzione

Il significato letterale della parola *piezoelettricità* è “elettricità da pressione”: il termine “piezo-” deriva dal verbo greco *πιέζειν* (si legge *piézein*) che significa appunto premere, comprimere. Si definisce pertanto piezoelettrico un materiale in cui, sotto l'applicazione di sollecitazioni meccaniche, come appunto la compressione, appaiono delle cariche elettriche superficiali sia positive che negative.

Il processo è reversibile e perciò i materiali piezoelettrici, se sottoposti a campi elettrici, si deformano meccanicamente.

Si distinguono pertanto:

- l'**effetto piezoelettrico diretto** in cui l'applicazione di uno sforzo meccanico dà luogo a cariche elettriche superficiali (polarizzazione)



Figura 2.1: Effetto piezoelettrico diretto [11]

- l'**effetto piezoelettrico inverso** in cui l'applicazione di un campo elettrico dà luogo ad una deformazione del materiale stesso

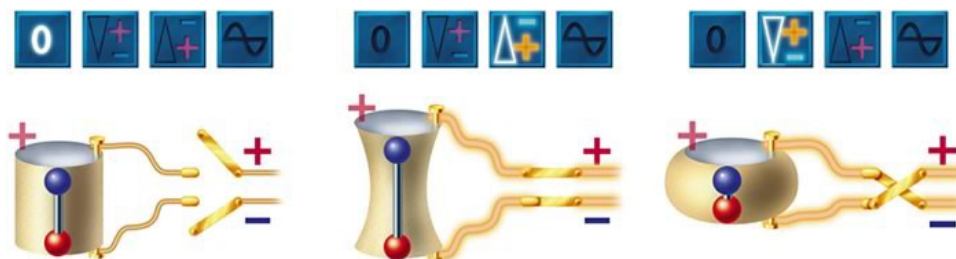


Figura 2.2: Effetto piezoelettrico inverso [11]

La prima dimostrazione sperimentale dell'effetto piezoelettrico diretto avvenne nel 1880 per merito dei fratelli Pierre e Jacques Curie i quali misurarono la carica superficiale di diversi cristalli quali

- Tormalina
- Quarzo
- Topazio
- Zucchero di canna

Capitolo 2

- Sale di Rochelle (sodium potassium tartrate tetrahydrate)

sottoposti a sollecitazioni meccaniche.

Tuttavia, i fratelli Curie non prevedero l'effetto inverso, ma lo confermarono sperimentalmente dopo che venne dedotto matematicamente da Lippmann a partire dai principi fondamentali della termodinamica.

La prima vera applicazione della piezoelettricità si ebbe con l'invenzione del *sonar* per la navigazione subacquea negli anni della prima guerra mondiale. Il successo del sonar gettò le basi per nuove e più approfondite ricerche su questo tipo di materiali, che portarono, nei successivi anni, alle applicazioni classiche dei materiali piezoelettrici quali

- microfoni
- accelerometri
- pick-up dei fonografi
- etc.

La tecnologia dei materiali dell'epoca non era tuttavia sufficientemente matura per garantire una completa industrializzazione dei dispositivi piezoelettrici dalle prestazioni molto limitate.

Durante la seconda guerra mondiale, gruppi di ricerca indipendenti statunitensi, giapponesi e russi scoprirono la possibilità di indurre la piezoelettricità in particolari ossidi metallici sinterizzati tramite l'applicazione di campi elettrici sufficientemente elevati¹: questi materiali avevano il notevole vantaggio di avere costanti piezoelettriche notevolmente maggiori rispetto a quelle dei materiali naturali. Questa scoperta intensificò la ricerca sui materiali piezoceramici e portò alla realizzazione di ceramiche piezoelettriche a base di bario titanato e, successivamente, di piombo zirconato titanato (PZT).

I materiali piezoelettrici hanno trovato largo impiego nel corso degli anni, a partire dagli *accendigas da cucina ai riflettometri (time-domain reflectometer TDR)* impiegati nell'analisi dei difetti strutturali. In generale si possono elencare tre filoni principali delle applicazioni dei materiali piezoelettrici:

- sensori → sfruttano l'effetto diretto: sensori di pressione
- attuatori → sfruttano l'effetto indiretto: motori ultrasonici
- energy harvesting → intensa conversione di energia meccanica in elettrica: generatori ad alta tensione

2.2 Effetto Piezoelettrico

Come appena visto, materiali che presentano un legame tra generazione di cariche elettriche e sollecitazioni meccaniche sono definiti materiali piezoelettrici.

Da un punto di vista microscopico, si può, per il momento, fare riferimento al semplice modello in figura 2.3 (a). Le tre cariche positive e negative sono rispettivamente disposte sui vertici di due triangoli equilateri, opportunamente sfasati, aventi lo stesso baricentro O. Il campo elettrico nel centro O è nullo.

1 Questo tipo di materiali, detti *ferro-elettrici*, verrà trattato al paragrafo 2.5.

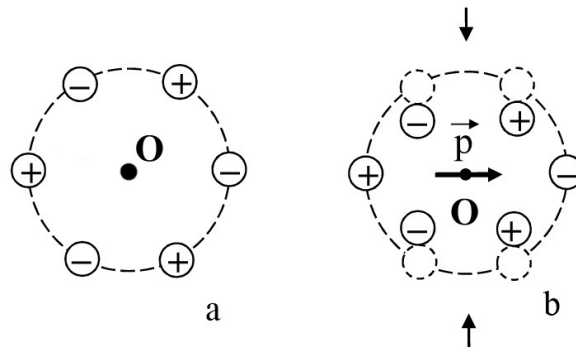


Figura 2.3: Modello di materiale piezoelettrico a riposo (a) e in compressione (b) [4]

Data la reversibilità del fenomeno, si procede ora alla sola spiegazione dell'effetto diretto.

Si applichi uno sforzo di compressione verticale al materiale come schematizzato in figura 2.3 (b). La compressione provoca una deformazione nel materiale: se si accetta lo spostamento delle cariche come quello schematizzato ancora in figura 2.3 (b), si nota che nella zona destra c'è un eccesso di cariche positive, viceversa nella zona di sinistra, v'è un eccesso di cariche di segno meno.

In questa configurazione è pertanto possibile definire il momento di dipolo elettrico \vec{p} .

Se immaginiamo di ripetere quest'operazione diverse volte, possiamo ottenere un modello come quello mostrato in figura 2.4 (a).

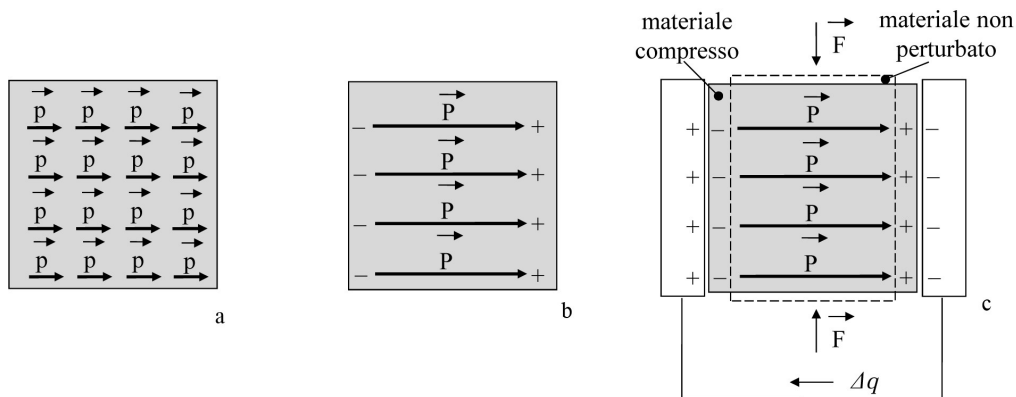


Figura 2.4: Modello di polarizzazione [4]

Se si sommano i momenti di dipolo, sostituendoli con il vettore polarizzazione e se si ipotizza che vi sia una polarizzazione uniforme, la carica superficiale di polarizzazione è equivalente alla polarizzazione uniforme, figura 2.4 (b).

Si prendano ora due elettrodi e li si avvicini al materiale piezoelettrico da entrambe le parti: per induzione elettrostatica, sui piatti metallici si avrà una separazione di carica. Se adesso poniamo in corto circuito i due elettrodi, si avrà una circolazione di corrente legata al moto di carica Δq fino a che non si raggiungerà l'equilibrio tra le cariche, come illustrato in figura 2.4 (c). Una volta raggiunto l'equilibrio, non si ha più nessuna circolazione di corrente.

Se si annulla la forza agente sul materiale, la polarizzazione scompare e perciò si avrà un eccesso di cariche

Capitolo 2

positive sull'elettrodo di sinistra e un eccesso di cariche negative sul destro: si avrà nuovamente circolazione di corrente dovuta al moto di carica Δq per ripristinare l'equilibrio. Il risultato finale sarà perciò la configurazione iniziale non perturbata.

Il modello appena presentato descrive, seppur in maniera semplificata, quello che avviene all'interno di un materiale piezoelettrico.

Per capire più in dettaglio come si può distinguere, a partire dalla struttura atomica, un materiale piezoelettrico da uno non piezoelettrico, è necessario richiamare alcuni concetti di fisica dello stato solido e di cristallografia.

2.3 Elementi di Fisica dello Stato Solido

Le caratteristiche principali dei solidi sono l'incomprimibilità e la rigidità: in particolare, le particelle dei materiali solidi occupano posizioni fisse e la loro libertà di movimento è limitata a moti di tipo vibrazionale, ossia oscillazioni attorno alla loro posizione di equilibrio. Per queste ragioni, i solidi godono di un volume proprio ed in genere è necessario applicare forze elevate per deformarli.

Da un punto di vista microscopico, i solidi possono essere classificati in:

- Solidi Amorfi
- Solidi Cristallini

I **solidi amorfi** possono essere considerati dei liquidi ad altissima viscosità in quanto hanno una struttura interna delle particelle del tutto disordinata, proprio come quella dei liquidi². Ne consegue che i solidi amorfi presentano proprietà fisiche, quali meccaniche, ottiche, elettriche, etc. uguali in tutte le direzioni: essi sono cioè *isotropi*.

Altra caratteristica peculiare dei solidi amorfi è che essi non presentano una ben precisa temperatura di fusione: le loro proprietà fisiche variano con continuità all'aumentare della temperatura, tendendo così a rammollirsi passando gradualmente dallo stato solido a quello liquido.

L'esempio tipico di solido amorfo è il *vetro*, tanto che lo stato amorfo viene anche chiamato *stato vetroso*.

Al contrario dei solidi amorfi, i **solidi cristallini** sono caratterizzati da una struttura ordinata delle particelle costitutive: queste, legandosi le una con le altre in modi diversi, costruiscono l'edificio cristallino. Per merito di questa struttura ordinata, i solidi cristallini hanno una forma geometrica ben precisa ed inoltre, generalmente, le proprietà fisiche variano in base alla direzione d'interesse: essi sono cioè, in genere, *anisotropi*.

A differenza di quanto accennato prima per i solidi amorfi, nei solidi cristallini esiste una ben precisa temperatura di fusione: questi conservano una struttura pressoché inalterata fino ad una certa temperatura alla quale, improvvisamente, si ha un collasso della struttura ordinata ed il passaggio allo stato liquido. Questa caratteristica fa sì che le proprietà fisiche del solido cristallino abbiano una brusca variazione alla temperatura di fusione passando cioè da quelle del solido a quelle del liquido, senza gradualità (come invece avviene nei solidi amorfi).

La maggior parte dei solidi è cristallina.

Raramente un solido cristallino è formato da un singolo cristallo³: la maggior parte dei solidi cristallini si presenta come agglomerato di numerosissimi cristalli microscopici, detti *cristalliti*. Tali solidi vengono chiamati *policristallini*. Le dimensioni dei cristalli sono fortemente influenzate dalle condizioni in cui essi si formano: se

-
- 2 Da un punto di vista termodinamico, lo stato amorfo corrisponde alla condizione di liquido sotto-raffreddato: il raffreddamento è così repentino che le particelle non hanno il tempo per disporsi in modo ordinato.
 - 3 Un esempio di solidi che sono ciascuno un singolo cristallo è il diamante.

la cristallizzazione avviene in modo lento da soluzioni leggermente soprassature, i cristalli avranno dimensioni piuttosto elevate, se invece la cristallizzazione è il risultato della precipitazione rapida di sostanze poco solubili, le dimensioni dei cristalli saranno molto ridotte; anche la forma esterna (macroscopica) di un cristallo, detta anche *abito cristallino*, dipende molto dalle condizioni di cristallizzazione.

2.4 Elementi di Cristallografia⁴

In un cristallo, le particelle costitutive sono disposte in modo regolare realizzando un *reticolo spaziale*.

Un reticolo è un modello matematico che rappresenta una disposizione regolare di punti nello spazio e può essere definito in una, due e tre dimensioni: si parlerà rispettivamente di reticolo mono-, bi- e tri- dimensionale. Per lo studio dei solidi cristallini tratteremo i reticoli tridimensionali.

Viene definita *cella elementare* o *cella unitaria* l'unità più piccola del reticolo che, ripetuta nelle tre direzioni dello spazio, genera l'intero cristallo. Ognuna di queste celle è formata da particelle disposte sui suoi angoli, facce o nel centro.

Si definisce *cella primitiva* o *cella semplice* una cella che contiene solamente un punto del reticolo.

Le particelle sugli angoli, spigoli e facce di una cella, sono condivise con le celle adiacenti: perciò, solamente

$$\frac{1}{n^{\circ} \text{celle adiacenti}}$$

di particella apparterrà ad un'unica cella. Per esempio, nel caso di cella cubica con una particella su ognuno dei suoi 8 angoli e una particella al centro⁵, il numero di particelle appartenenti alla cella varrà:

$$1 + \frac{1}{8} \cdot 8 = 2$$

e perciò la cella non è una cella primitiva.

Per definire una cella nelle 3 dimensioni, si utilizzano i vettori **a**, **b** e **c** e gli angoli α , β e γ . L'angolo α rappresenta l'angolo tra i vettori **b** e **c**, β quello tra i vettori **a** e **c**, infine γ è l'angolo tra i vettori **a** e **b**, come illustrato in figura 2.5.

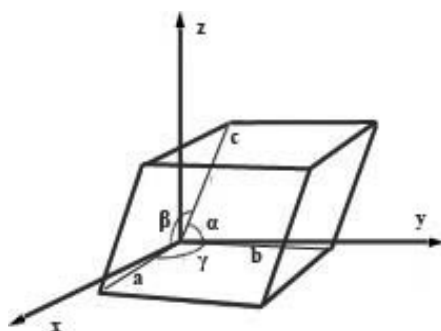


Figura 2.5: Cella elementare

-
- 4 La cristallografia è la scienza che si occupa della formazione, della crescita, dell'aspetto macroscopico, della struttura microscopica e delle proprietà fisiche dei cristalli.
 5 Reticolo cubico a corpo centrato: vedi seguito.

Capitolo 2

Le direzioni identificate dalla terna di vettori sono gli assi di riferimento e vengono definiti **assi cristallografici**: come mostrato sempre in figura 2.5, non necessariamente i tre vettori coincidono con gli assi cartesiani.

Le lunghezze dei tre vettori **a**, **b** e **c**, rispettivamente *a*, *b* e *c* e gli angoli α , β e γ , definiti in precedenza, sono detti, tutti assieme, **costanti reticolari** o **parametri del reticolo**.

Una volta definite le costanti reticolari, i punti del reticolo sono tutti i punti definiti dal vettore

$$\mathbf{a}_{123} = m_1 \mathbf{a} + m_2 \mathbf{b} + m_3 \mathbf{c}$$

dove i coefficienti m_i , $i = 1,2,3$ sono numeri interi arbitrari.

Tutti i reticoli cristallini possono essere ricondotti a **14** tipi fondamentali detti **reticoli di Bravais**, che sono raggruppabili, in base alle loro caratteristiche di simmetria in **7 gruppi** o **sistemi reticolari**.

Tabella 2.1: I sette sistemi reticolari [4]

Sistema	Parametri del reticolo	Cella unitaria convenzionale
Triclinico	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq \pi/2$	primitiva (P)
Monoclino	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = \pi/2 \neq \beta$	primitiva (P) faccia centrata A/B/C (A/B/C)
Ortorombico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$	primitiva (P) faccia centrata A/B/C (A/B/C) corpo centrato (I) facce centrate (F)
Tetragonale	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$	primitiva (P) corpo centrato (I)
Esagonale	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \pi/2, \gamma = 2\pi/3$	primitiva (P)
Romboedrico	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq \pi/2$	primitiva (P)
Cubico	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$	primitiva (P) corpo centrato (I) facce centrate (F)

Come si può vedere, in alcuni sistemi reticolari è possibile trovare diversi tipi di celle elementari. Come detto in precedenza, il cristallo viene generato da una ripetizione nelle tre direzioni dello spazio di una cella elementare.

In una prima classificazione macroscopica dei cristalli, questa “ripetizione” nello spazio di celle elementari viene descritta attraverso **operazioni di simmetria puntuale**⁶ che in tre dimensioni sono:

- **Rotazione** intorno ad un asse
- **Inversione** rispetto ad un centro di simmetria → cristalli **centrosimmetrici**
- **Riflessione Speculare** rispetto ad un piano
- **Rotoinversione** → è il risultato di un'operazione di rotazione seguita da una di inversione

In questa prima classificazione e nelle successive, si cerca sempre di privilegiare la semplicità nelle relazioni tra celle elementari ed operazioni di simmetria: ecco perché alcune celle elementari non coincidono con le primitive.

6 Un'operazione di simmetria puntuale è un'operazione di simmetria che applicata ad un punto (e pertanto senza muovere quel punto) trasforma il reticolo in se stesso.

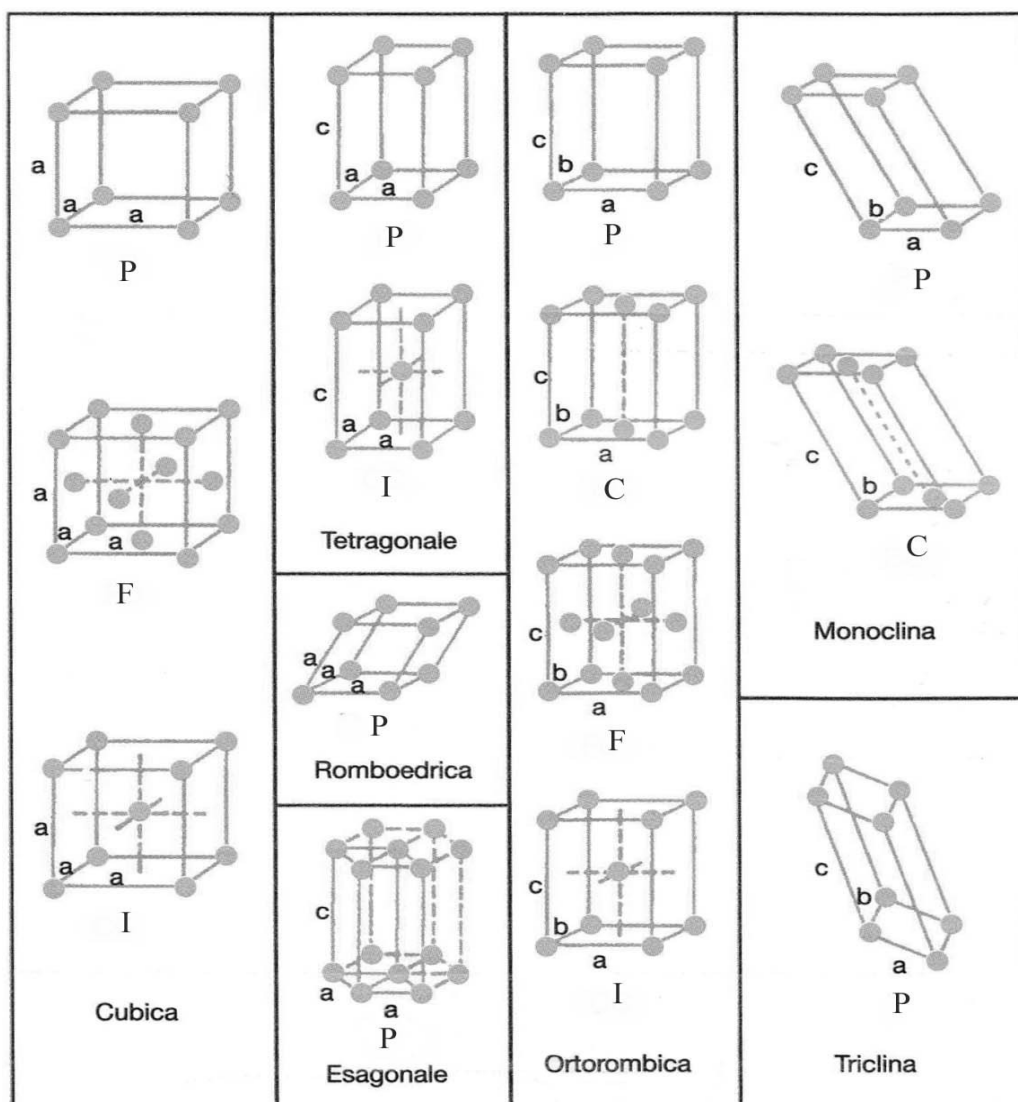


Figura 2.6: I 14 Reticoli fondamentali di Bravais [14]

In figura 2.6 vengono illustrati i 14 reticoli di Bravais con relative notazioni:

- P → cella Primitiva o Semplice
- I → cella a Corpo Centrato
- F → cella a Facce Centrate
- A/B/C → cella a Facce Centrate A/B/C

Definiamo **gruppo puntuale** un insieme di una o più operazioni di simmetria puntuale. In tre dimensioni sono stati identificati 32 diversi gruppi puntuali ed è stato verificato che tutti i cristalli possono essere caratterizzati da uno di questi gruppi.

Questi 32 gruppi definiscono le **32 classi cristalline**, ciascuna caratterizzata da un simbolo. Le 32 classi cristalline possono essere raggruppate in sette sistemi chiamati i **7 sistemi cristallini**. Come mostrato in tabella 2, i sistemi cristallini e quelli reticolari non sono uguali.

Capitolo 2

Tabella 2.2: Gruppi puntuali in 3 dimensioni

	Sistema Cristallino	Gruppi Puntuali / Classi Cristalline	Sistema Reticolare
	Triclino	2	Triclino
	Monoclino	3	Monoclino
	Ortombrico	3	Ortombrico
	Tetragonale	7	Tetragonale
	Esagonale	7	Esagonale
	Trigonale	5	Romboedrico
	Cubico	5	Cubico
totale	7	32	7

Al fine di descrivere in maniera completa tutte le possibili disposizioni nello spazio di oggetti tridimensionali, è possibile combinare ciascuna delle 32 classi cristalline (o gruppi puntuali) con operazioni di *traslazione*⁷ sia semplici che complesse (asse di roto-traslazione⁸ e piano di scorrimento⁹). Applicando queste operazioni di simmetria è possibile distinguere **230 gruppi spaziali**.

2.5 Materiali Piezoelettrici, Piroelettrici e Ferroelettrici

Le 32 classi cristalline precedentemente introdotte possono essere al loro volta suddivise in

- 11 classi centrosimmetriche → non polari¹⁰
- 21 classi non centro simmetriche → 11 non polari e 10 polari

Nei cristalli che appartengono a 20 (tutte e 10 le classi polari e 10 classi non polari) dei 21 gruppi puntuali non centrosimmetrici, quando viene applicato uno sforzo appropriato si generano, sulle superfici, cariche positive e cariche negative. Questi materiali sono **materiali piezoelettrici**.

Le 10 classi polari vengono definite **classi piroelettriche**, in quanto un cristallo polare è piroelettrico.

La **piroelettricità** è la capacità di alcuni materiali di variare la propria polarizzazione elettrica in seguito ad una variazione di temperatura, in assenza di campo elettrico esterno.

$$\Delta P = \Delta \theta \cdot p_i$$

dove ΔP è la variazione di polarizzazione, $\Delta \theta$ è la variazione di temperatura e p_i è il coefficiente piroelettrico.

Applicando un campo elettrico sufficientemente elevato, ma inferiore a quello per cui si avrebbe la rottura del cristallo, è possibile invertire la polarizzazione di una parte dei cristalli piroelettrici: questi cristalli vengono definiti **ferroelettrici**.

7 Le operazioni di traslazione non sono operazioni di simmetria puntuale dato che in una traslazione nessun punto resta fermo.

8 Asse di roto-traslazione (in inglese *screw axis* o *helical axis* o *twist axis*) → è il risultato di un'operazione di rotazione e in contemporanea di una di traslazione lungo una stessa linea (asse).

9 Piano di scorrimento (in inglese *glide plane*) → è il risultato di un'operazione di riflessione seguita da una di traslazione lungo uno stesso piano.

10 Un gruppo puntuale è polare se ogni operazione di simmetria lascia più di un punto fermo. In particolare, gruppi puntuali con più di un asse di rotazione non sono polari. I cristalli polari hanno momenti di dipolo elettrico permanenti.

Materiali Ferroelettrici ∈ Materiali Piroelettrici ∈ Materiali Piezoelettrici

In particolare, per orientare un materiale ferroelettrico è necessario portarlo ad una temperatura leggermente inferiore alla temperatura di Curie, oltre la quale il cristallo diventa non polare¹¹.

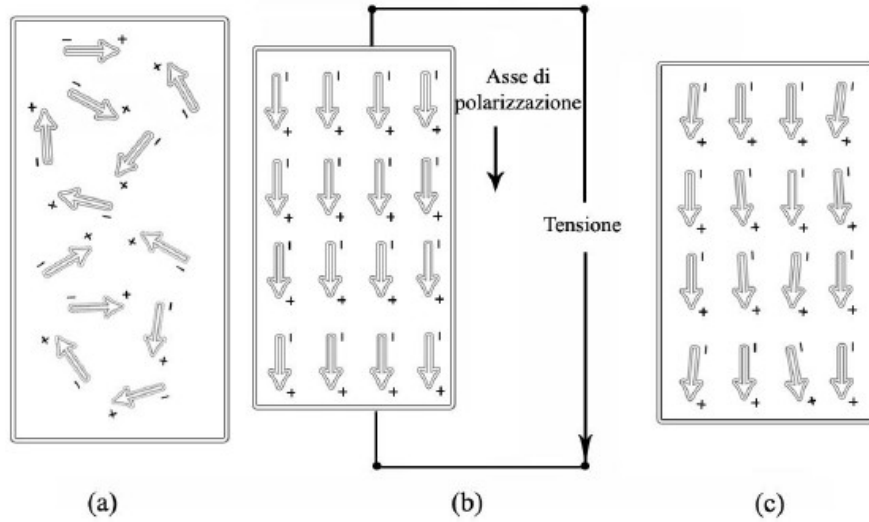


Figura 2.7: Prima della polarizzazione (a) durante la polarizzazione (b) e dopo la polarizzazione (c) [12]

2.6 Direzioni Cristallografiche e Indici di Miller

I materiali piezoelettrici sono tipicamente anisotropi, ovvero le proprietà variano in base alla direzione d'interesse: è perciò importante che le direzioni siano ben identificate.

In un cristallo, è importante una direzione identificata da due punti del reticolo. Il vettore traslazione tra questi due punti è:

$$i \mathbf{a} + j \mathbf{b} + k \mathbf{c}$$

Se i vettori **a**, **b** e **c** sono i vettori di traslazione primitivi¹², i, j e k sono interi.

Le **direzioni cristallografiche** sono identificate dalla seguente dicitura

$$[ijk]$$

Per indicare valori negativi delle direzioni, si usa mettere una linea al di sopra del valore positivo:

$$\text{Positivo } i \rightarrow \text{Negativo } \bar{i}$$

11 Alcuni materiali ferro-elettrici non presentano punto di Curie in quanto fondono prima di lasciare lo stato ferroelettrico.

12 I vettori **a**, **b** e **c** sono i vettori di traslazione primitivi se la cella che descrivono è primitiva.

Capitolo 2

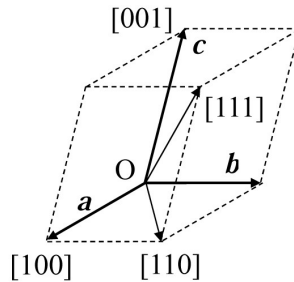


Figura 2.8: Direzioni Cristallografiche [4]

Ugualmente importante in cristallografia è la determinazione dei piani cristallografici. In geometria un piano è identificato da 3 punti che non giacciono sulla stessa linea: in cristallografia avrà perciò senso cercare in quali punti un determinato piano interseca i tre assi cristallografici. I punti d'intersezione con gli assi avranno coordinate $(m_1, 0, 0)$, $(0, m_2, 0)$ e $(0, 0, m_3)$. Se non c'è intersezione con uno degli assi si usa il simbolo ∞ .

Gli **indici di Miller** sono tre numeri interi h , k e l scritti nel seguente modo

$$(hkl)$$

che si ottengono moltiplicando i reciproci di m_1 , m_2 e m_3 , rispettivamente $1/m_1$, $1/m_2$ e $1/m_3$, per il loro minimo comune denominatore.

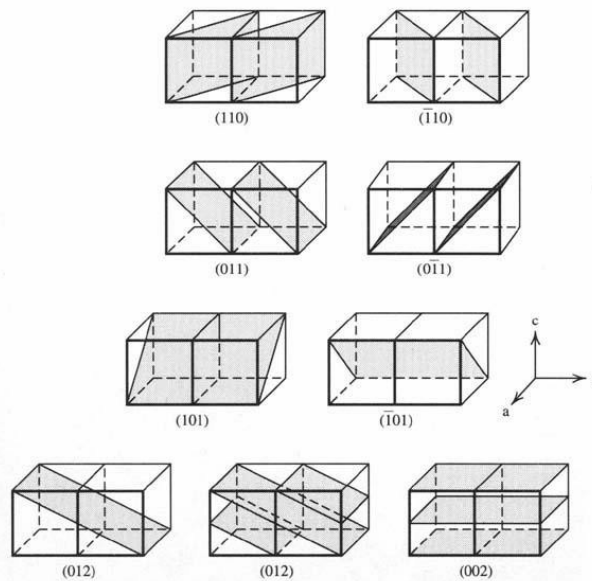


Figura 2.9: Piani Cristallografici [19]

Anche in questo caso, se il piano interseca un asse nella parte negativa si utilizza la notazione con una linea sopra l'indice positivo.

2.7 Costanti Piezoelettriche

La complessità dello studio dell'effetto piezoelettrico risiede nella presenza simultanea di diversi fenomeni, sia meccanici che elettrici: in particolare tale fenomeno accoppia, come già visto, la circolazione di corrente elettrica alla risposta elastica del materiale sollecitato meccanicamente.

La sua formulazione matematica, di cui in questo paragrafo, è ottenuta considerando le equazioni governanti il problema elastico e quelle governanti il problema elettro-statico.

I materiali piezoelettrici sono materiali anisotropi: a questo punto è perciò necessario introdurre una notazione che permetta di identificare le direzioni nelle quali avvengono le sollecitazioni meccaniche e le risposte elettriche e il viceversa.

Le direzioni X, Y, Z sono per comodità di notazione indicate rispettivamente con i numeri 1, 2 e 3, mentre le relative rotazioni attorno a questi assi (azioni di taglio) sono indicate con i numeri 4, 5 e 6.

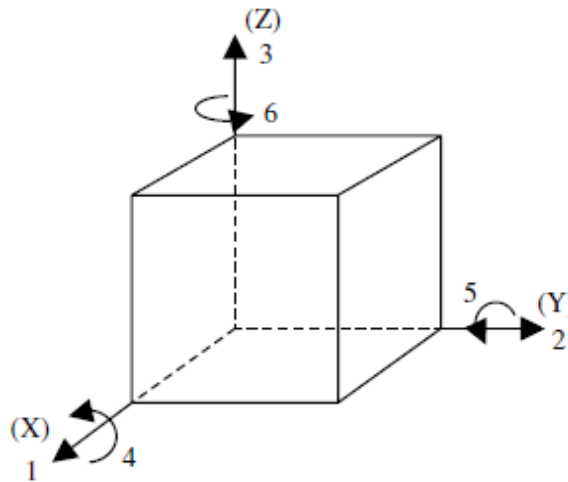


Figura 2.10: Notazione convenzionale degli assi [12]

Nell'introduzione al paragrafo 2.1 e nel successivo si è accennato all'effetto piezoelettrico diretto ed indiretto.

Per quanto riguarda l'**effetto piezoelettrico diretto**, in un caso semplice si ha proporzionalità tra la polarizzazione P [C/m²] e lo sforzo σ [N/m²], ovvero:

$$P = d \cdot \sigma \quad (2.7.1)$$

dove d è la **costante piezoelettrica** [C/N]. In notazione matriciale, ricordando che lo sforzo è un tensore di rango due e che la polarizzazione è un vettore dato dalle sue tre componenti, si ottiene:

$$\begin{bmatrix} P_1 \\ P_2 \\ P_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix}$$

Capitolo 2

Per quel che riguarda l'effetto piezoelettrico inverso, invece, in un modello semplice c'è una proporzionalità tra la deformazione ε ed il campo elettrico, E [V/m] ovvero:

$$\varepsilon = d \cdot E \quad (2.7.2)$$

dove d , per considerazioni termodinamiche, è ancora la costante piezoelettrica. In notazione matriciale, ricordando che il campo elettrico è un vettore dato dalle sue tre componenti e che la deformazione è un tensore di rango due, si ottiene:

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} d_{11} & d_{21} & d_{31} \\ d_{12} & d_{22} & d_{32} \\ d_{13} & d_{23} & d_{33} \\ d_{14} & d_{24} & d_{34} \\ d_{15} & d_{25} & d_{35} \\ d_{16} & d_{26} & d_{36} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{bmatrix} = [d]^T \begin{bmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{bmatrix}$$

Dalla teoria dell'elasticità, è noto che per sforzi sufficientemente bassi i materiali si deformano in modo reversibile, ritornando alla condizione di partenza quando si annulla lo sforzo.

In un caso semplice, c'è proporzionalità tra lo sforzo σ [N/m²] e la deformazione ε , ovvero:

$$\varepsilon = S \cdot \sigma \quad (2.7.3) \quad \text{oppure} \quad \sigma = c \cdot \varepsilon \quad (2.7.4)$$

dove S è la **cedevolezza** [m²/N] e il suo reciproco c è la **rigidezza** [N/m²]. In notazione matriciale (omessa), ricordando che ε e σ sono tensori di rango due, si ottiene che S e c sono due matrici quadrate 6x6. Considerazioni energetiche rendono le due matrici simmetriche e perciò il numero di elementi da conoscere delle due matrici passa da 36 a 21 e può essere ancora inferiore se il cristallo presenta delle simmetrie.

Dalla fisica, è noto che il vettore polarizzazione compare nell'equazione dello spostamento elettrico. In particolare,

$$D = \varepsilon \cdot E + P \quad (2.7.5)$$

dove ε in questo caso è la **permettività del materiale** [C²/Nm²] ed è pari a:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r$$

dove ε_0 è la permittività del vuoto ed ε_r è la permittività relativa del mezzo. In notazione matriciale, essendo il vettore polarizzazione ed il campo elettrico due vettori dati dalle rispettive tre componenti ed essendo ε_0 una costante, ε_r sarà una matrice quadrata 3x3.

Si è pertanto visto che, nell'ipotesi di temperatura costante, la deformazione ε e lo spostamento elettrico D dipendono entrambi dal campo elettrico E e dallo sforzo σ applicati al materiale, ovvero:

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \varepsilon(\sigma, E) \\ D &= D(\sigma, E) \end{aligned}$$

Per piccole variazioni vale:

$$\Delta \varepsilon = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \sigma} \Delta \sigma + \frac{\partial \varepsilon}{\partial E} \Delta E$$

$$\Delta D = \frac{\partial D}{\partial \sigma} \Delta \sigma + \frac{\partial D}{\partial E} \Delta E$$

Da considerazioni termodinamiche e di energia si ottiene che:

$$\frac{\partial D}{\partial \sigma} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial E}$$

Considerando le relazioni 2.7.1, 2.7.2 e 2.7.3 possiamo scrivere:

$$\begin{aligned} \Delta \varepsilon &= S^E \Delta \sigma + d \Delta E \\ \Delta D &= d \Delta \sigma + \varepsilon_0 \varepsilon_r^\sigma \Delta E \end{aligned}$$

dove la cedevolezza S con apice E indica il rapporto tra la variazione della deformazione e la variazione dello sforzo ad $E = \text{cost.}$, ovvero:

$$S^E = \frac{\Delta \varepsilon}{\Delta \sigma}, \Delta E = 0 \quad \text{oppure} \quad S^E = \frac{\Delta \varepsilon}{\Delta \sigma}, E = \text{cost.}$$

e analogamente per la permittività relativa ε_r con l'apice σ :

$$\varepsilon_0 \varepsilon_r^\sigma = \frac{\Delta D}{\Delta E}, \Delta \sigma = 0 \quad \text{oppure} \quad \varepsilon_0 \varepsilon_r^\sigma = \frac{\Delta D}{\Delta E}, \sigma = \text{cost.}$$

Infine, dopo aver integrato nell'ipotesi che se $\sigma = E = 0$ allora anche $\varepsilon = D = 0$, otteniamo:

$$\begin{aligned} \varepsilon &= S^E \sigma + d E \\ D &= d \sigma + \varepsilon_0 \varepsilon_r^\sigma E \end{aligned}$$

che rappresentano rispettivamente le relazioni fondamentali dell'effetto piezoelettrico inverso e di quello diretto.

In notazione matriciale vale:

$$\begin{aligned} [\varepsilon] &= [S^E][\sigma] + [d]^T [E] \\ [D] &= [d][\sigma] + \varepsilon_0 [\varepsilon_r^\sigma][E] \end{aligned}$$

Considerando un parallelepipedo di materiale piezoelettrico e due elettrodi posti su due delle sue facce, 3 possibili tipi di conversione di energia sono:

- Effetto 33 → lo sforzo viene applicato lungo la direzione 3 (sforzo trasversale) e la tensione è in direzione 3
- Effetto 31 → lo sforzo viene applicato lungo la direzione 1 (sforzo longitudinale) e la tensione è di nuovo in direzione 3: questo effetto è quello che interessa il lavoro di questa tesi
- Effetto 15 → lo sforzo viene applicato lungo la direzione 5 (sforzo di taglio) e la tensione è in direzione 1

Capitolo 2

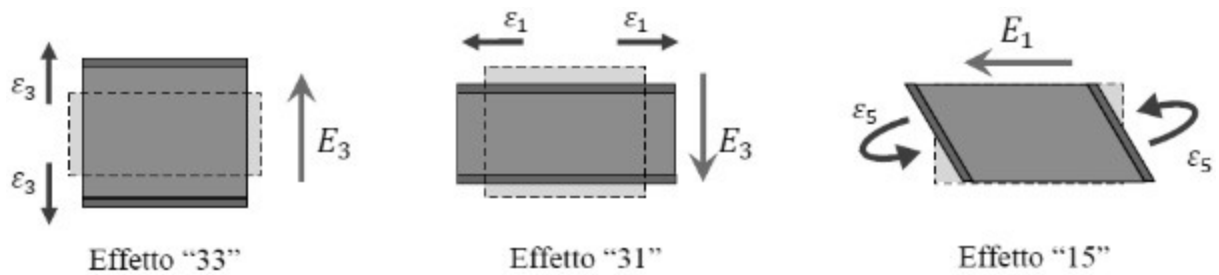


Figura 2.11: Relazione sforzo – tensione [2]

La direzione lungo la quale viene raccolta la tensione dipende, ovviamente, da come si polarizza il materiale. La direzione di polarizzazione dipende, a sua volta, dalla struttura del materiale, in particolare nel modo in cui sono disposti i cristalliti (non centrosimmetrici) all'interno del materiale stesso.

Al paragrafo 2.3 si era parlato dei materiali policristallini. Se fosse possibile orientare i cristalliti all'interno del materiale si riuscirebbero ad ottenere delle configurazioni con diversi livelli di anisotropia. Queste configurazioni sono possibili da raggiungere con tecniche specifiche di deposizione di film sottili, come verrà spiegato al capitolo 3. Lo sforzo nella realizzazione di buoni materiali piezoelettrici, ovvero con elevate costanti piezoelettriche, consiste proprio nel cercare la configurazione ottimale di queste tecniche e permettere perciò al materiale di cristallizzare secondo le direzioni cristallografiche desiderate.

Capitolo 3

Film Sottili e Tecniche di Realizzazione

3.1 Introduzione

Come accennato al capitolo 1, al momento la tecnologia dei piezoelettrici è rivolta prevalentemente alla sensoristica e perciò è estremamente utile disporre di tecniche relativamente semplici, ma estremamente affidabili, che permettano il deposito di film sottili piezoelettrici in configurazioni anche molto piccole e delicate e/o dalle geometrie molto complesse. Si parla di *film sottile* di un certo materiale quando il suo spessore varia da qualche decina di nanometri fino a qualche micrometro.

I film sottili sono ottenuti tramite un processo di deposizione su di un altro materiale che prende il nome di *substrato*. Il materiale che va a formare il deposito è chiamato *materiale sorgente*¹.

Una delle prime applicazioni sistematiche dei film sottili risale al XVI secolo nelle botteghe dei maestri vetrai a Murano che utilizzavano uno strato sottile di metallo su di un substrato di vetro per ottenere, nella parte opposta alla quale era depositato il materiale, un'interfaccia riflettente: ovvero specchi².

Ad oggi, la tecnologia dei film sottili è ampiamente diffusa in numerosissimi campi scientifici e non, come di seguito elencato:

- fotovoltaico
- medico-farmacologico
- biologico
- elettrico ed elettronico
- ottico
- decorativo

Per realizzare i film sottili esistono varie tecniche, i cui sviluppi e migliorie degli ultimi decenni ne garantiscono elevati gradi di rendimento al fine di ottenere le proprietà elettriche e/o chimiche e/o meccaniche e/o ottiche desiderate.

Questi processi si differenziano *in primis* in base allo stato fisico in cui si trova la materia sorgente da deporre e precisamente si distinguono tre grandi categorie:

- deposizione di film da *fase liquida* → placcature
- deposizione di film da *fase solida* → ad esempio metodi di precipitazione
- deposizione di film da *fase gassosa*

A loro volta, questi metodi si differenziano in più tecniche, come evidenziato in figura 3.1.

1 Per le caratteristiche principali del substrato e del target si vedano i paragrafi 3.11 e 3.12.

2 Questa tecnica, all'epoca molto costosa, venne poi industrializzata da artigiani di Parigi nel XVII secolo, riuscendo ad abbatterne i costi.

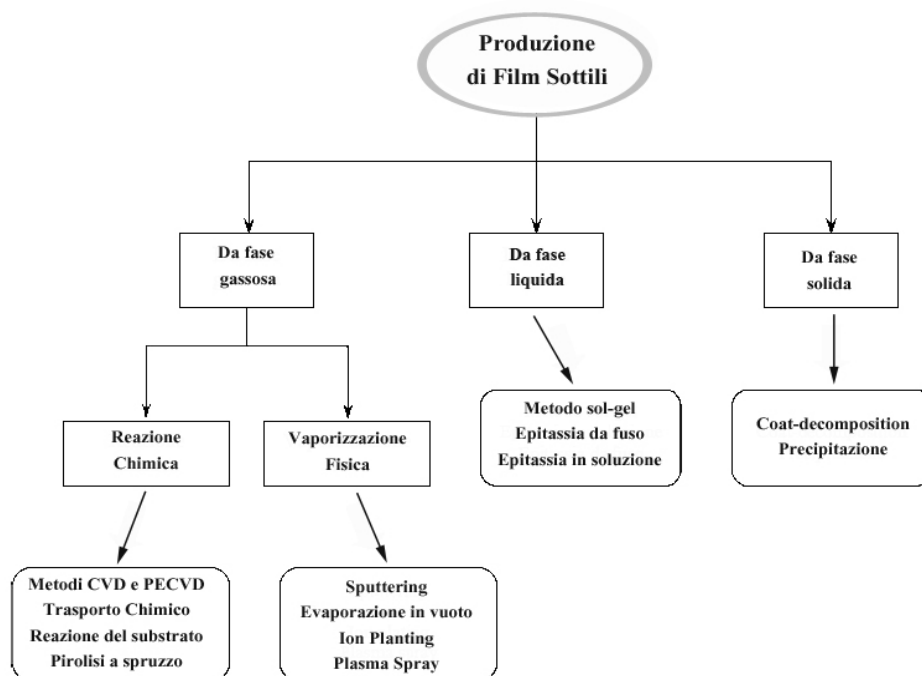


Figura 3.1: Tecniche di deposizione di film sottili [16]

La scelta della tecnica di deposizione da utilizzare è influenzata da diversi fattori, quali:

- Materiale da depositare e sue caratteristiche chimiche e fisiche
- Materiale costituente il substrato e suoi limiti
- Caratteristiche del film che si desidera ottenere → spessore, aderenza, purezza, etc.
- Velocità di deposizione richiesta o *growth rate*

Di particolare interesse per questa tesi è la tecnica di **deposizione fisica da vapore**, in genere espressa con l'acronimo (**PVD**) dall'inglese *physical vapour deposition*.

La tecnica del PVD, come anche la *deposizione chimica da vapore (CVD)*, garantisce una deposizione del materiale *atomo per atomo* sul substrato e gioca perciò un ruolo fondamentale nella crescita del reticolo (di cui al paragrafo 4.1) lungo una direzione cristallografica preferenziale, come accennato al paragrafo 2.7.

Il deposito avviene normalmente in una camera in cui viene creato un vuoto, più o meno spinto a seconda delle esigenze, in modo da controllare la composizione chimica del vapore.

3.2 Deposizione Fisica da Vapore

Le tecniche di deposizione fisica da vapore più largamente impiegate sono le tecniche di:

- Evaporazione in vuoto
- Sputtering

L'**evaporazione in vuoto** consiste nel riscaldamento di una sorgente al fine di ottenere un distacco degli atomi che la compongono e un successivo moto di questi atomi verso il substrato.

Questo processo può avvenire per **evaporazione di un liquido** o la **sublimazione di un solido**.

La sorgente può venire riscaldata in diversi modi, tra cui si hanno:

- **Effetto Joule** → è il metodo più semplice e consiste nel far passare una corrente di una certa intensità attraverso un crogiolo di materiale ad elevata temperatura di fusione, quali *tungsteno* o *molibdeno*. Il materiale sublima grazie al calore prodotto e, sotto forma di vapore, raggiunge il substrato. Il difetto principale di questo metodo è che il crogiolo tende a contaminare il deposito.
- **Cannone elettronico** → un filamento viene riscaldato e genera una corrente elettronica. Il fascio di elettroni generato viene accelerato con un'opportuna tensione ed indirizzato, tramite un campo magnetico, verso un crogiolo contenente il materiale da evaporare: qui, l'energia cinetica degli elettroni viene dissipata in calore. Rispetto all'evaporazione termica si hanno meno contaminazioni nel film, in quanto l'evaporazione avviene solo in prossimità del materiale, lasciando il crogiolo ad una temperatura relativamente più bassa.
- **Riscaldamento ad Induzione o a Radiofrequenza**
- **Evaporazione ad Arco** → si tratta di una tecnica simile alla normale evaporazione termica: si pone un elettrodo, costituito dal materiale da depositare, in prossimità di un arco elettrico generato. In questo modo le particelle emesse dal materiale risultano molto ionizzate: questo effetto può essere sfruttato polarizzando in maniera opportuna il substrato, in modo che tali particelle vengano attratte.
- **Deposizione ad Impulso Laser** → la vaporizzazione del materiale è affidata all'azione di un laser ad alta potenza. Una volta colpito il target la sua energia viene dapprima convertita in eccitazione elettronica e successivamente in energia termica, meccanica e chimica, dando luogo all'esfoliazione del target ed all'emissione di particelle sotto forma di un pennacchio che investe il substrato. Con questa tecnica si possono utilizzare target di qualunque materiale, ottenendo elevate velocità di deposizione con temperature più basse del substrato.

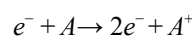
Come già detto, altre tipologie di evaporazione sono possibili.

Lo **sputtering** (letteralmente, "spruzzamento") o **polverizzazione catodica** è un processo per il quale si ha emissione di atomi da un materiale sorgente solido, chiamato **bersaglio** o **target**, bombardato con un fascio di particelle energetiche provenienti da un **plasma**.

3.3 Modello di Townsend per la Generazione di un Plasma

Fornendo ad un gas una energia sufficiente da indurre la dissociazione in ioni ed elettroni, si ottiene un plasma. Secondo il *modello di Townsend*, si parta col considerare una camera a tenuta stagna riempita con il gas di processo³ e due elettrodi piani e paralleli al suo interno, ai quali venga applicata dall'esterno una certa tensione, che provocherà la circolazione di una corrente. Il numero di cariche prodotte e quindi l'intensità della corrente aumenteranno proporzionalmente con la tensione, fino ad arrivare ad un valore di saturazione: ciò è dovuto al fatto che una progressiva intensificazione del campo elettrico tra gli elettrodi fornirà agli elettroni energie via via più elevate, sufficienti a ionizzare per urto atomi e molecole neutri del gas.

Il processo comincia quando un elettrone viene accelerato verso l'anodo dal campo elettrico applicato (E). Tale elettrone darà luogo ad un evento di collisione con un atomo di gas neutro (A), producendo uno ione positivo (A⁺) e rilasciando un altro elettrone. Tale processo di **ionizzazione per urto** è del tipo:



3 Nei processi di sputtering solitamente il gas di processo è un gas inerte, come l'Argon (Ar).

Capitolo 3

Gli elettroni prodotti vengono a loro volta accelerati dal campo elettrico, collidendo con altri atomi di gas e liberando ulteriori ioni ed elettroni: ne deriva un processo di **ionizzazione a cascata**.

Gli ioni A^+ vengono invece accelerati verso il catodo, rilasciando per collisione i cosiddetti **elettroni secondari** che partecipano attivamente ai processi di ionizzazione.

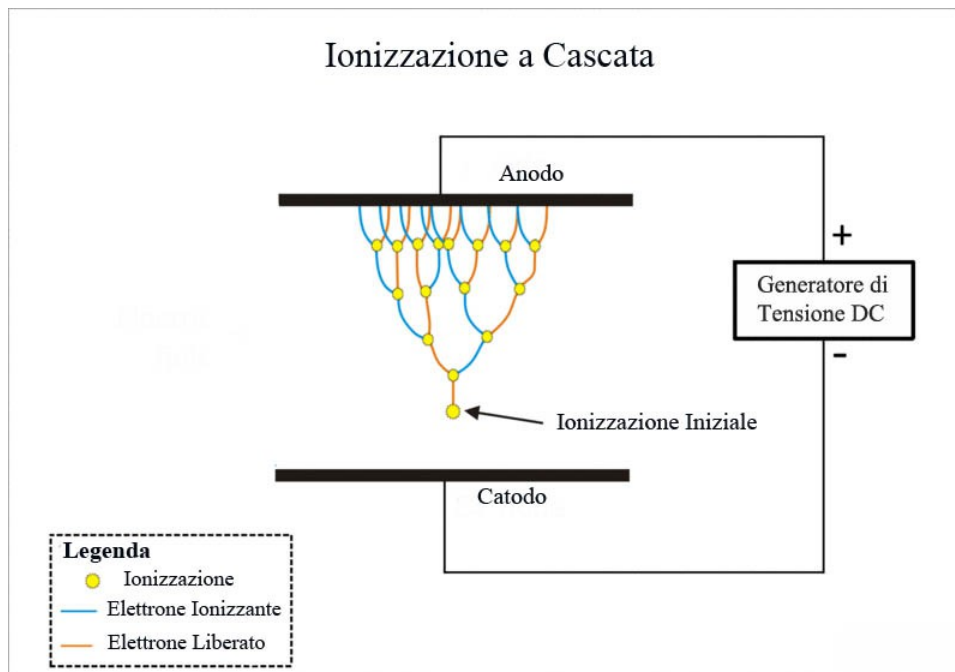
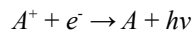


Figura 3.2: Ionizzazione a cascata secondo il modello di Townsend [10]

Oltre agli urti ionizzanti descritti che coinvolgono atomi di gas ed elettroni, possono verificarsi altre tipologie di urti promotori del processo di ionizzazione:

- Urti atomo-fotone → i fotoni vengono emessi per equilibrare i bilanci energetici in virtù del principio di conservazione dell'energia
- Termo-ionizzazione → per agitazione termica una particella può acquisire energia sufficiente a indurre fenomeni di ionizzazione
- Urti atomo-atomo

Ai fenomeni di ionizzazione si contrappongono quelli di *de-ionizzazione*, detti anche **fenomeni di ricombinazione**, che consistono nella perdita di particelle cariche dal plasma e sono del tipo:



dove h è la costante di Planck [Js] e ν è la frequenza [Hz] dell'onda elettromagnetica emessa: il prodotto $h\nu$ rappresenta perciò l'energia emessa dalla ricombinazione.

La valutazione della differenza di potenziale che deve essere applicata agli elettrodi per poter innescare la scarica, è descritta dalla **legge di Paschen**:

$$V_{\text{innesco}} = \frac{B \cdot pd}{\log(A \cdot pd) - \log\left[\log\left(1 + \frac{1}{\gamma}\right)\right]} \quad (3.1)$$

dove A , B e γ sono dei parametri che dipendono dal gas di processo, p è la pressione del gas di processo all'interno della camera da vuoto e d è la distanza tra i due elettrodi.

Dalla 3.1, conoscendo i valori di A , B e γ , di cui in tabella 3.1 se ne riportano i valori per alcuni gas, è possibile tracciare le **curve di Paschen** in funzione del prodotto pd .

Tabella 3.1: Valori dei coefficienti della legge di Paschen per alcuni gas

Gas	A [m ⁻¹ Pa ⁻¹]	B [V m ⁻¹ Pa ⁻¹]	γ [adimensionale]
Elio	2,1	58	0,16
Neon	3,3	83,3	0,14
Argon	8,63	132	0,07
Idrogeno	3,6	102	0,015
Azoto	8,85	243,8	0,00093

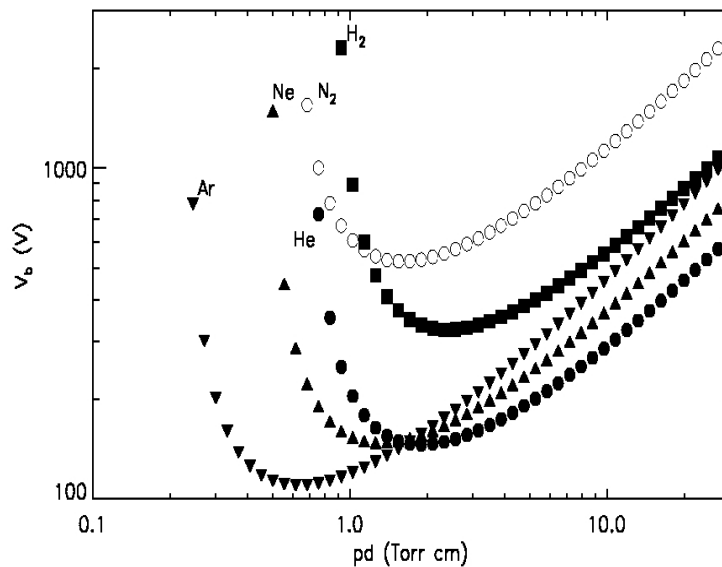


Figura 3.3: Curve di Paschen per alcuni gas

È possibile osservare come i valori di innesco scarica siano molti alti per valori di pd molto bassi o molto alti, infatti:

- Per bassi valori del prodotto pd si hanno pochi fenomeni di collisione, quindi il rendimento di produzione di elettroni sarà troppo basso per sostenere autonomamente il processo di ionizzazione
- Per elevati valori del prodotto pd le collisioni sono molto frequenti, tanto da non consentire ai singoli elettroni di acquisire un'energia sufficiente a ionizzare gli atomi di gas. Ne consegue che il processo di scarica tende a smorzarsi e ad estinguersi

Per lavorare in queste zone estreme sono quindi necessari elevati valori di tensione in modo tale da consentire alla scarica di auto-sostenersi.

Capitolo 3

Nella zona intermedia è invece sufficiente una tensione più bassa.

Si definisce **grado di ionizzazione** la densità delle specie cariche all'interno del plasma.

Indicando con n la densità di particelle cariche contenute nel plasma e con n_0 la densità di particelle neutre (non ionizzate), il grado di ionizzazione può essere espresso come:

$$\alpha = \frac{n}{n + n_0}$$

Si nota che:

- Se $n = 0 \rightarrow \alpha = 0$: non si hanno atomi ionizzati
- Se $n_0 = 0 \rightarrow \alpha = 1$: non si hanno particelle neutre (gas completamente ionizzato)

Esprimendo il grado di ionizzazione in percentuale, si parla di **percentuale di ionizzazione**.

3.4 Efficienza di Sputtering

Si consideri il gas del tutto o in parte ionizzato. Il campo elettrico presente agisce sulle particelle cariche presenti: elettroni e ioni. Se si collega il target al polo negativo (catodo) della sorgente di tensione e le pareti della camera al polo positivo (anodo), come mostrato in figura 3.4, il campo elettrico presente accelera gli ioni positivi del gas verso il target, sul quale impattano. Se l'energia cinetica degli ioni incidenti è sufficientemente elevata, si ha che atomi neutri del target, chiamati **adatom**, vengono scalzati: essendo neutri, gli adatom del target non risentono del campo elettrico e sono perciò liberi di muoversi, in particolare verso il substrato.

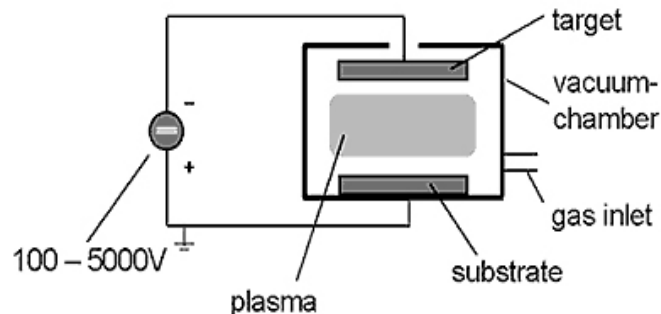


Figura 3.4: Esempio di camera di sputtering [22]

Questo meccanismo si evolve tramite uno scambio di momenti meccanici tra gli ioni bombardanti e gli atomi del materiale. L'ione che impatta sulla superficie del target provoca una **cascata di collisioni** all'interno del target stesso: quando questa trasmissione di momenti ritorna sulla superficie del target, se l'energia trasferita è superiore all'energia di legame allora si ha l'espulsione dell'adatom, come illustrato in figura 3.5.

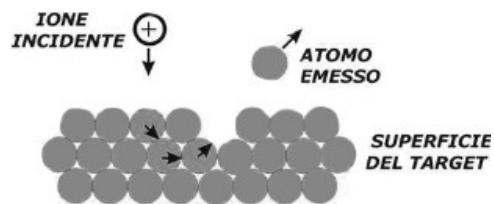


Figura 3.5: Fenomeno fisico dello sputtering [17]

Si definisce *efficienza di sputtering* espresso con l'acronimo **SY**, dall'inglese *sputtering yield*, il rapporto

$$SY = \frac{\text{n}^\circ \text{ atomi emessi dal target}}{\text{ione incidente}}$$

Tale parametro è fortemente influenzato da:

- Traiettoria degli ioni incidenti
- Energia cinetica degli ioni incidenti → massa e velocità
- Gas di processo
- Materiale costituente il target

I processi di sputtering di uso più comune sono caratterizzati da un SY compreso tra 0.1 e 10.

Per quanto riguarda la massa degli ioni incidenti, per garantire un urto il più possibile elastico⁴ sarebbe opportuno che questa fosse confrontabile con la massa degli atomi del materiale.

Da una prima analisi geometrica si può intuire come l'incidenza obliqua degli ioni sul target aumenti la resa di sputtering: infatti, in questo modo è più facile che vi sia una componente di velocità verso l'esterno.

La descrizione matematica di quanto appena detto è data da:

$$\frac{E_t}{E_i} = \frac{4M_t M_i \cos^2 \theta}{(M_t + M_i)^2}$$

dove:

- E_t è l'energia della particella del target
- E_i è l'energia della particella incidente
- M_t è la massa della particella del target
- M_i è la massa della particella incidente
- θ è l'angolo d'incidenza tra la direzione della particella incidente e la normale al target, come mostrato in figura 3.6 dove V_i è la velocità dello ione incidente e V_t quella dell'atomo del target

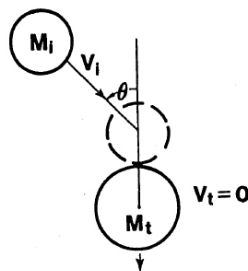


Figura 3.6: Angolo d'incidenza ione-target [18]

La massima energia trasferita si ha quando $\cos\theta = 1$ (quando cioè l'angolo di incidenza è nullo) e $M_t = M_i$. Tuttavia, avere massima energia trasferita non implica essere nella migliore condizione per scalzare le particelle dal target.

4 Ovvero con il massimo trasferimento di energia: in particolare, in un urto elastico si ha la conservazione dell'energia cinetica e della quantità di moto.

Capitolo 3

3.5 Parametri di Processo

Nel processo di sputtering si possono regolare vari parametri:

- Potenza (tensione e corrente) applicata agli elettrodi per la ionizzazione del gas
- Temperatura e polarizzazione del substrato
- Pressione del gas di processo
- Distanza target-substrato e le loro dimensioni reciproche

Questi parametri influiscono sulla qualità del processo stesso e sulle caratteristiche del film che si vuole depositare: dimensione dei cristalliti, direzione di cristallizzazione, etc.

In particolare, un aumento di potenza di alimentazione della scarica incrementa il flusso e l'energia cinetica degli ioni incidenti.

Anche la pressione del gas di processo influisce: in particolare, all'aumentare della pressione, il percorso degli atomi dal target al substrato viene disturbato dal numero crescente di collisioni all'interno del plasma.

La distanza tra il target ed il substrato influisce in maniera proporzionale sul tasso di deposizione: più è vicino, maggiore è il valore del tasso di deposizione.

Infine, per quel che riguarda le dimensioni reciproche del target e del substrato, tanto più piccola è la superficie del substrato rispetto a quella del target, tanto più uniforme sarà il deposito.

3.6 Tecniche di Sputtering

Finora si è trattata la tecnica dello sputtering in modo generale e teorico: nella pratica sono possibili diverse configurazioni che sfruttano il medesimo principio.

Di seguito sono elencati diverse tipologie:

- Sputtering DC a diodo: modello in figura 3.4, l'alimentazione è in corrente continua. Tale tecnica è scarsamente impiegata in ambito industriale a causa dei bassi tassi di deposizione. Si possono effettuare solo deposizioni di target conduttori
- Sputtering DC a triodo: rappresenta una variante dello sputtering DC a diodo in cui viene utilizzata come sorgente elettronica un filamento incandescente. La caratteristica particolare di questa configurazione è che il plasma si può ottenere ad una pressione minore rispetto al semplice caso DC a diodo ma la sua densità risulta non uniforme sulla faccia del target, motivo di una erosione disomogenea dello stesso: con l'avvento della tecnica del *Magnetron Sputtering* (descritta in seguito), lo sputtering DC a triodo è scarsamente impiegato
- Sputtering AC: nel processo di sputtering una parte degli ioni positivi incidenti rimane intrappolata nel target. Se il materiale del target è conduttore gli ioni vengono neutralizzati e la scarica permane, se invece il target è isolante gli ioni non vengono neutralizzati: si ha così una progressiva "scomparsa", dal punto di vista elettrico, del target che può causare l'interruzione della scarica. Per evitare questo effetto si può alimentare la stessa configurazione vista per lo *sputtering DC a semplice diodo* con una tensione alternata a frequenza industriale: nel semi-periodo negativo di tensione non sono più gli ioni positivi ad essere accelerati verso il target, bensì gli elettroni, che neutralizzano perciò l'eccesso di carica positiva presente sulla sua superficie. Benché con questa soluzione sembri risolto il problema legato al sostentamento della scarica, è facile intuire come la corrente di scarica sia in media nulla: per metà periodo la corrente ha un verso, per l'altra metà quello opposto. Questo problema è stato risolto con lo *sputtering in radio-frequenza (RF)*
- Sputtering in Radio-Frequenza (RF): come appena visto, impiegando una tensione alternata a frequenza

industriale, ovvero 50 o 60 Hz, la corrente di scarica media nel periodo è nulla. Tuttavia, applicando frequenze più elevate dell'ordine di 1 – 50 MHz, è possibile sfruttare la diversa mobilità degli ioni rispetto a quella degli elettroni: gli ioni infatti, essendo più pesanti e quindi meno rapidi nell'inseguire le variazioni di polarità degli elettrodi, non fanno in tempo a passare dal plasma agli elettrodi stessi. Gli elettrodi assumono perciò un potenziale negativo, legato agli elettroni, per quasi tutto il ciclo, rendendo non nulla la corrente di scarica media. Questa tecnica permette perciò deposizione di film non conduttivo.

- *Magnetron Sputtering*: di particolare interesse in questa tesi, tale tecnica verrà descritta in modo più approfondito nei paragrafi a seguire.

3.7 Magnetron Sputtering DC

La tecnica del *magnetron sputtering DC* rappresenta essenzialmente un'evoluzione della tecnica *sputtering DC a semplice diodo*: in particolare, quello che si vuole ottenere è un sensibile incremento dell'efficienza di sputtering aumentando il grado di ionizzazione. Per ottenere questo risultato viene realizzata una configurazione magnetica, detta *specchio magnetico*.

Uno specchio magnetico si ha ogni qualvolta una particella carica viene riflessa da una zona in cui il campo induzione magnetica è maggiore di quello da cui la particella arriva: in particolare, in presenza di gradienti di induzione magnetica si ha una *forza di Lorentz* che tende a spingere la particella, positiva o negativa che sia, nella zona in cui il valore dell'induzione magnetica è più basso.

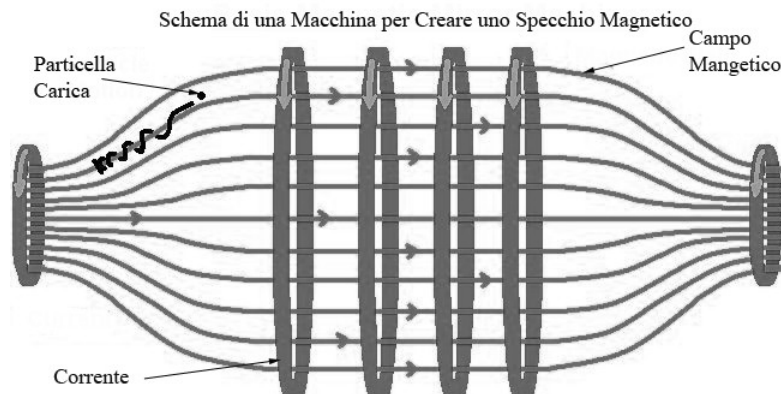


Figura 3.7: Specchio magnetico [10]

Quando particelle neutre del gas si scontrano contro le particelle rimaste “intrappolate” lungo le linee di campo magnetico, si ottengono ioni ed elettroni, chiamati *elettroni secondari*. Di questi, solo gli elettroni (di massa molto piccola) vengono intrappolati dalle linee di campo magnetico, mentre gli ioni vengono accelerati verso il bersaglio. Aumentando il numero di ioni che colpiscono il target si ottiene una velocità di erosione del target stesso, e quindi di deposito sul substrato, superiore: l'efficacia di questa tecnica è tanto maggiore quanto più le linee di campo sono vicine al bersaglio.

Questa configurazione viene solitamente realizzata disponendo dei magneti permanenti sotto il target: in particolare, si pone al centro del target un magnete con una certa polarità e, in modo regolare, lungo il perimetro del target stesso altri magneti tutti con la stessa polarità opposta a quella del magnete centrale. Data la delicatezza dei magneti permanenti, onde evitarne la smagnetizzazione è necessario prevedere un sistema di raffreddamento.

Capitolo 3

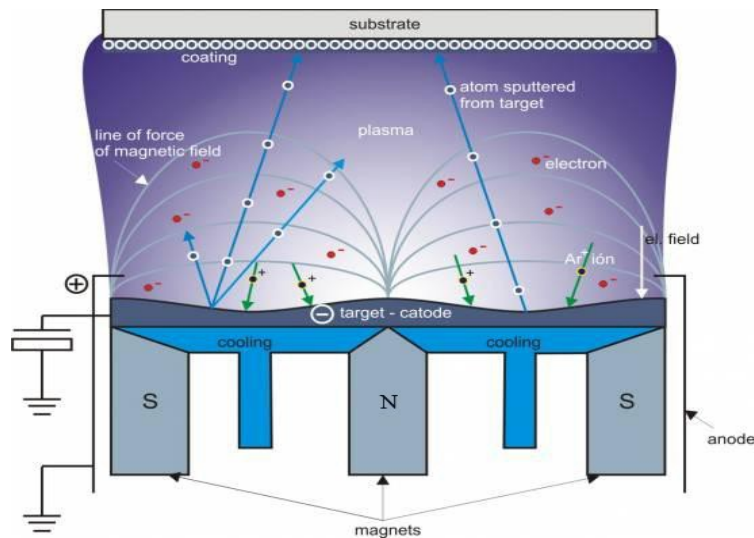


Figura 3.8: Sistema magnetron sputtering [23]

Uno dei maggiori effetti di questa configurazione è che il numero così elevato di collisioni permette di operare a pressioni inferiori e a tensioni di scarica meno intense rispetto ai metodi tradizionali.

Come mostrato in figura 3.8, ci sono due zone di avvallamento del target, esattamente in corrispondenza della minima intensità di campo magnetico, ovvero dove le linee sono più distanziate le une dalle altre. Per quanto detto a riguardo dello specchio magnetico, questa è infatti la zona dove sono maggiormente presenti le particelle intrappolate dalle linee di campo magnetico: sarà proprio in queste zone in cui si avrà una densità di corrente di scarica J al bersaglio maggiore, ovvero dove il target verrà maggiormente bombardato.

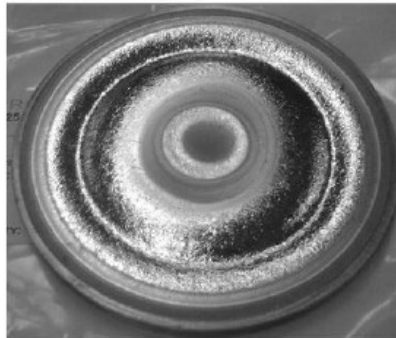


Figura 3.9: Target di alluminio eroso

Questa disuniformità nell'erosione del target condiziona anche la distribuzione angolare degli atomi emessi dal bersaglio: si ha infatti un andamento che segue approssimativamente la funzione $\cos\theta$ rispetto alla normale della superficie del target.

L'anodo adesso consiste in una corona metallica che corre ad una certa distanza lungo il perimetro del target.

La maggiore efficienza raggiunta grazie al sistema magnetron rende questa tecnica di sputtering quella maggiormente impiegata a livello produttivo.

3.8 Configurazioni Magnetron

Nel magnetron sputtering è possibile generare un campo magnetico che può assumere diverse configurazioni a seconda dei risultati che si vogliono ottenere dal punto di vista delle caratteristiche del deposito. Si distinguono tre possibilità:

- Configurazione bilanciata
- Configurazione sbilanciata → tipo 1 e 2
- Configurazione mista

Una configurazione viene definita *bilanciata* quando il flusso del campo di induzione magnetica B che passa per i magneti centrali si richiude totalmente sui magneti della corona esterna. Si ha invece una configurazione *sbilanciata* in caso contrario.

In una *configurazione bilanciata*, il plasma rimane confinato per lo più nella regione del target, con la conseguenza che il substrato, che sta all'esterno di questa regione, è interessato da una corrente ionica molto bassa e non sufficiente a garantire un efficace deposito. Una possibile soluzione è quella di polarizzare il substrato.

In una *configurazione sbilanciata del I tipo*, il magnete centrale produce un flusso B maggiore rispetto a quello dei magneti esterni: il risultato è che non tutte le linee di campo si richiudono nei magneti esterni. L'effetto di questa configurazione è un valore basso della densità di plasma sul substrato, quando questo è affacciato centralmente al target. Si hanno dei miglioramenti nel caso di posizioni decentrate.

In una *configurazione sbilanciata del II tipo*⁵, si verifica la situazione opposta a quella appena descritta: adesso sono i magneti esterni a generare un flusso maggiore rispetto a quello interno. Il risultato di questa configurazione è che alcune linee di campo si richiudono verso il substrato: in questo modo non è più necessaria una polarizzazione del substrato in quanto lungo queste linee di campo si vanno a disporre elettroni che incrementano la densità di plasma che lo interessa. Infine, la corrente ionica sul substrato è direttamente proporzionale alla corrente sul target e con essa anche il tasso di deposizione.

La *configurazione mista* impiega sistemi magnetron multipli: se in questi sistemi i magneti adiacenti hanno le stesse polarità, allora il risultato è simile a quello di una configurazione sbilanciata del I tipo. Se invece i magneti adiacenti hanno polarità opposte, il risultato è il *CFUBMS (Close Field Unbalanced Magnetron Sputtering)*, nella quale la superficie su cui effettuare il deposito viene letteralmente investita dalle linee di campo e l'efficienza aumenta all'aumentare della distanza tra target e substrato.

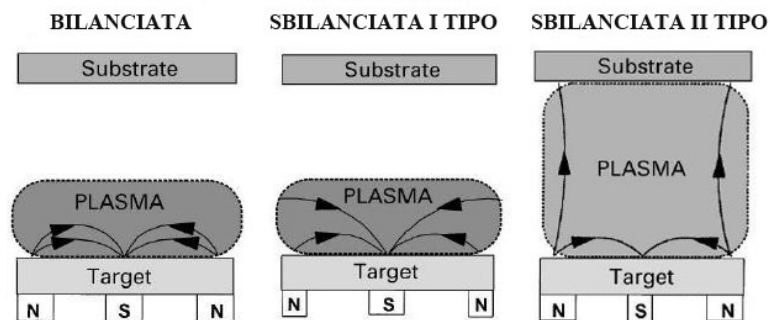


Figura 3.10: Configurazioni magnetron sputtering: da sinistra bilanciata, sbilanciata I tipo e sbilanciata II tipo

5 La stessa del magnetron sputtering presente nel laboratorio di "materiali micro e nanostrutturati" del Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università di Padova

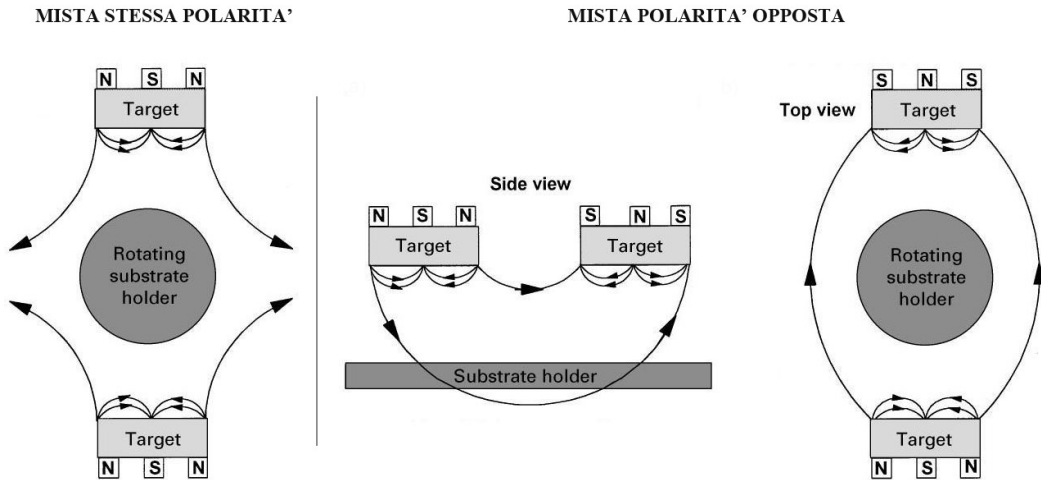


Figura 3.11: Configurazione Mista

3.9 Magnetron Sputtering Pulsed DC

Come detto descrivendo lo sputtering a diodo, in corrente continua i target devono essere conduttori. Se si vuole depositare materiali isolanti è necessario passare ad alimentazioni alternate sinusoidali o comunque variabili nel tempo.

A tal fine, una variante del *magnetron sputtering dc* è il *magnetron sputtering pulsed dc*, che viene alimentato con una forma d'onda quadra che può essere:

- *unipolare*
- *bipolare*

Come accennato in precedenza parlando dello *sputtering AC* al paragrafo 3.6, l'obiettivo è quello di avere una corrente media di scarica diversa da zero e in contemporanea evitare la scomparsa elettrica del target.

In particolare, in un'*onda quadra unipolare* benché il valore medio della corrente di scarica sia sempre non nullo, qualunque sia il suo *duty cycle*⁶, non garantisce una buona neutralizzazione del target. In un'*onda quadra bipolare simmetrica* (semi-periodo positivo uguale a quello negativo), invece, il valore medio della corrente è nullo: si renderebbe perciò necessario salire in frequenza per sfruttare la diversa mobilità degli ioni rispetto agli elettroni.

Nella pratica, si può rimanere in un range di frequenze relativamente basse (per esempio comprese tra i 50 e i 250 kHz) e per evitare la scomparsa elettrica del target e contemporaneamente una corrente media non nulla si usa un'*onda quadra bipolare asimmetrica* del tipo mostrato in figura 3.12.

⁶ Si definisce *duty cycle* il rapporto tra il tempo in cui l'onda è positiva e il periodo dell'onda stessa.

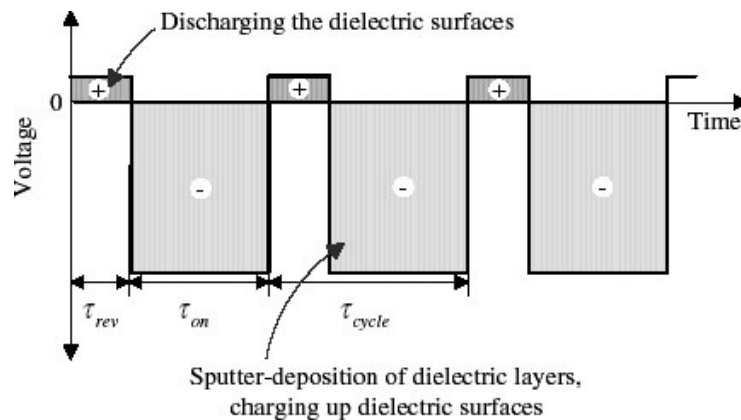


Figura 3.12: Forma d'Onda Quadra Bipolare Asimmetrica [24]

3.10 Sputtering Reattivo

La tecnica dello *sputtering reattivo* può venire applicata a tutti i tipi di processi visti finora: questa tecnica prevede l'immissione nella camera di deposizione di gas reattivo insieme o al posto del normale gas di processo.

Il termine reattivo deriva dal fatto che questo gas non ha più la sola funzione di bombardamento del target ma anche di reazione chimica al fine di ottenere determinati composti.

Il gas reattivo può essere di varia natura, a seconda del film che si desidera realizzare:

- Ossigeno → Ossidi → Al_2O_3 , In_2O_3 , SnO_2 , SiO_2 , Ta_2O_5 , etc.
- Azoto, Ammoniaca → Nitruri → TaN, TiN, AlN, Si_3N_4 , etc.
- Metano, Acetilene, Propano → Carburi → TiC, WC, SiC, etc.
- Idrogeno Solforato H_2S → Solfuri → CdS, CuS, ZnS, etc.
- Ossigeno e Azoto, Ammoniaca → Ossinitruri
- Ossigeno e Metano, Acetilene, Propano → Ossicarburi

Per concludere il capitolo, vengono ora elencate le principali caratteristiche del target e del substrato.

3.11 Substrato

La scelta del substrato (e dei suoi supporti) su cui effettuare la deposizione del film sottile è rivolta soprattutto verso quei materiali che risultano essere molto resistenti nelle condizioni limite in cui possono trovarsi durante il processo. Il primo parametro importante da valutare è la resistenza termica: infatti, il substrato deve sopportare la temperatura raggiunta nel processo.

Per quanto riguarda la deposizione, la natura stessa del substrato ed il suo stato superficiale influenzano sensibilmente le caratteristiche del film.

In questo senso, ricoprono un ruolo molto importante:

- La pulizia del substrato: lo stesso contatto con il grasso delle mani dell'operatore può introdurre significative contaminazioni
- I trattamenti fisici sui substrati

I metodi di *pulizia* variano a seconda del substrato utilizzato, in quanto alcune sostanze possono anche portare ad un danneggiamento della sua superficie: un esempio tipico è l'acetone che ha buone capacità sgrassanti sui

Capitolo 3

metalli, mentre ha un effetto corrosivo sulle plastiche e sui materiali vetrosi. I trattamenti possibili comprendono l'uso, anche combinato, di sostanze e tecniche diverse, come:

- Solventi
- Detergenti
- Tessuti in fibra speciale
- Ultrasuoni
- Elettrolisi

I **trattamenti fisici** sui substrati vanno a modificare la morfologia della loro superficie: nel caso dei materiali polimerici per ridurre le possibilità di rottura del film depositato e migliorarne l'aderenza, è possibile aumentare la rugosità dell'interfaccia attraverso un trattamento di *sabbiatura*.

Un ultimo aspetto, ma non per questo meno importante, è l'applicazione a cui il film sottile è rivolto: si potrà pertanto scegliere tra substrati ad elevata durezza che però sono fragili piuttosto che substrati flessibili e/o meccanicamente resistenti, etc.

3.12 Target

Il target è il **materiale massivo** o *bulk* di cui si intende fare il deposito: esso si presenta in forma generalmente cilindrica ad elevata purezza e di diametro variabile a seconda del sistema utilizzato.

Il bombardamento della superficie del materiale comporta un innalzamento temperatura in quanto si ha un rilascio di energia cinetica all'interno del target nell'urto delle particelle incidenti, con una potenza che può essere circa uguale alla potenza fornita dall'alimentazione.

In alcune configurazioni, come quella del magnetron sputtering, l'erosione del target non è omogenea. Questo problema ha due effetti principali:

- Possibilità di rottura del target nelle zone soggette a maggior erosione
- Spreco di materiale → il target viene sostituito anche se alcune parti sarebbero ancora sfruttabili

Prima di iniziare la deposizione del film si effettua sempre un pre-sputtering con lo scopo di asportare un leggero strato di materiale dalla superficie che potrebbe contenere impurità e/o essere ossidato, come nel caso dei target metallici.

Capitolo 4

Caratterizzazione di Film Sottili

4.1 Crescita del Film Sottile

Come già illustrato al capitolo 3, la crescita del film sottile, realizzato con la tecnica dello sputtering, è dovuto alla sovrapposizione di atomi sulla superficie del substrato. I fattori che influenzano maggiormente la crescita e le proprietà fisiche dei film sono:

- condizione della superficie del substrato → morfologia, composizione chimica, imperfezioni
- caratteristiche del processo di deposizione → angolo di incidenza degli atomi, temperatura del substrato, tasso di deposizione, contaminazioni
- reazioni e processi post-deposizione → reazioni della superficie del film con l'ambiente, corrosione, deformazioni

Questo tipo di film, depositati *atomo per atomo*, è caratterizzato da una struttura a “tronchi allineati” definita **morfologia a crescita colonnare**, presente sia nei solidi cristallini che nei solidi amorfi.

Lo sviluppo della struttura colonnare si manifesta dopo una **zona di transizione** il cui spessore dipende fortemente dalla superficie del substrato: generalmente, questa zona di transizione è spessa circa 100 nm.

4.2 Difetti nei Cristalli

Finora, si è parlato dei solidi cristallini come strutture mono- o poli-cristalline, formate da cristalli ideali, ovvero cristalli nei quali si ha una ripetizione “perfetta” della loro struttura nelle tre direzioni dello spazio. Un **solido cristallino reale** presenta invece numerosi difetti, che possono avere effetti, talvolta determinanti, sulle proprietà

- Meccaniche e/o
- Elettriche e/o
- Ottiche e/o
- Chimiche

del solido stesso.

La presenza di tali difetti è da attribuirsi alla temperatura diversa dallo zero assoluto, la quale favorisce l'aumento spontaneo dell'entropia del sistema: la creazione di un difetto origina, infatti, un sistema ad entropia più elevata. Alla creazione di difetti si oppone la necessità di fornire energia per formare i difetti stessi.

In condizioni di equilibrio il numero di imperfezioni sarà tale da minimizzare l'energia libera del cristallo e ciò significa che l'aumento del numero di difetti viene limitato dall'energia necessaria alla loro formazione. Talvolta, tale energia è fornita appositamente dall'esterno attraverso sollecitazioni meccaniche, trattamenti termici, etc. allo scopo di ottenere materiali con le caratteristiche desiderate.

Considerando le caratteristiche geometriche, i difetti si possono classificare in difetti di:

Capitolo 4

- Punto
- Linea
- Superficie

I **difetti di punto** interessano 1 o 2 siti reticolari. I difetti di punto possono essere suddivisi in:

- **Lacuna o vacanza**: se il reticolo cristallino è costituito da una sola specie di atomi o di molecole, si può avere la mancanza di una particella in una posizione reticolare ben determinata
- **Atomo autointerstiziale**: un atomo che si trova fuori posto in una cavità tra altri atomi
- **Impurezza interstiziale**: nel reticolo sono presenti atomi estranei che si pongono in cavità tra altri atomi del reticolo
- **Impurezza sostituzionale**: nel reticolo sono presenti atomi estranei che si sostituiscono ad atomi del reticolo, prendendone la loro posizione

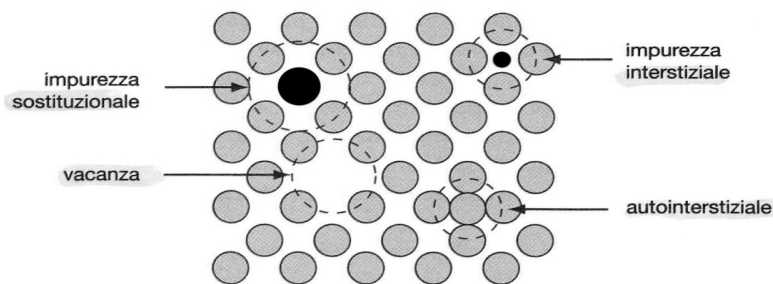


Figura 4.1: Difetti di punto [14]

I **difetti di linea** o **dislocazioni**, sono dovuti ad un'irregolare disposizione dei piani reticolari. Si possono distinguere:

- **Dislocazioni a cuneo** o a **spigolo**
- **Dislocazioni a vite**
- **Dislocazione mista** → è la più frequente, ed è la combinazione di dislocazioni a cuneo e a vite

Una dislocazione è il risultato di una o più sollecitazioni meccaniche che portano allo slittamento reciproco tra due piani cristallini (**piano di scorrimento**), nel momento in cui viene superato il limite di deformazione elastica: il risultato finale è una deformazione plastica dove una fila di atomi non è più legata alle altre.

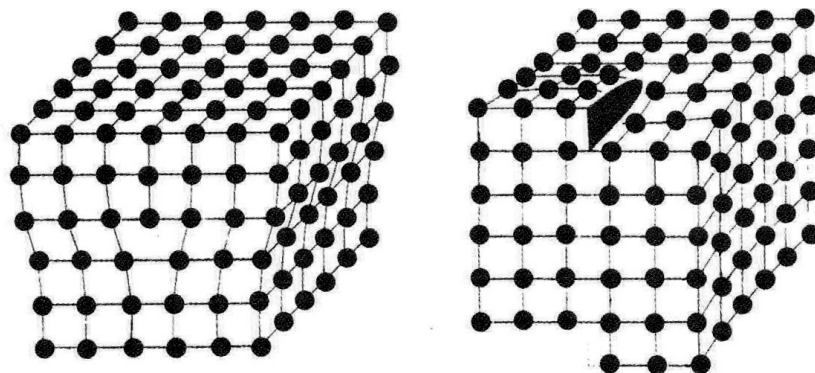


Figura 4.2: Difetti di linea: da sinistra difetto a cuneo e a vite [14]

I **difetti di superficie** si riferiscono alle zone di transizione tra due cristalliti adiacenti orientati in modo diverso: in particolare, i piani reticolari dei cristalli che sono a reciproco contatto hanno un'orientazione irregolare, che determina tensioni ed instabilità nell'impacchettamento atomico.

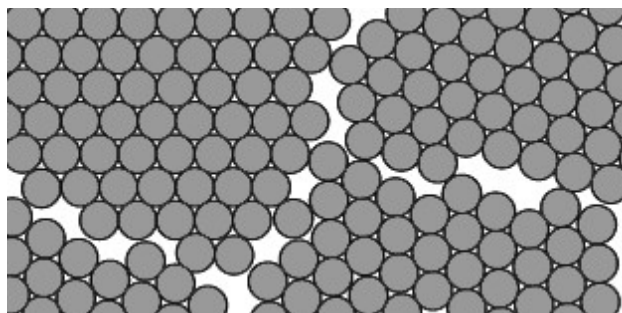


Figura 4.3: Zone di disordine tra cristalliti diversi [26]

I due principali modi in cui è possibile rappresentare queste diverse orientazioni dei cristalliti sono:

- Difetti da Flessione
- Difetti da Torsione

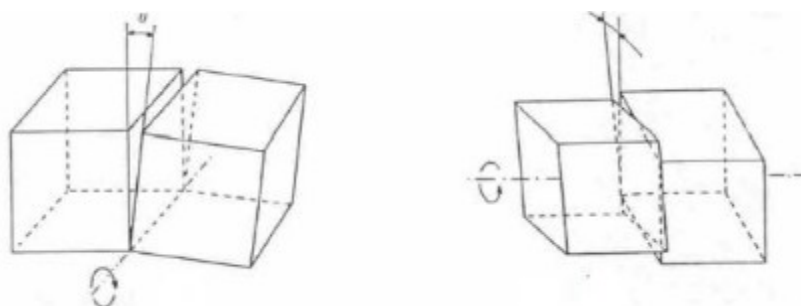


Figura 4.4: Difetti Superficiali: da sinistra difetti da flessione e da torsione

I difetti di superficie infine, oltre ad influire sulle caratteristiche proprie del film, sono responsabili di ulteriori effetti tra cui:

- Nucleazione → comparsa di nuclei all'interno di un aggregato cristallino
- Frattura per scorrimento tra superfici di separazione
- Addensamento di dislocazioni nel reticolo

Da quanto appena visto, si intuisce che ogni deposizione di film sottile non è mai uguale a quella precedente e pertanto si rendono necessarie delle analisi per valutare la qualità del processo. A tal proposito si possono citare due importanti tecniche di caratterizzazione:

- Profilometro → serve per un'analisi "macroscopica" dello stato superficiale del film
- Diffrazione dei raggi X → serve per un'analisi microscopica della struttura del film

4.3 Profilometro

Il profilometro è uno strumento di misura che viene impiegato per valutare lo **spessore** e la **rugosità** di una superficie.

Capitolo 4

Si possono distinguere principalmente due tipologie di profilometri:

- Profilometro Meccanico
- Profilometro Ottico

In un **profilometro** di tipo **meccanico**, vi è una piccolissima punta in *diamante*, detta **stilo**, che viene portata in contatto con la superficie del campione da analizzare e agisce su di esso con una piccolissima forza verticale costante dell'ordine dei milligrammi: il campione si trova su di una piattaforma mobile che, muovendosi, permette allo stilo di scorrere sulla superficie da analizzare del campione stesso e raccogliere i dati. Un esempio di come può venire modellizzato un profilometro meccanico è rappresentato in figura 4.5.

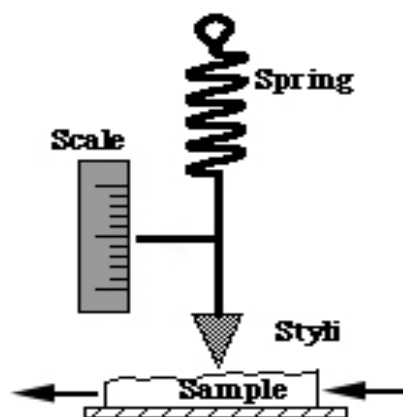


Figura 4.5: Profilometro meccanico

Durante la scansione, la posizione in altezza dello stilo genera un segnale analogico, rilevato tramite dei sensori elettromagnetici, che viene convertito in un segnale digitale: questo, viene memorizzato, analizzato e successivamente visualizzato a monitor in un grafico in funzione della distanza percorsa sul campione. Le escursioni in altezza che lo stilo può rilevare variano da 10 nanometri a 1 mm circa.

Lo stilo di un profilometro è caratterizzato da un determinato angolo di conicità e da un determinato raggio di curvatura, che possono variare rispettivamente tra 45° e 60° e tra $0.2 - 25 \mu\text{m}$.

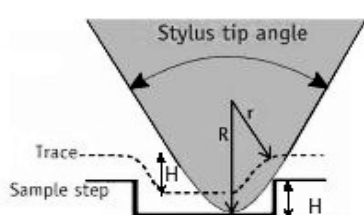


Figura 4.6: Angolo di conicità dello stilo del profilometro meccanico

Questo tipo di profilometro è il più diffuso su scala internazionale e metrologica: tuttavia, il contatto dello stilo in diamante con il campione da esaminare può portare, a causa della forza esercitata dallo stilo sul campione stesso, ad un danneggiamento del film.

Questo problema può essere evitato grazie all'uso di un **profilometro ottico**, il quale non richiede il contatto tra stilo e campione: questo tipo di profilometro si differenzia da quello meccanico per l'uso di un fascio di luce al posto dello stilo. Tale fascio luminoso viene scomposto in due ulteriori fasci, uno dei quali viene indirizzato

verso il campione e poi riflesso dalla sua superficie, mentre l'altro va a colpire una superficie di riferimento. In seguito, i due fasci vengono ricombinati ed inviati ad una telecamera digitale che ne ricostruisce la superficie. Per ottenere la misura di spessore di un film sottile, è sufficiente far passare sotto il fascio di luce la zona di transizione da substrato a deposito, in modo da avere entrambi i valori (substrato e substrato con deposito) che andranno poi sottratti ottenendo la misura dello spessore.

Una volta raccolti i dati relativi alla superficie del campione è possibile elaborarli per ottenere quella che viene definita **rugosità** della superficie. Distinguiamo due tipi di **rugosità**:

- **Rugosità media** $R_a = \frac{1}{L} \cdot \int_0^L |z| dx$
- **Rugosità media quadratica** $R_q = \sqrt{\frac{1}{L} \cdot \int_0^L z^2 dx}$

con L lunghezza della scansione e z altezza misurata durante la scansione, rispetto ad un'altezza di riferimento.

La rugosità media non è sufficiente a definire completamente le caratteristiche morfologiche di una superficie, dal momento che possono esserci profili diversi con andamenti molto differenti, ma con lo stesso valore di R_a . A tal proposito entra in gioco la rugosità media quadratica R_q , che risulta più sensibile ai bruschi scostamenti del profilo rilevato.

La misura attraverso l'uso del profilometro può essere caratterizzata da diverse problematiche:

- La presenza di rugosità troppo elevate rischia di falsare la misura dello spessore del deposito, in quanto per ricavarlo sono richieste numerose differenze tra i valori medi delle altezze tra deposito e substrato
- Se la superficie del substrato è molto corrugata, il profilo del deposito è alterato e perciò la misura dello spessore risulta affetta da errore
- Il profilometro è uno strumento estremamente sensibile, che risente delle vibrazioni presenti nell'ambiente in cui è situato, per cui sono necessarie condizioni di misura estremamente rigide: evitare misure se ci sono cantieri attivi nel raggio di 500 – 1000 m, non toccare il tavolo su cui è appoggiato il profilometro, evitare movimenti, etc.
- Spesso la misura del profilo è affetta da un errore sistematico di pendenza tale che è necessario procedere con un *leveling* grafico del profilo ottenuto, in modo da portare allo stesso livello zone che dovrebbero essere orizzontali: ciò consente di individuare meglio lo scalino dal substrato al deposito. L'operazione di *leveling* è un'operazione molto delicata che influisce molto sui risultati ottenuti: esistono diverse modalità di *leveling*, solitamente messe a disposizione dal software del profilometro. In figura 4.7 è schematizzato un sistema substrato-film dove sono evidenziate due possibili zone su cui effettuare il *leveling*: si agisce sulla *zona A* quando è noto che la parte di substrato non interessata dal deposito abbia un andamento pianeggiante oppure, quando vi è la certezza che nell'area soggetta al *leveling* vi sia stata una deposizione uniforme del film, si può agire sulla *zona B*.



Figura 4.7: Zone per il Leveling

Capitolo 4

Come detto, ci sono diversi metodi per effettuare il leveling, che dipendono principalmente dal software che si sta utilizzando, quali:

- **Least Square Line Method (LSLI):** il software trova una linea retta in modo da minimizzare la somma dei quadrati delle deviazioni dei vari punti del profilo dalla linea stessa: tale linea viene poi sottratta dal profilo misurato mostrando così il grafico livellato. Questo metodo di livellamento agisce sull'intero grafico e si adotta nel caso in cui non vi siano delle zone univocamente piane.
- **Minimum Zone Line Method (MZLI):** vengono inserite due linee orizzontali parallele che vanno a comprendere l'intero profilo e viene quindi cercata la pendenza che minimizza la distanza tra le suddette linee. Si ricorre a questo tipo di leveling quando è nota una zona di minimo per la definizione dell'altezza del gradino e questa zona è uniforme lungo tutto il profilo. Si tratta comunque di una tecnica poco precisa.
- **Two Zones Method:** costituisce la **tipologia di leveling più semplice e più utilizzata**. si introduce una linea retta che passa attraverso le intersezioni di due specifiche regioni, scelte dall'utente, con il profilo. È possibile stabilire l'ampiezza delle due regioni, allo scopo di ridurre il contributo del "rumore di fondo", dovuto alla rugosità del campione, presente nel grafico. La media dei valori compresi nelle zone considerate viene impostata come valore di riferimento. Si utilizza il metodo a due zone quando non si è in presenza di deformazioni macroscopiche sul campione in esame ed è noto il piano da livellare, ad esempio la zona di substrato scoperta.
- **Polynomial Fit Method:** si tratta di un metodo analogo a quello del LSLI, in cui però, al posto di una linea retta, il software introduce una curva rappresentata da un polinomio di grado i -esimo, che viene scelto dall'utente. Si ricorre a questo tipo di leveling quando si ha a che fare con un substrato che ha subito delle deformazioni in seguito alla deposizione del film: lo scopo del metodo polinomiale è infatti quello di correggere la curvatura complessiva del profilo.

In figura 4.8 è rappresentato un esempio di profilo rilevato dal profilometro prima del leveling (a) e successivamente manipolato con tecnica di LSLI (b), MZLI (c), Two zones method (d), Polynomial Fit method di II grado (e), Polynomial fit method di III grado (f). Come si può vedere, l'unico risultato accettabile è quello ottenuto con il two zones method.

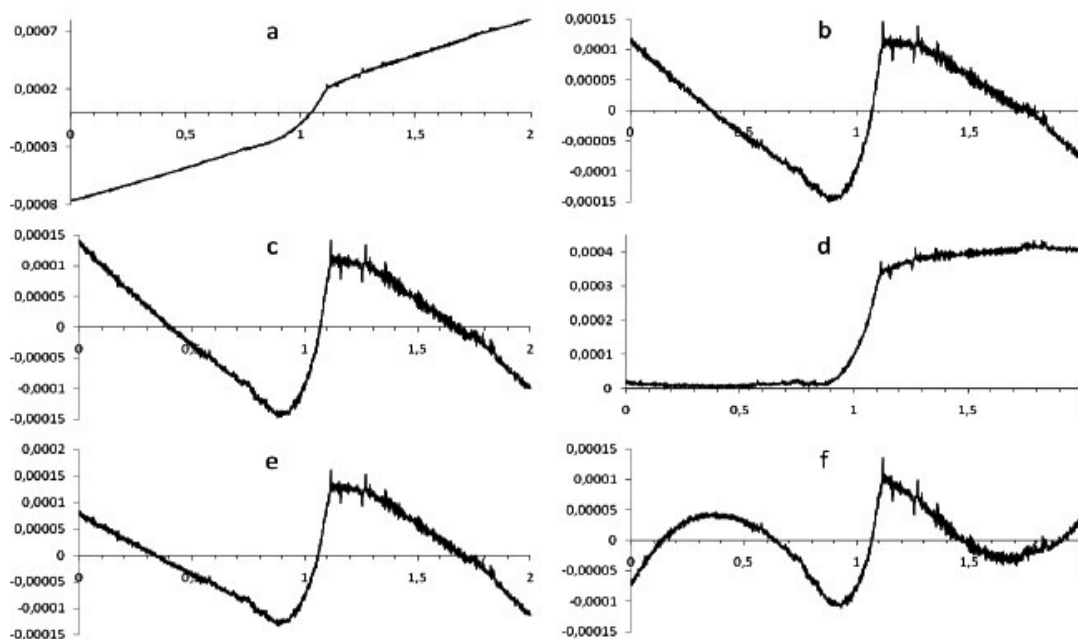


Figura 4.8: Diversi Tipi di Leveling

4.4 Diffrazione dei Raggi X

La *diffrazione a raggi X* è una tecnica non distruttiva utilizzata per l'analisi qualitativa e quantitativa dei materiali cristallini, in polvere o allo stato solido, che consiste nell'interazione tra la radiazione prodotta e gli atomi costituenti il reticolo cristallino dell'oggetto considerato.

Agli inizi della cristallografia, l'analisi cristallina era basata sull'osservazione: la scoperta dei raggi X nel 1895 e le loro applicazioni nell'analisi cristallina nel XX secolo rappresentò un passo estremamente importante, che portò ad un notevole ampliamento delle conoscenze nel campo.

La diffrazione è un particolare fenomeno di interferenza che si verifica quando un'onda incontra nel suo percorso un ostacolo o un'apertura. Oltre quest'ostacolo o apertura, le onde si propagano anche lungo direzioni diverse da quella d'incidenza e hanno origine onde che si sovrappongono in punto, pur percorrendo tragitti diversi: si possono quindi avere fenomeni d'interferenza¹, con conseguente redistribuzione dell'energia nei punti dello spazio. Gli effetti della diffrazione sono in genere tanto più accentuati quanto più le dimensioni dell'apertura o dell'ostacolo sono vicine alla lunghezza d'onda delle onde incidenti.

Dal momento che le dimensioni delle celle unitarie sono solitamente dell'ordine di alcuni *angstrom*² [*Å*], si rendono necessarie delle onde incidenti che abbiano una lunghezza d'onda adeguata: in particolare, i raggi X sono onde elettromagnetiche. Un intervallo approssimato di frequenze per i raggi X è $3 \cdot 10^{16} \div 3 \cdot 10^{19}$ [Hz], a cui corrisponde una lunghezza d'onda

$$\lambda = \frac{c}{f} \quad \text{dove } c \text{ è la velocità della luce e pari a } 3 \cdot 10^8 \left[\frac{\text{m}}{\text{s}} \right], \text{ mentre } f \text{ è la frequenza in [Hz]}$$

compresa tra 0.01 – 10 nm, perciò confrontabile con le *costanti reticolari*.

Quando un fascio di raggi X di lunghezza d'onda λ incide su di un reticolo cristallino, gli elettroni che circondano ogni singolo nucleo si comportano come dipoli oscillanti, emettendo radiazione elettromagnetica di lunghezza d'onda λ in tutte le direzioni: questo fenomeno viene chiamato *Rayleigh scattering* o *scattering elastico*. In particolare, in un atomo gli elettroni sono organizzati in orbite diverse, caratterizzate da un determinato livello energetico: se l'atomo viene eccitato o diseccitato, gli elettroni possono effettuare un salto di orbita, in seguito a cui avviene l'emissione di raggi X. Il cristallo si comporta quindi come un *sistema tridimensionale di sorgenti coerenti*³ e nello spazio circostante si osserva l'interferenza delle onde emesse da queste sorgenti. Agli inizi del '900, due scienziati britannici, W.H. Bragg e suo figlio W.L. Bragg studiarono l'interazione di raggi X con i cristalli e tali studi portarono ad una relazione oggi nota come legge di Bragg.

Nel caso semplice di cristallo con un atomo per cella unitaria, si considerino due atomi (A e B) posti alla distanza r e un fascio di raggi X.

Una volta scelta una direzione di osservazione, si analizzi la situazione di quando si ha un'interferenza costruttiva: l'angolo tra i raggi X incidenti e la direzione di osservazione è 2θ , dove \vec{u}_1 e \vec{u}_0 sono vettori unitari rispettivamente lungo la direzione incidente e quella di osservazione.

-
- 1 Si parla d'interferenza in quei fenomeni di sovrapposizione ottenuti con onde emesse da due o più sorgenti coerenti: tale fenomeno si verifica per ogni tipo di onda e la trattazione analitica è indipendente dalla natura delle onde stesse [13].
 - 2 Un angstrom corrisponde a 10^{-10} metri ovvero 0.1 nano-metri.
 - 3 Due onde vengono definite coerenti quando la differenza di fase tra di loro rimane costante in un punto.

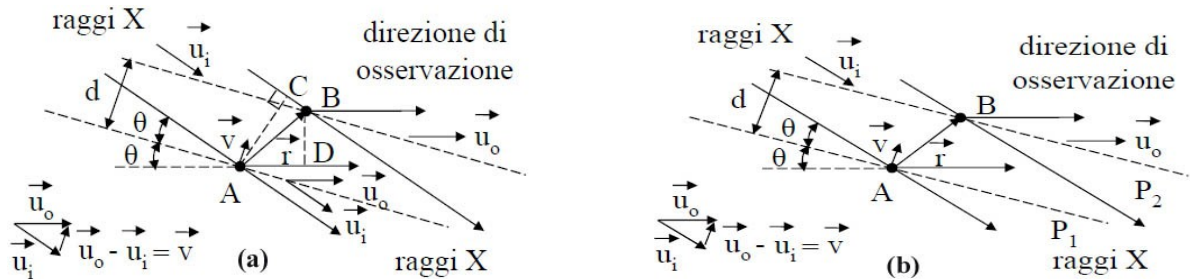


Figura 4.9: Diffrazione dei raggi X [4]

Facendo riferimento alla figura 4.9 (a), la differenza di cammino tra i raggi X lungo la direzione incidente e quella di osservazione è $AD - BC$, dove

$$\begin{aligned} AD &= AB \cdot \vec{u}_o = \vec{r} \cdot \vec{u}_o \\ BC &= AB \cdot \vec{u}_i = \vec{r} \cdot \vec{u}_i \end{aligned}$$

e perciò si ottiene:

$$AD - BC = \vec{r} \cdot \vec{u}_o - \vec{r} \cdot \vec{u}_i = \vec{r} \cdot (\vec{u}_o - \vec{u}_i) = \vec{r} \cdot \vec{v}$$

La condizione di interferenza costruttiva si ha quando la differenza di cammino è un multiplo della lunghezza d'onda λ :

$$\vec{r} \cdot \vec{v} = n\lambda \quad \text{con } n \in \mathbb{Z} \quad (4.4.1)$$

Data la direzione dei raggi X incidenti e la direzione di osservazione, sono fissati i corrispondenti vettori unitari \vec{u}_i e \vec{u}_o e pertanto anche la loro differenza \vec{v} e l'angolo θ .

Per $n = 0$, la 4.4.1 diventa:

$$AD - BC = \vec{r} \cdot \vec{v} = 0$$

ed identifica perciò il piano perpendicolare a \vec{v} , passante per un atomo: per esempio, come illustrato in figura 4.9 (b), il piano passante per l'atomo A è P_1 . Tutti gli atomi che sono sul piano P_1 danno un'interferenza costruttiva, per ogni valore dell'angolo d'incidenza θ .

Per $n \neq 0$, la 4.4.1 diventa:

$$AD - BC = \vec{r} \cdot \vec{v} = n\lambda$$

ed identifica perciò i piani paralleli a P_1 : per esempio, per $n = \pm 1$, i piani sono quelli vicini a P_1 , rispettivamente da una parte e dall'altra, per $n = \pm 2$ i successivi e così via all'aumentare del modulo di n . Sempre nella condizione che l'angolo d'incidenza θ dei raggi X sui piani paralleli sia uguale all'angolo tra la direzione di osservazione e i piani paralleli stessi, l'interferenza è ora costruttiva solo per alcuni valori dell'angolo θ . Esprimendo con d il modulo di \vec{r} nella direzione \vec{v} , ovvero la distanza tra i due piani P_1 e P_2 , si ha la **legge di Bragg**:

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

La legge di Bragg è correlata a piani paralleli di atomi nel cristallo, con distanza d tra un piano e l'altro: i piani

sono indicati con gli indici di Miller (hkl). Poiché dall'interazione con il primo piano c'è solo una piccola attenuazione della radiazione incidente, la maggior parte del fascio di raggi X prosegue e coinvolge molti altri piani paralleli.

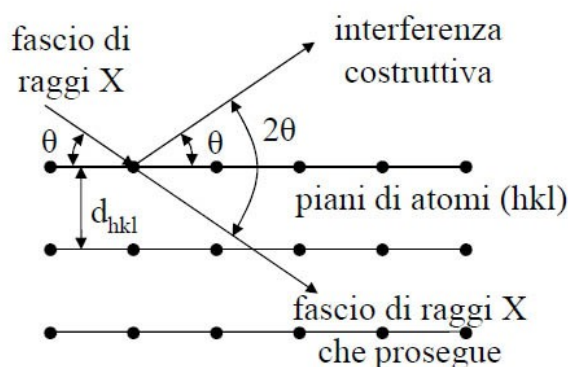


Figura 4.10: Legge di Bragg [4]

La diffrazione dei raggi X permette di ricavare uno *spettro di diffrazione*, il quale mostra dei picchi di *intensità relative* in corrispondenza di determinati angoli di diffrazione: quando le interferenze sono costruttive, le corrispondenti posizioni (angoli) presentano picchi d'intensità massima.

Si può quindi procedere al confronto dello spettro ricavato con quello del materiale "teorico", la cui struttura è nota, il quale permette di risalire ai piani cristallini interessati dal fenomeno della diffrazione in quel determinato materiale: queste informazioni sono ora contenute nel database "*International Centre for Diffraction Data (ICDD)*" mentre prima erano raccolte nelle "*International Tables for X-Ray Crystallography*".

Una volta nota la posizione dei picchi in termini di angolo di incidenza θ , applicando la formula inversa della legge di Bragg, è possibile risalire alla distanza d tra i piani cristallini nel materiale, detta **distanza interplanare**.

Se un picco rilevato risulta in corrispondenza di un angolo minore rispetto a quello rappresentato nello spettro di riferimento si ha che, per il rispetto della legge di Bragg, in cui il prodotto " $n \lambda$ " è una costante, al diminuire dell'angolo θ deve corrispondere un aumento della distanza interplanare d : significa quindi che quella famiglia di piani è soggetta ad uno stress di **trazione**. Viceversa, un angolo di diffrazione maggiore per una famiglia di piani sta ad indicare uno sforzo di **compressione**.

Grazie all'analisi dello spettro di diffrazione è possibile anche risalire alla **dimensione massima dei cristalliti** che costituiscono la struttura interna del materiale. Questa grandezza caratteristica si può calcolare utilizzando la **formula di Scherrer**:

$$\text{Dimensione massima del cristallite} = \frac{K \cdot \lambda}{\cos \theta \cdot \sqrt{FWHM^2 - B^2}}$$

dove:

- K la costante di Scherrer [adimensionale] che generalmente vale 0.9, ma dipende da cristallo a cristallo
- *FWHM* è la larghezza del picco in radianti [rad] a metà dell'altezza o dall'inglese *Full Width at Half Maximum*
- B è l'errore strumentale espresso sempre in [rad]
- λ è la lunghezza dell'onda incidente
- θ è l'angolo d'incidenza

Capitolo 4

Dalla formula si può pertanto intuire che lo spettro di un materiale cristallino sarà caratterizzato da picchi stretti.

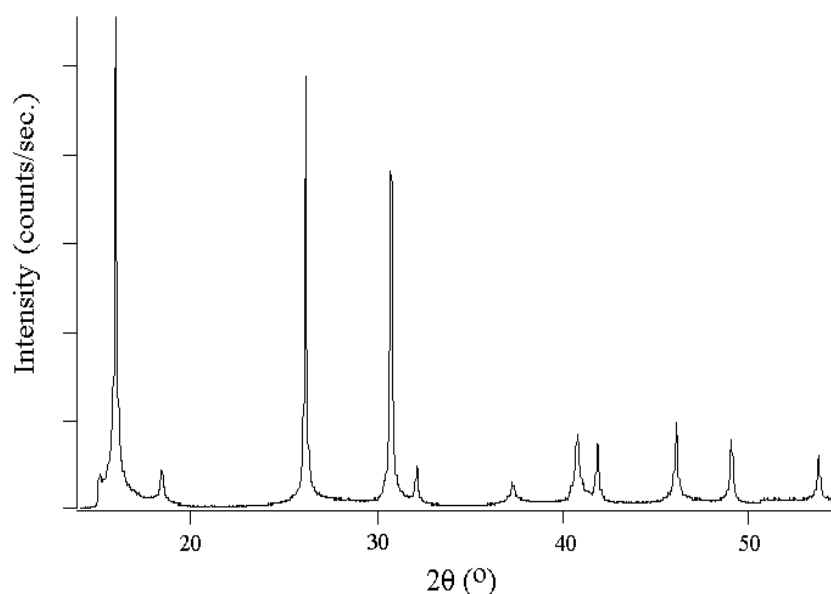


Figura 4.11: Esempio di spettro di diffrazione di un materiale cristallino

Lo strumento impiegato per l'analisi ai raggi X è il **diffratometro a raggi X**.

Il dispositivo per la produzione di raggi X è chiamato **tubo di Coolidge**. In un tubo di Coolidge, un fascio di elettroni, emessi per effetto termoelettronico da un filamento incandescente percorso da una corrente di qualche decina di milliampere, viene accelerato da una differenza di potenziale tipicamente compresa tra 10 e 100 kV e colpisce un bersaglio di materiale metallico pesante, tipicamente di rame o piombo. Gli elettroni, penetrando nei primi stadi del bersaglio, risentono dei fortissimi campi elettrici locali presenti all'interno del materiale e subiscono notevoli decelerazioni: questo effetto provoca l'emissione di radiazione elettromagnetica (raggi X). In realtà, la maggior parte dell'energia di questi elettroni viene dissipata in calore e solamente una piccola percentuale (circa 1 – 2 %) viene impiegata nell'emissione di raggi X.

Nel diffratometro ideato da Bragg, i raggi X emessi dal bersaglio metallico vengono indirizzati verso un **monocromatore**, che ha il compito di rendere monocromatica (cioè di una sola frequenza) la radiazione emessa⁴, e solo successivamente verso il cristallo da analizzare: i raggi diffratti/riflessi vengono raccolti da un **rivelatore** (una lastra fotografica) opportunamente disposto in base all'angolo d'incidenza dei raggi sul cristallo. Il fascio di raggi X, prima di incontrare il **monocromatore**, può essere fatto passare attraverso delle fenditure dette **slit** con lo scopo di modularlo: con questa tecnica si cerca infatti di diminuire la divergenza del fascio ed evitarne la diffusione, in modo tale che esso sia più intenso quando raggiungerà il campione da analizzare.

4 La lunghezza d'onda del fascio uscente dal bersaglio dipende dalla natura del bersaglio stesso

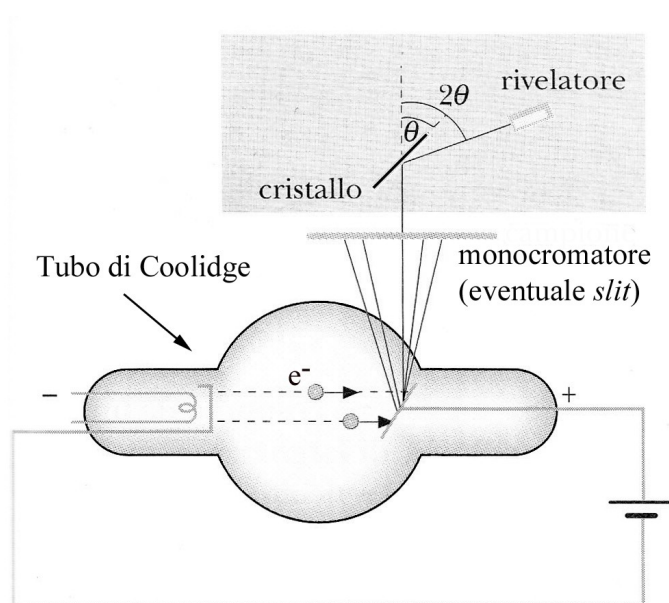


Figura 4.12: Diffrattometro di Bragg [13]

Come detto in precedenza, la spettroscopia si basa sulle interferenze delle radiazioni emessa dagli atomi del reticolo investiti dal fascio incidente: il fenomeno d'interferenza si verifica per angoli d'incidenza ben precisi ed è pertanto indispensabile, al fine di analizzare in maniera opportuna il campione, far variare la direzione con cui il fascio incontra il cristallo. Per effettuare questa variazione, una soluzione è la **geometria Bragg – Brentano**, la quale si divide in due sottocategorie:

- **Bragg – Brentano θ - θ** : il campione rimane sempre immobile, mentre la sorgente di radiazione e il rivelatore variano la loro posizione angolare rispetto ad esso, muovendosi alla stessa velocità
- **Bragg – Brentano θ - 2θ** : questa configurazione prevede che a restare ferma sia la sorgente, mentre il campione ruota variando l'angolo di incidenza dei raggi. La posizione angolare del rivelatore forma costantemente un angolo θ con quella del campione ed un angolo pari a 2θ con il raggio incidente: ciò impone quindi che esso si muova ad una velocità doppia rispetto a quella del campione

Capitolo 5

Modello Meccanico di un Cantilever – Energy Harvesting

5.1 Introduzione

L'analisi cinematica del *corpo rigido¹ piano*, ovvero con 3 *gradi di libertà (GdL)²*, identifica nella struttura di *trave a sbalzo* una struttura di tipo *isostatico*. Infatti, un corpo rigido si dice vincolato in modo isostatico se il numero di *gradi di vincolo (GdV)* imposti in totale è pari al numero di GdL del corpo rigido libero. L'incastro, ad esempio, è un tipo di vincolo che introduce 3 GdV, che va ad annullare perciò qualsiasi GdL del corpo rigido.

Poiché l'effetto piezoelettrico si basa sulla deformazione di materiale, per l'appunto, piezoelettrico, appare evidente che il modello di corpo rigido non può che essere solamente un punto di partenza. In particolare, dato il sistema di sopra, si possono analizzare le deformazioni del corpo, ovvero la variazione della distanza relativa tra i punti materiali che lo compongono, in più direzioni: il sistema deformato acquista perciò dei gradi di libertà.

I sistemi vibranti con un numero finito di gradi di libertà sono definiti *sistemi discreti* o a *parametri concentrati*, mentre quelli con infiniti gradi di libertà sono denominati *sistemi continui* oppure a *parametri distribuiti*.

Un *sistema vibrante* comprende in generale:

- *Elementi elastici*
- *Elementi inerziali* → accumulo e restituzione di energia cinetica
- *Elementi smorzatori* → dissipano energia

Gli *elementi elastici* sono componenti meccanici che esplicano la funzione di accumulo e restituzione di energia potenziale: la loro massa ed il loro smorzamento sono trascurati, ai fini della modellizzazione nei sistemi vibranti, a meno che non sia specificato. Questi elementi sviluppano una forza ogni volta che si manifesta uno spostamento relativo tra le sue due estremità: se questi sono lineari, la forza elastica prodotta è, come noto, proporzionale all'entità dello spostamento relativo tramite la relazione

$$F = k \cdot x$$

dove k è la *rigidezza* o *costante elastica*, mentre x è lo spostamento relativo alle due estremità.

Nei modelli a parametri concentrati, gli *elementi inerziali* esplicano la funzione di accumulo e restituzione di energia cinetica e sono considerati come corpi rigidi: la loro energia cinetica dipenderà quindi dalla velocità.

Infine, per quanto riguarda gli *elementi smorzatori*, essi hanno il compito di dissipare energia. Si possono distinguere varie tipologie di smorzamento quali:

- *Smorzamento viscoso* → $F = c \cdot \frac{dx}{dt}$

1 Un corpo rigido è un oggetto costituito da infiniti punti materiali (ovvero rappresentazioni di un oggetto materiale quando si astragga dalla sua estensione nello spazio), che non cambiano le loro posizioni relative (cioè le distanze tra tutti i punti del corpo restano invariate).

2 È definito come gradi di libertà il numero minimo di coordinate indipendenti richiesto per definire completamente la posizione del corpo.

Capitolo 5

- Attrito secco di tipo Coulombiano $\rightarrow F = \mu \cdot N \cdot \text{sgn} \left(\frac{dx}{dt} \right)$
- Smorzamento isteretico $\rightarrow F = \eta \cdot k \cdot \frac{dx}{dt} \cdot \frac{1}{\omega}$

dove c è il coefficiente di attrito viscoso, dx/dt la velocità, μ il coefficiente di attrito secco, N il carico normale alla superficie di contatto, η il coefficiente di attrito d'isteresi e ω la pulsazione di eccitazione.

5.2 Parametri Fondamentali

Una trave a sbalzo (cantilever), senza nessuna massa aggiuntiva al di sopra di essa, deve essere modellizzata come un sistema continuo: tuttavia, questo implicherebbe delle formulazioni matematico – meccaniche rigorose e complesse che esulano dalla trattazione “*semplice*” che si prefigge questo lavoro³.

Accettando opportune approssimazioni, è possibile semplificare la trattazione della trave a mensola come un modello a parametri concentrati ad **1 grado di libertà** o in inglese **Single Degree of Freedom, SDF**.

In particolare, è possibile modellizzare la trave come un elemento elastico (molla) con all'estremità una massa (concentrata) e pari a:

$$m_{\text{equivalente del sistema}} = m_{\text{eq}} = \frac{33}{140} \cdot m + M \approx 0.236 m + M$$

dove m è la massa della trave e M è la massa esterna applicata [27], [35].

La rigidezza equivalente di un sistema siffatto vale:

$$k_{\text{eq}} = 3 \frac{EI}{L^3}$$

dove E è il modulo di elasticità dell'unico materiale che compone la trave, I è il momento d'inerzia della trave rispetto l'asse baricentrico, che coincide con la mezzeria dello spessore, e L è la lunghezza della trave.

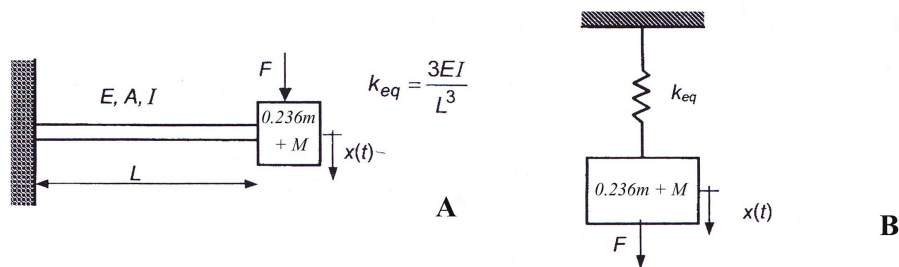


Figura 5.1: Asta incastrata con massa all'estremità (A) e modello meccanico SDF dell'asta incastrata (B) [32]

Nel caso di travi multistrato, l'asse baricentrico della trave è diverso nel caso che la trave sia simmetrica rispetto le ordinate o asimmetrica: se la trave è simmetrica, l'asse baricentrico coincide ancora con la mezzeria dello spessore, se invece è asimmetrica, l'ordinata dell'asse baricentrico si valuta con la seguente formula

3 Un confronto del modello “*semplice*” qui illustrato e di quello a parametri distribuiti verrà affrontato al paragrafo 8.3.

$$y_n = \frac{\sum_{i=1}^n E_i \cdot s_i \cdot y_{Gi}}{\sum_{i=1}^n E_i \cdot s_i}$$

dove y_n è l'ordinata dell'asse baricentrico a partire dal lembo inferiore della trave, E_i è il modulo di elasticità dello strato i -esimo, s_i è lo spessore dello strato i -esimo e y_{Gi} è l'ordinata dell'asse baricentrico dello strato i -esimo (mezzeria dello spessore) a partire dal lembo inferiore e n il numero di strati.

Nota l'asse baricentrico y_n è possibile calcolare il momento d'inerzia dello strato i -esimo nel seguente modo:

$$I_i = b \frac{s_i^3}{12} + b s_i \cdot (y_{Gi} - y_n)^2$$

dove b è la larghezza della trave. Il valore del prodotto tra il modulo di Young e il momento d'inerzia varrà allora:

$$EI_{\text{equivalente per travi multistrato}} = \sum_{i=1}^n E_i \cdot I_i$$

da cui è possibile valutare la rigidità equivalente.

Il moto vibratorio può essere dovuto ad una perturbazione istantanea oppure alla presenza di forze temporarie: nel primo caso si parla di **vibrazioni libere**, nel secondo di **vibrazioni forzate**. Nello studio dei fenomeni vibratori, siano essi ad uno o più gradi di libertà, lo studio delle vibrazioni libere deve precedere quello delle vibrazioni forzate: infatti, l'analisi delle vibrazioni libere porta ad ottenere i parametri dinamici del sistema, senza i quali non è possibile il calcolo della risposta ad azioni forzanti.

5.3 Vibrazioni Libere non Smorzate

Si faccia riferimento al modello SDF (*Single Degree of Freedom*) raffigurato in figura 5.2, dove si fa riferimento ad una generica costante elastica k e massa m .

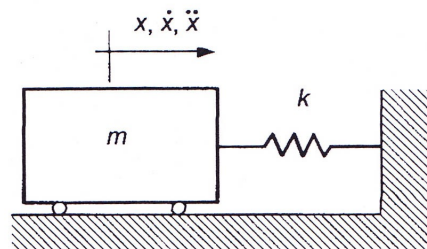


Figura 5.2: Modello di Sistema SDF non Smorzato [32]

Come si può vedere, non ci sono forze esterne applicate né elementi o condizioni che provocano dissipazione di energia: il moto risultante da una perturbazione istantanea sarà dunque una vibrazione libera, che permane costante nel tempo.

Capitolo 5

Per il modello di figura 5.2, l'equazione del moto è:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + kx = 0 \quad (5.3.1)$$

dove il primo termine è la forza d'inerzia F_i , mentre il secondo la forza elastica F .

La 5.3.1 è un'equazione differenziale ordinaria del secondo ordine a coefficienti costanti, la cui **equazione caratteristica** vale

$$m s^2 + k = 0$$

le cui soluzioni sono

$$s_{1,2} = \mp \sqrt{-\frac{k}{m}} = \pm j\omega_n$$

con $\sqrt{\frac{k}{m}} = \omega_n =$ **pulsazione naturale** del sistema.

La soluzione generale dell'equazione del moto è

$$x(t) = A_1 \cos \omega t + A_2 \sin \omega t$$

e per questo motivo il sistema massa – molla viene chiamato **oscillatore armonico**.

5.4 Vibrazioni Libere Smorzate

Nella realtà, lo smorzamento non è mai nullo: in particolare, nel caso di convertitori elettro – meccanici, oltre allo smorzamento dovuto ad attriti, quale per esempio quello con l'aria, entra in gioco anche lo smorzamento dovuto proprio alla conversione di energia: concettualmente, lo smorzamento corrisponde alla coppia resistente meccanica (attriti) ed elettromagnetica (forza contro-elettromotrice) dei generatori rotanti.

È possibile modellizzare questi tipi di smorzamenti con uno **smorzatore viscoso**.

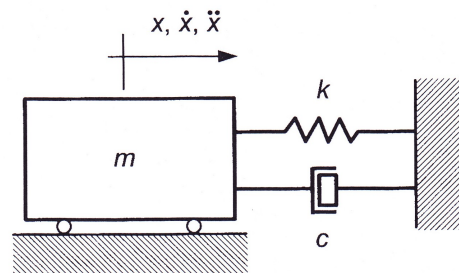


Figura 5.3: Modello di un Sistema SDF con Smorzatore Viscoso [1]

Uno smorzatore viscoso produce una forza proporzionale alla velocità col quale viene sollecitato: l'equazione del moto varrà pertanto

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + c \frac{dx}{dt} + kx = 0$$

con c coefficiente di smorzamento viscoso, già introdotto al paragrafo 5.1.

Le soluzioni dell'equazione caratteristica

$$m s^2 + cs + k = 0$$

valgono

$$s_{1,2} = -\frac{c}{2m} \mp \sqrt{\left(\frac{c}{2m}\right)^2 - \frac{k}{m}}$$

La soluzione generale dell'equazione del moto è

$$x(t) = C_1 e^{s_1 t} + C_2 e^{s_2 t}$$

Si definisce **smorzamento critico** la quantità

$$c_c = 2\sqrt{km}$$

mentre il **rapporto di smorzamento** è definito come

$$\zeta = \frac{c}{c_c}$$

Al variare del rapporto di smorzamento ζ , si possono analizzare tre diversi casi:

- Sistema sottosmorzato
- Sistema caratterizzato da smorzamento critico
- Sistema sovrasmorzato

Un **sistema** si dice **sottosmorzato** se il rapporto di smorzamento ζ è minore di 1, ovvero:

$$\zeta < 1 \Leftrightarrow c < c_c$$

Le due soluzioni dell'equazione caratteristica sono

$$s_{1,2} = (-\zeta \mp j\sqrt{1-\zeta^2})\omega_n$$

con $\omega_n = \frac{c_c}{2m} = \sqrt{\frac{k}{m}}$. La soluzione generale del moto sarà

$$x(t) = e^{-\zeta\omega_n t} [C_1 \cos(\omega_d t) + C_2 \sin(\omega_d t)]$$

con $\omega_d = \omega_n \sqrt{1-\zeta^2}$. Il parametro utilizzato per valutare la velocità con cui l'ampiezza delle vibrazioni si riduce è il **decremento logaritmico** δ , definito come il logaritmo naturale del rapporto tra due ampiezze consecutive qualsiasi:

$$\delta = \ln[e^{\zeta\omega_n(t_2-t_1)}] = \ln[e^{\zeta\omega_n \tau_d}] = \ln\left(\frac{x_1}{x_2}\right)$$

Capitolo 5

dove x_1 e x_2 sono i due valori dell'ampiezza dell'oscillazione distanti esattamente un periodo $\tau_d = \frac{2\pi}{\omega_d}$.

Dalla conoscenza del decremento logaritmico, manipolando le formule introdotte in precedenza, è possibile ottenere il coefficiente di smorzamento di un sistema SDF dalla seguente relazione:

$$\delta = \zeta \omega_n (t_2 - t_1) = \frac{2\pi\zeta}{\sqrt{1-\zeta^2}} \quad (5.4.1)$$

Se il rapporto di smorzamento $\zeta \ll 1$ il decremento logaritmico può essere approssimato nella forma

$$\delta \approx 2\pi\zeta \quad (5.4.2)$$

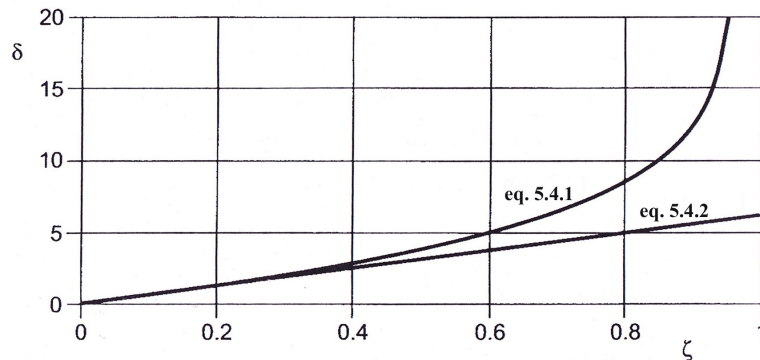


Figura 5.4: Decremento logaritmico in funzione del rapporto di smorzamento ζ [32]

Da quanto appena esposto, si comprende come, per valutare il rapporto di smorzamento dal decremento logaritmico, sia fondamentale conoscere la risposta libera del sistema nel dominio del tempo. Poiché è una misura grafica, per evitare eventuali errori si preferisce valutare x_1 e x_2 distanziati di un certo numero di periodi.

Introducendo il numero di periodi scelti la formula per il decremento logaritmico diventa:

$$\delta = \ln[e^{\zeta\omega_n(t_{h+1}-t_1)}] = \ln[e^{\zeta\omega_n h\tau_0}] = \frac{1}{h} \ln\left(\frac{x_1}{x_i}\right)$$

dove h è il numero di periodi.

Un sistema è caratterizzato da smorzamento critico quando ζ vale 1, ovvero:

$$\zeta = 1 \Leftrightarrow c = c_c$$

Le due soluzioni dell'equazione caratteristica sono coincidenti e valgono

$$s_1 = s_2 = -\frac{c_c}{2m} = -\omega_n$$

e la legge del moto vale

$$x(t) = (C_1 + C_2 t)e^{-\omega_n t}$$

Un *sistema* si dice *sovrasmorzato* quando ζ è maggiore di 1, ovvero:

$$\zeta > 1 \Leftrightarrow c > c_c$$

Le due soluzioni dell'equazione caratteristica sono entrambe negative e valgono

$$s_{1,2} = (-\zeta \mp \sqrt{\zeta^2 - 1}) \omega_n \quad \text{con} \quad s_1 \ll s_2$$

e la legge del moto vale

$$x(t) = C_1 e^{(-\zeta + \sqrt{\zeta^2 - 1}) \omega_n t} + C_2 e^{(-\zeta - \sqrt{\zeta^2 - 1}) \omega_n t}$$

In figura 5.5 sono illustrati gli andamenti delle oscillazioni libere ottenuti con diversi valori di ζ .

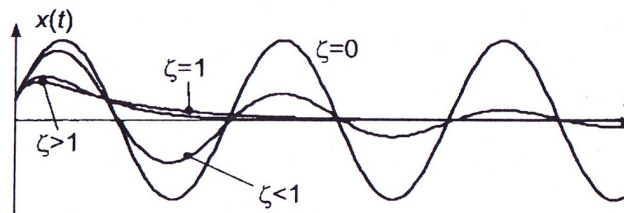


Figura 5.5: Oscillazioni Libere per Diversi ζ [1]

Come si nota, ha senso definire il decremento logaritmico solo per i sistemi sottosmorzati.

5.5 Vibrazioni Forzate

Come accennato in precedenza, in presenza di forzanti temporvarianti, si parla di vibrazioni forzate. La forzante può essere del tipo:

- *Armonica*
- *Casuale* → dopo la scomposizione in serie di Fourier ci si riconduce al caso di una forzante armonica fondamentale con ad essa sovrapposti dei “*disturbi*”: in particolare, una forza transitoria, può essere vista come una forza periodica di periodo molto grande

In particolare, la forzante può essere applicata:

- *Direttamente sull'oggetto (o massa) vibrante*
- *Alla base su cui l'oggetto (o massa) vibrante è fissato* → nel caso di un cantilever, la base è il supporto su cui è realizzato l'incastro, nel modello meccanico del carrello, invece, la base è il supporto a cui il carrello è collegato e non quello dove si appoggia

Per i dispositivi *energy harvesting*, è la base che in generale è sottoposta a sollecitazioni dall'“esterno”: per questo motivo, nel prosieguo si analizzerà il caso di forzante armonica alla base dell'oggetto vibrante.

Per concludere, si ricorda che la risposta del sistema ad una forzante armonica esterna può essere suddivisa in due parti:

- *Transitorio*: è la porzione di tempo in cui si sovrappongono le vibrazioni libere alla forzante esterna
- *Regime*: dopo il transitorio, il sistema si comporta come la forzante, a meno di uno sfasamento

Capitolo 5

In genere, nel caso di forzanti armoniche si analizza solo la risposta a regime.

5.6 Vibrazioni Forzate da Eccitazione Armonica della Base

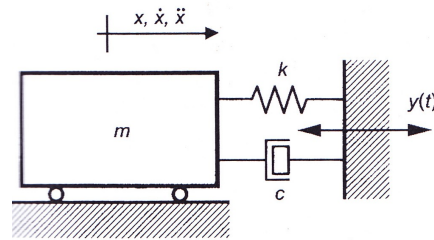


Figura 5.6: Modello di un SDF Eccitato alla Base [32]

Si assuma che la base eccitata non sia influenzata dal sistema massa-molla-smorzatore. Poiché massa e base sono vincolati rigidamente, utilizziamo due funzioni per descrivere i loro movimenti:

- $x(t)$ → descrive il moto della massa
- $y(t)$ → descrive il moto della base

Il moto relativo tra massa e base sarà dunque espresso da:

$$z(t) = x(t) - y(t)$$

Come nei casi precedenti, sulla massa agiscono la forza d'inerzia, la forza di smorzamento e la forza elastica: la forza di smorzamento ed elastica dipendono però ora rispettivamente dalla velocità relativa e dallo spostamento relativo tra massa e base. L'equazione del moto vale pertanto:

$$m \frac{d^2 x(t)}{dt^2} + c \left(\frac{d}{dt} x(t) - \frac{d}{dt} y(t) \right) + k (x(t) - y(t)) = 0$$

ponendo $z(t) = x(t) - y(t)$ si ottiene

$$m \frac{d^2 z(t)}{dt^2} + c \frac{dz(t)}{dt} + k z(t) = -m \frac{d^2 y(t)}{dt^2} = F$$

Per il moto della base eccitato da una forzante F di tipo armonico, ovvero:

$$y(t) = \sqrt{2} Y \sin(\omega t)$$

la risposta del sistema sarà dello stesso tipo, a meno dello sfasamento φ , ovvero:

$$z(t) = \sqrt{2} Z \sin(\omega t + \varphi)$$

In notazione fasoriale, ponendo

$$\bar{Y} = Y e^{j0} = Y \quad \text{e} \quad \bar{Z} = Z e^{j\varphi}$$

si ottiene:

$$-\omega^2 \bar{Z} + j\omega c \bar{Z} + k \bar{Z} = m \omega^2 \bar{Y}$$

cioè

$$\bar{Z} = \frac{\omega^2}{\left(-\omega^2 + \frac{j\omega c}{m} + \frac{k}{m}\right)} \bar{Y} = \frac{\omega^2}{\sqrt{\left(\frac{k}{m} - \omega^2\right)^2 + \left(\frac{\omega c}{m}\right)^2}} \bar{Y} e^{j\varphi} \quad (5.6.1)$$

con

$$\varphi = -\arctan\left(\frac{\frac{\omega c}{m}}{\frac{k}{m} - \omega^2}\right) = \arctan\left(\frac{-\omega c}{k - m \omega^2}\right)$$

Dalla 5.6.1, con $\bar{Z} = Z e^{j\varphi}$ risulta:

$$Z = \frac{\omega^2}{\sqrt{\left(\frac{k}{m} - \omega^2\right)^2 + \left(\frac{\omega c}{m}\right)^2}} Y$$

Ponendo ora

$$\omega_n = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad \text{e} \quad 2\zeta = \frac{c}{\sqrt{mk}} = \frac{c}{m\omega_n} \quad (5.7.1)$$

si ottiene:

$$Z = \frac{\omega^2}{\omega_n^2 \sqrt{\left(1 - \left(\frac{\omega}{\omega_n}\right)^2\right)^2 + \left(\frac{\omega}{\omega_n} \frac{c}{m\omega_n}\right)^2}} Y = \frac{1}{\sqrt{\left(1 - \left(\frac{\omega}{\omega_n}\right)^2\right)^2 + \left(2\zeta \frac{\omega}{\omega_n}\right)^2}} \left(\frac{\omega}{\omega_n}\right)^2 Y$$

5.7 Introduzione all'Energy Harvesting da Cantilever Piezoelettrico

In figura 5.7 è riportato il rapporto tra l'ampiezza del moto relativo e l'ampiezza dello spostamento della base in funzione del rapporto di smorzamento e della pulsazione.

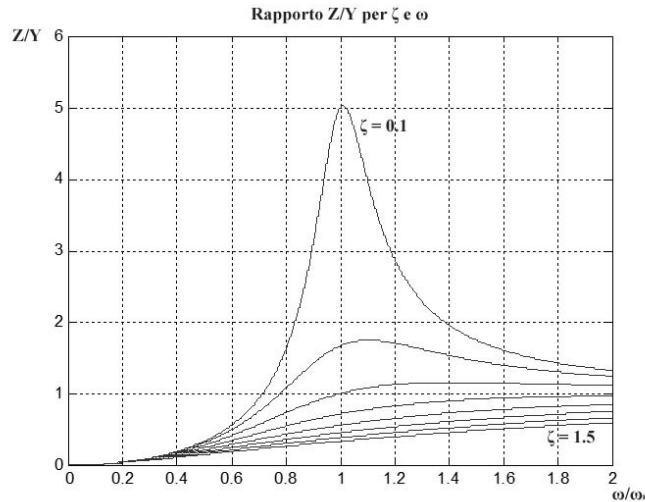


Figura 5.7: Rapporto tra l'ampiezza del moto relativo e dell'escursione della base, in funzione del rapporto di smorzamento e della pulsazione della forzante

Come si può notare, per valori bassi del rapporto di smorzamento, l'ampiezza del moto relativo presenta un picco in prossimità della pulsazione naturale, mentre, per valori di ζ maggiori, l'andamento cresce al crescere della frequenza: a prescindere dal rapporto di smorzamento, al crescere della frequenza (in particolare per frequenze superiori al doppio della frequenza naturale) il rapporto Z/Y tende ad 1.

In termini di *energy harvesting*, l'escursione massima del cantilever e quindi la massima deformazione del materiale che lo compone, in rapporto all'escursione della base, si ha per ζ prossimi allo zero e per pulsazioni vicine a quella naturale del sistema: perciò, per sfruttare al meglio le vibrazioni della base sarà necessario ottimizzare la configurazione in questo senso.

La potenza estraibile dal cantilever è pari al prodotto tra la forza di smorzamento e la velocità: in particolare, come già detto, lo smorzamento è dovuto sia alla conversione energetica, che verrà definita con il coefficiente c_e , che alle perdite per attriti meccanici, definite col coefficiente c_m .

Come visto nel precedente paragrafo, la forza di smorzamento vale

$$c \left(\frac{d}{dt} x(t) - \frac{d}{dt} y(t) \right) = c \frac{dz(t)}{dt} = (c_e + c_m) \frac{dz(t)}{dt}$$

mentre la velocità:

$$\frac{dz(t)}{dt} = \frac{d}{dt} x(t) - \frac{d}{dt} y(t)$$

La potenza dovuta alla forza di smorzamento varrà pertanto:

$$p(t) = c \left(\frac{d}{dt} z(t) \right)^2$$

In regime sinusoidale l'equazione del moto relativo è

$$z(t) = \sqrt{2} Z \sin(\omega t + \varphi)$$

e perciò la velocità vale:

$$\frac{d}{dt} z(t) = \omega \sqrt{2} Z \sin\left(\omega t + \varphi + \frac{\pi}{2}\right)$$

Infine, la potenza media in regime sinusoidale si scrive come

$$P = \frac{1}{T} \int_T p(t) dt = \frac{1}{T} \int_T c \left(\frac{d}{dt} z(t)\right)^2 dt = c \frac{1}{T} \int_T \left(\frac{d}{dt} z(t)\right)^2 dt = c \omega^2 Z^2$$

da cui, sostituendo il valore efficace Z di $z(t)$ e con $c = 2 \zeta m \omega_n$ dalla 5.7.1, si ottiene:

$$P = \frac{2 \zeta m \left(\frac{\omega}{\omega_n}\right)^3 \omega^3}{\left(1 - \left(\frac{\omega}{\omega_n}\right)^2\right)^2 + \left(2 \zeta \frac{\omega}{\omega_n}\right)^2} Y_M^2 = \frac{\zeta m \left(\frac{\omega}{\omega_n}\right)^3 \omega^3}{\left(1 - \left(\frac{\omega}{\omega_n}\right)^2\right)^2 + \left(2 \zeta \frac{\omega}{\omega_n}\right)^2} Y_M^2 \quad (5.7.2)$$

con $Y_M = Y \sqrt{2}$.

Da un punto di vista teorico, ipotizzando l'escursione massima della base Y_M costante e facendo variare la sola frequenza a cui la vibrazione si presenta, è possibile tracciare il grafico di figura 5.8. Come mostrato in figura, per $\zeta = 0.1$ vi è un picco in corrispondenza della pulsazione naturale e, dopo una decrescita fino a circa due volte la pulsazione naturale, la curva ricomincia a crescere; per ζ maggiori, invece, l'andamento è crescente al crescere della frequenza.

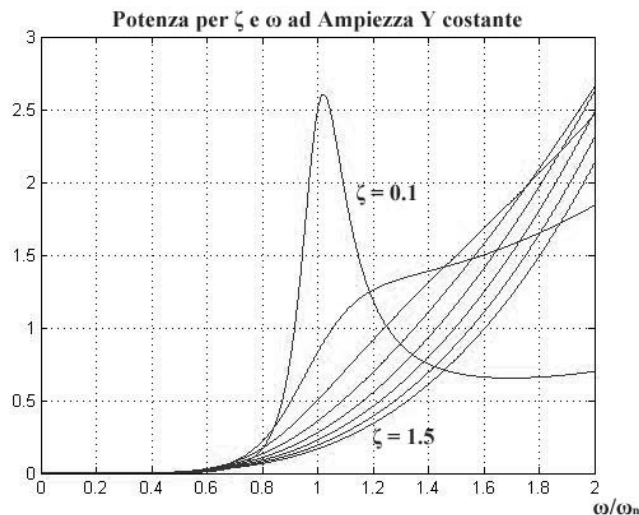


Figura 5.8: Potenza in funzione del rapporto di smorzamento e della frequenza ad ampiezza di escursione della base costante

Capitolo 5

Tuttavia, le vibrazioni che è possibile raccogliere in un ambiente sono per lo più di natura casuale e non presentano perciò quasi mai caratteristiche costanti⁴: in ambienti cittadini e/o domestici (automobili, forni a microonde, finestre su strade trafficate, etc.) si è sperimentalmente trovato che per frequenze al di sotto dei circa 500 Hz, l'ampiezza della vibrazione è circa inversamente proporzionale al quadrato della frequenza, ovvero

$$Y_M \omega^2 \simeq \text{cost.} \quad \text{che ha l'unità di misura di un'accelerazione [m/s}^2\text{]}$$

In questa ipotesi, è possibile tracciare l'andamento della potenza in funzione di ζ e della frequenza, come mostrato in figura 5.9.

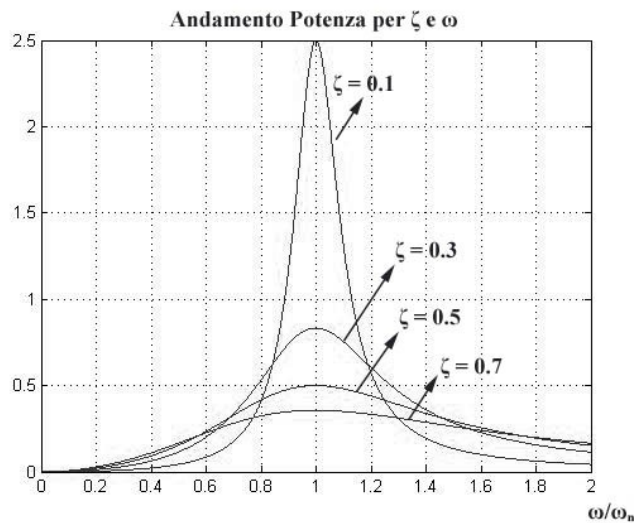


Figura 5.9: Potenza in Funzione del Rapporto di Smorzamento e della Pulsazione della Forzante

Come si può notare da questo grafico, in accordo con quanto detto a proposito degli andamenti di figura 5.7, al variare del rapporto di smorzamento ζ , la potenza presenta dei picchi in corrispondenza della pulsazione naturale, ovvero per $\omega = \omega_n$, con valori tanto maggiori quanto più basso è il rapporto di smorzamento. La potenza, inoltre, nell'ipotesi di $Y_M \omega^2$ costante, decresce a 0 all'aumentare della frequenza.

Nel caso ottimale in cui $\omega = \omega_n$, la formula 5.7.2 si semplifica nel seguente modo:

$$P_{\text{per } \omega = \omega_n} = \frac{m \omega_n^3}{4 \zeta} Y_M^2$$

Poiché l'*energy harvesting* è rivolto alla conversione in energia elettrica di energia meccanica, è utile separare i due contributi dello smorzamento

$$c = c_e + c_c = 2(\zeta_e + \zeta_m) m \omega_n$$

e ottenere la formula della sola potenza convertita in elettrica

$$P_{\text{elettrica per } \omega = \omega_n} = \frac{\zeta_e m \omega_n^3}{4(\zeta_e + \zeta_m)^2} Y_M^2$$

che presenta un massimo per $\zeta_e = \zeta_m$: una volta valutato il rapporto di smorzamento meccanico, sarà pertanto

4 A meno che non si tratti di motori o macchinari industriali che lavorano sempre nelle stesse condizioni.

opportuno configurare il carico elettrico in modo da ottenere un valore del rapporto di smorzamento elettrico il più possibile simile a quello meccanico.

5.8 Cantilever a Larga Banda e di Varie Geometrie

Come si è appena potuto constatare, a causa dell'andamento di tipo gaussiano delle curve di potenza, il range di frequenza sfruttabile da un sistema è molto ristretto ed è perciò di fondamentale importanza, ai fini dell'*energy harvesting* poter lavorare con un dispositivo, in questo caso un cantilever, sempre perfettamente o quasi tarato sulla frequenza dell'ambiente in cui è installato: questo obiettivo, data la natura casuale delle vibrazioni raccogliabili, non è sempre raggiungibile.

A questo scopo è nata l'idea di sistemi che possano modificare la propria configurazione in maniera attiva o passiva, in modo da potersi “risintonizzare” sulla frequenza più opportuna o dispositivi cosiddetti a larga banda.

Per variare la frequenza naturale di un dispositivo, è possibile agire sulla massa esterna applicata o sulla rigidità: per farlo si possono impiegare

- Attuatori attivi
- Attuatori passivi
- Sistemi a multi-massa

Gli **attuatori attivi** funzionano continuamente per fare in modo che la frequenza di eccitazione coincida con la frequenza propria del dispositivo e richiedono perciò costantemente alimentazione e quindi potenza.

Gli **attuatori passivi** portano il dispositivo alla nuova frequenza di risonanza e poi si spengono: da spenti non perturbano il sistema. Questi sistemi riescono a far variare la frequenza naturale del 50% e, rispetto agli attuatori attivi, sono meno energivori.

Anziché impiegare degli attuatori, che comunque richiedono una certa potenza per il proprio funzionamento, è possibile progettare dei dispositivi, detti **multi-massa**, intrinsecamente a banda più larga: una struttura possibile potrebbe essere quella di figura 5.10 (a), in cui si connettono più sotto-sistemi ciascuno dei quali è caratterizzato da una propria massa e rigidità. Questo tipo di sistemi, consente di sovrapporre le frequenze di risonanza dei singoli sotto-sistemi in modo tale che almeno uno di questi sia in risonanza sull'intera gamma desiderata. In figura 5.10 (b) vengono mostrate le risposte in frequenza di alcune delle possibili configurazioni.

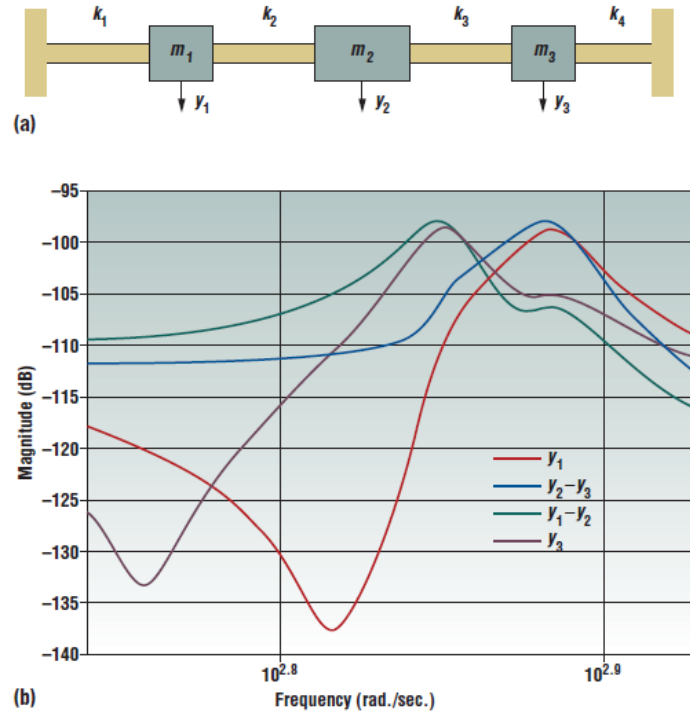


Figura 5.10: (a) sistema multi-massa risonante incastrato alle estremità (b) risposta in frequenza del sistema [34]

Come si può notare, i sistemi y_1-y_2 e y_2-y_3 hanno delle risposte migliori rispetto ai singoli sotto-sistemi y_1 e y_3 : una buona configurazione di sotto-sistemi può riuscire a triplicare la larghezza della banda del sistema iniziale.

Infine, per concludere il paragrafo, è utile sottolineare il motivo per il quale la configurazione della trave a sbalzo sia molto promettente: questo tipo di configurazione permette infatti, a fronte di basse frequenze di risonanza, delle deformazioni medie relativamente elevate.

Benché la struttura di trave a mensola di forma **rettangolare** sia la più diffusa, in particolare per la facilità nel realizzarla e per gli alti rendimenti, sono disponibili altre geometrie che sembrano avere maggiori efficienze come quella **trapezoidale**, che garantisce una deformazione⁵ più uniforme della deflessione, o quella **triangolare**, che garantisce maggiori deflessioni. In figura 5.11 un esempio delle tre geometrie.

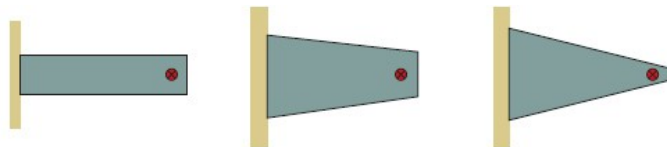


Figura 5.11: Geometrie di cantilever [34]

5 Per incrementare le deformazione è possibile usare linee di incastro curve di cui si accenna al paragrafo 8.2.

Capitolo 6

Realizzazione Sperimentale di Film in Nitruro di Alluminio

6.1 Nitruro di Alluminio

Il *nitruro di alluminio*, formula molecolare AlN , è un composto chimico binario prodotto dalla reazione dell'azoto con l'alluminio.



Figura 6.1: Polvere di Nitruro di Alluminio

- Massa molecolare: 40.988 g/mol
- Aspetto in polvere: grigio chiaro – bianco
- Rischio chimico: potenzialmente irritante per le vie respiratorie (H335), irritante per la cute (H315), gravemente irritante per gli occhi (H319)

Il nitruro di alluminio cristallizza principalmente in strutture cristalline di *wurtzite*¹: per distinguere la struttura wurtzite (quella interessante) dalle altre, si è soliti usare il prefisso *w-* davanti la formula del composto → w-AlN. Il nitruro di alluminio in struttura wurtzite è un *materiale piezoelettrico*.

La wurtzite è una struttura non-centrosimmetrica² appartenente al sistema cristallino esagonale ed identificata dal gruppo spaziale n° 186 (secondo la *classificazione dell'unione internazionale di cristallografia*) o equivalentemente $P6_3mc$ (secondo la *notazione di Hermann–Mauguin*).

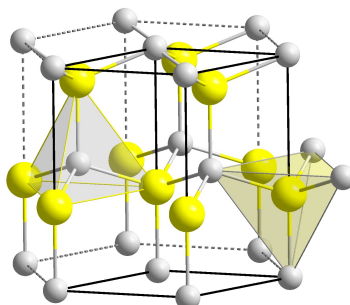


Figura 6.2: Struttura di wurtzite

1 Tale struttura prende il nome dall'omonimo minerale formato da solfuro di zinco e ferro ((Fe,Zn)S).
2 Spesso i materiali che cristallizzano in strutture di wurtzite presentano anche caratteristiche piezoelettriche.

Capitolo 6

Le costanti reticolari del nitruro di alluminio codice 01-070-0354 sono:

- $a = b = 3.1350 \text{ \AA}$
- $c = 4.9860 \text{ \AA}$

I legami tra azoto e alluminio sono per circa il 55% di tipo **covalente**, mentre per il restante 45% di tipo **ionico**. L'energia di coesione di entrambi i tipi di legami è molto elevata, per cui l'AlN presenta una **bassa volatilità** ed una **temperatura di fusione in genere molto elevata**.

- Densità: 3.21 g cm^{-3}
- Temperatura di ebollizione: $2790 \text{ }^\circ\text{C}$
- Temperatura di fusione: $2473 \text{ }^\circ\text{C}$
- Temperatura di auto-ignizione: non è infiammabile
- Stabilità alle alte temperature se in atmosfera inerte, mentre in aria si ha un'ossidazione superficiale a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ (sono state rilevate ossidazioni significative anche a temperatura ambiente) e un'ossidazione massiccia a $1370 \text{ }^\circ\text{C}$

Dal punto di vista delle proprietà meccaniche, il nitruro di alluminio è un **materiale estremamente duro**, con una durezza nella scala di Mohs pari 9, e rientra perciò nei **materiali ceramici**. Ad una elevata durezza è spesso associato un comportamento fragile: la forza necessaria a distorcere il reticolo è rilevante, ma non appena avviene una deformazione, il cristallo si spacca con facilità. Il modulo di Young a 300 K vale 308 GPa.

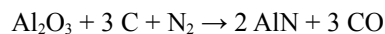
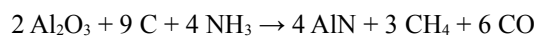
Da un punto di vista elettrico il nitruro di alluminio è il semiconduttore con il più alto valore di *energy gap* o *bandgap*, pari a 6.2 eV: la resistività σ a 300 K varia in un range di $10^{-11} \div 10^{-13} \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Da un punto di vista termico, invece, il nitruro di alluminio ha delle ottime proprietà, con una conducibilità termica di circa $180 \div 320 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

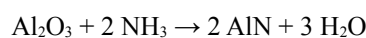
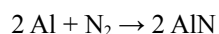
Essendo un buon isolante elettrico ed un ottimo conduttore di calore, l'AlN è oggetto di studi nel campo dell'elettronica su possibili applicazioni come substrato, come *chip carrier* o come dielettrico nei dispositivi di memoria ottici. Le stesse caratteristiche lo rendono, inoltre, un materiale estremamente promettente per applicazioni nell'**optoelettronica ultravioletta** e nella realizzazione di **buche quantiche** basate sui nitruri.

Attualmente l'alluminio nitrato è uno dei materiali più importanti per la fabbricazione di sensori ed attuatori, *surface acoustic wave devices* e MEMS (*Micro Electro Mechanical Systems*), come accennato al capitolo 1.

La sintesi del nitruro di alluminio può avvenire tramite reazione **carbatermica**, in cui l'ossido di alluminio reagisce con l'azoto o l'ammoniaca e il carbonio ad una temperatura superiore ai $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ secondo le seguenti due reazioni:



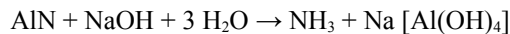
oppure per **nitrizzazione diretta**, in cui l'alluminio o l'ossido di alluminio reagiscono con l'azoto o l'ammoniaca nei seguenti modi:



In tutti i settori in cui trova applicazione, l'AlN si trova nella forma di film sottile prodotto mediante diverse tecniche, che sfruttano la nitrizzazione diretta, come:

- CVD (Chemical Vapour Deposition)
- PVD (Physical Vapour Deposition)
- MBE (Molecular Beam Epitaxy)
- Reactive sputtering

La polvere di alluminio nitrato manifesta alta idrolizzabilità. In acqua si osserva infatti la dissociazione in idrossido di alluminio e in ammoniaca. Benché le ceramiche sinterizzate non mostrino tendenza all'idrolisi, in idrossido di sodio sia la polvere di alluminio nitrato sia la ceramica sinterizzata di AlN si decompongono in ammoniaca e in idrossialuminato di sodio secondo la reazione:



Infine, per quanto concerne l'aspetto piezoelettrico, le costanti piezoelettriche d [C/N] valgono []:

$$\begin{aligned}d_{15} &= -4.07 \cdot 10^{-12} \\d_{31} &= -2.65 \cdot 10^{-12} \\d_{33} &= 5.33 \cdot 10^{-12}\end{aligned}$$

6.2 Il Sistema Magnetron Sputtering

Il sistema magnetron sputtering del laboratorio di materiali micro e nanostrutturati dell'Università di Padova è costituito da:

- Camera di Sputtering
- Catodi
- Sistema di Pompaggio
- Sistema di Raffreddamento
- Sistema di Alimentazione e Monitoraggio
- Sistema di Sicurezza

La **camera di sputtering** è realizzata in acciaio inossidabile e le sue dimensioni (interne) valgono:

- 457 mm di larghezza
- 457 mm di profondità
- 612 mm di altezza

L'accesso alla camera è garantito da una porta di dimensioni 527 x 680 mm dotata di un oblò per ispezionare la camera anche con la porta chiusa e di una guarnizione in **viton**³ lungo tutto il suo perimetro. Va sottolineato che la porta non è dotata di alcun sistema di chiusura, che viene garantita dalla differenza di pressione tra l'esterno, a pressione atmosferica, e l'interno della camera, in vuoto più o meno spinto. Questa caratteristica rappresenta un fattore di sicurezza intrinseco: per pressioni interne alla camera anche di pochissimo superiori alla pressione atmosferica, la porta si apre da sola, ristabilendo la pressione atmosferica.

Le elevate dimensioni della camera di sputtering rendono agevoli e rapide le operazioni di:

- Inserzione ed estrazione del/dei target e del substrato
- Manutenzione ordinaria → pulizia grossolana della camera, controllo stato guarnizioni, etc.
- Manutenzione straordinaria → smontaggio dei pannelli di acciaio per pulizia a fondo

3 Viton è un marchio registrato dell'azienda *DuPont* ed è formato da gomma sintetica e da elastomeri fluoropolimerici.

Capitolo 6

L'involucro esterno della camera è provvisto di numerose flange di accesso, come illustrato in figura 6.3, che possono essere utilizzate per l'inserimento di nuova strumentazione, come ad esempio delle sonde di temperatura.

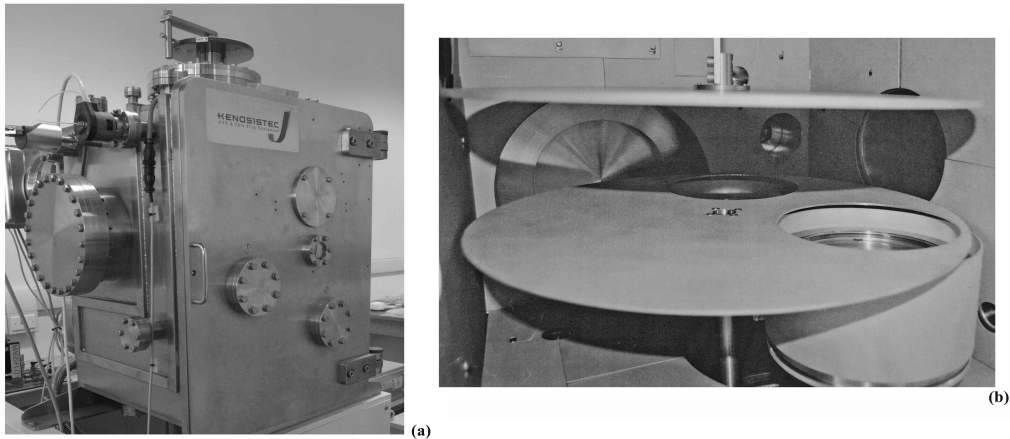


Figura 6.3: Camera di sputtering dall'esterno (a) e dall'interno (b)

All'interno della camera vi sono due dischi di diametro pari a 440 mm posizionati al di sopra dei catodi, come mostrato in figura 6.3 (b).

Il disco inferiore è lo **shutter**, che è dotato di due fori del diametro di 155 mm. Ruotando lo shutter tramite un meccanismo manovrabile dall'esterno, è possibile coprire uno solo, entrambi o nessuno dei due catodi, a seconda dell'utilizzo che si desidera fare: in particolare, scoprendo alternativamente i due catodi è possibile realizzare depositi multistrato.

Il disco superiore serve invece come **porta substrato** ed è sostenuto da un'asta regolabile in altezza, in modo da poter regolare la distanza tra substrato e target.

Sul fondo della camera di sputtering, al di sotto dello shutter, sono disposti eccentricamente a 105° l'uno dall'altro e a 130 mm dall'asse della camera, due **catodi planari** della *Angstrom Sciences*, come mostrato in figura 6.4.

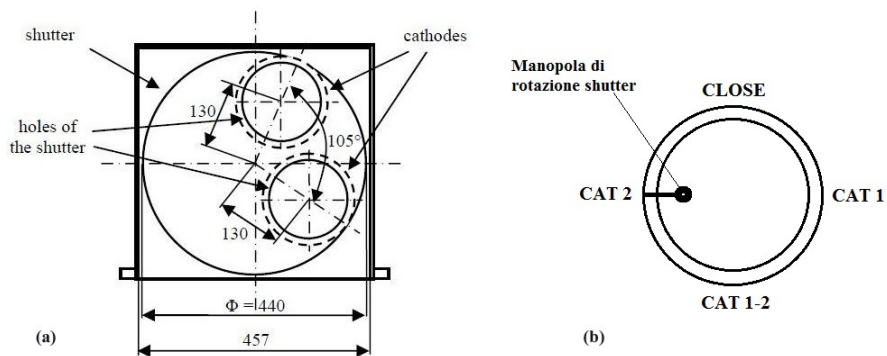


Figura 6.4: Catodi sotto lo shutter (a) e comando dello shutter esterno (b)

Ognuno dei due catodi può ospitare un target del diametro di 152,4 mm (ovvero 6 pollici) ed è provvisto di magneti permanenti in neodimio-ferro-boro. È presente un raffreddamento ad acqua. La configurazione magnetron adottata è quella sbilanciata del II tipo. Le caratteristiche dei due catodi sono elencate nella tabella 6.1.

Tabella 6.1: Parametri tecnici dei catodi

Modello	Angstrom Sciences ONYX-6
Potenza Massima in Sputtering DC	3 kW
Potenza Massima in Sputtering RF	1 kW
Forma del Target	Circolare e Planare
Diametro del Target	6" – 152,4 mm
Magneti Permanenti	NdFeB

Il **sistema di pompaggio** che permette la realizzazione del vuoto nella camera è costituito da:

- Pompa volumetrica rotativa
- Pompa turbomolecolare

La **pompa rotativa** consente di ottenere una condizione di vuoto preliminare di circa 10^{-6} bar = 0.1 Pa. La **pompa turbomolecolare** permette invece il raggiungimento di pressione dell'ordine di 10^{-10} bar: in queste condizioni, la forza esercitata dall'aria a pressione atmosferica sulla porta della camera equivale a circa due tonnellate e mezzo.

Tabella 6.2: Caratteristiche tecniche pompa rotativa

Modello	LEYBOLD TRIVAC D 16 B
Velocità di Pompaggio	16.5 m ³ /h
Motore Trifase	KONCAR MES 5AZ 80B-4
Potenza del Motore Trifase	750 W
Velocità Nominale	1500 giri/min

Tabella 6.3: Caratteristiche tecniche pompa turbomolecolare

Modello	PFEIFFER TMU 261 P
Flangia di Ingresso	DN 100 CF-F
Flangia di Uscita	DN 25 ISO-KF / G 1/4"
Velocità di Pompaggio per Ar	200 l/s
Velocità di Rotazione	60000 giri / min = 1000 Hz
Raffreddamento	Acqua, Aria

Durante il funzionamento dell'impianto, a partire dalla creazione del vuoto alla deposizione, è indispensabile un **sistema di raffreddamento** per i magneti permanenti e per la pompa turbomolecolare. Il sistema è ad acqua demineralizzata e il circuito è chiuso, al fine di evitare eccessivi consumi di liquido refrigerante. Poiché il sistema di raffreddamento è installato al chiuso, al fine di evitare l'innalzamento di temperatura dell'ambiente del laboratorio, si rende necessario l'utilizzo contemporaneo di un condizionatore d'aria.

Tabella 6.4: Caratteristiche tecniche del sistema di raffreddamento

Modello	EUROCOLD ACW-LP 12
Portata	8 – 30 l/min
Potenza	1500 W
Refrigerante	Acqua

Capitolo 6

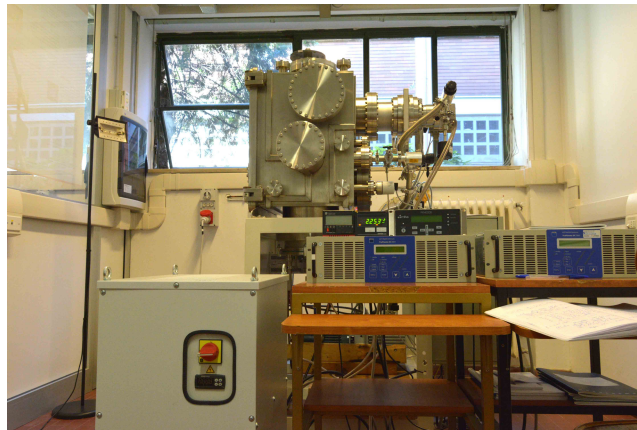


Figura 6.5: Vista complessiva del sistema

Per ionizzare il gas di processo è necessario applicare tensione agli elettrodi. Il **sistema di alimentazione** della TRUMPF HUTTINGER presenta le seguenti caratteristiche:

Tabella 6.5: Caratteristiche tecniche alimentatore

Modello	TruPlasma DC 4001
Tensione di Ingresso	3x400 V AC \pm 10%
Corrente di Ingresso	3x2 A
Frequenza	50 – 60 Hz
Potenza Massima in Uscita	1000 W
Raffreddamento	Aria
Frequenza per Alim. Pulsata	2 – 100 kHz

La **pressione in camera** viene monitorata da due misuratori, entrambi della *Oerlikon – leybold vacuum*: il primo, di tipo **capacitivo**, per misure durante lo sputtering, mentre il secondo per misure di alto vuoto.

Il **flusso del gas di processo**, che determina la pressione nella camera durante il funzionamento, viene regolato tramite due **elettro-valvole** comandate della MKS.

Il **sistema di sicurezza** serve per evitare manovre errate da parte dell'operatore, che potrebbero danneggiare una o più parti del sistema. In particolare:

- L'accensione della turbo è consentita **solo se** la pressione in camera è sufficientemente bassa e il sistema di raffreddamento è attivo
- L'alimentazione catodica è consentita **solo se** la porta della camera è chiusa e il sistema di raffreddamento è attivo
- Interruttore di emergenza → per **disalimentare** in qualsiasi momento il sistema

Si procede alla descrizione generale delle fasi di realizzazione del deposito.

6.3 Preparazione del Substrato

Dopo la realizzazione di un film, le sbarrette di sostegno del substrato sono anch'esse ricoperte del materiale formante il deposito: dopo aver estratto dalla camera e catalogato il campione realizzato, si procede pertanto con la pulizia delle sbarrette secondo i seguenti passaggi:

- Rimozione del deposito con carta vetrata commerciale a grana grossa
- Sgrassaggio con acetone commerciale

- Sgrassaggio con alcol etilico

Le sbarrette di sostegno che vengono impiegate sono di alluminio, come il target. Sono stati impiegati due tipi di sbarrette:

- Spessore 0.7 mm e dimensioni 20 x 110 mm
- Spessore 2 mm e dimensioni 30 x 118 mm

Dopo aver pulito le sbarrette di sostegno, si procede con la pulizia del substrato in vetro, delle dimensioni di 26 x 76 mm, con il solo alcol etilico, in quanto l'acetone risulta corrosivo con i materiali vetrosi.

Conclusa la fase di pulizia, si procede con il fissaggio del substrato alle sbarrette di alluminio tramite nastro adesivo in kapton, materiale caratterizzato da un'elevata stabilità termica alle elevate temperature: l'operazione di fissaggio va fatta cercando di garantire al substrato la posizione più centrale possibile.

Il sistema substrato-sbarrette può pertanto venire inserito in camera di sputtering, dove viene appoggiato a dei sostegni, sempre cercando la posizione più centrale per il vetrino.

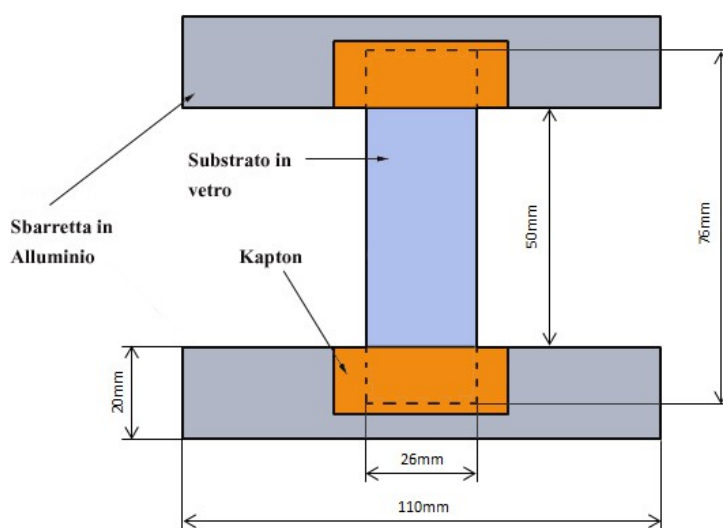


Figura 6.6: Esempio di configurazione con sbarrette da 0.7 mm

6.4 Realizzazione del Vuoto

Dopo aver inserito il vetrino, si procede con la chiusura della porta della camera e si accende la pompa rotativa.

Dopo pochi minuti, la pressione è sufficientemente bassa per poter accendere la turbo. La linea che collega direttamente la rotativa alla camera viene chiusa ed è perciò la turbo ad aspirare direttamente dalla camera e ad inviare l'aria alla rotativa: le due pompe funzionano perciò in serie, con la turbo a monte della rotativa.

Benché il raggiungimento di pressioni dell'ordine di 10^{-6} bar sia relativamente veloce, per il raggiungimento del vuoto spinto, dell'ordine di 10^{-10} bar, è necessario un tempo molto più lungo: la durata del pompaggio dipende dal tempo che la camera rimane in aria.

Le pareti della camera, infatti, si comportano come delle *spugne* che assorbono le molecole dei gas presenti nell'aria, come ossigeno, azoto, etc: più tempo la camera resta a pressione atmosferica più le molecole assorbite aumentano.

Capitolo 6

Durante la creazione del vuoto spinto, invece, si ha il processo inverso, detto *degasaggio delle pareti*, nel quale queste molecole vengono spinte all'esterno delle pareti, andando ad incrementare la pressione interna della camera.

6.5 Pre-sputtering

Dopo il raggiungimento del vuoto spinto, si effettua il pre-sputtering. Come accennato al capitolo 3, il pre-sputtering è un processo di sputtering vero e serve per evitare contaminazioni del film che si sta realizzando: la superficie del target può infatti presentare, ad esempio, uno strato di ossido.

Il pre-sputtering si effettua impostando lo shutter su *close*, in modo che nessun adatomio possa raggiungere il substrato, e un flusso costante del gas di processo inerte (Ar). Per i depositi descritti in questo lavoro, i parametri del pre-sputtering impostati sono:

- DC pulsato a 50 kHz e 2 μ s
- Potenza Massima = 200 W
- Tensione Massima = 800 V
- Corrente Massima = 1500 mA
- Flusso di solo Argon SP1 = 24 sccm (cm^3 standard al minuto o in inglese *standard cubic centimeters per minute*)
- Durata di pre-sputtering = 10 minuti

6.6 Sputtering

I depositi che sono stati realizzati durante il lavoro di questa tesi sono 3 depositi di nitruro di alluminio, che verranno trattati dettagliatamente nei successivi sotto-paragrafi.

Ai fini della ripetibilità del processo e di un suo eventuale controllo, è importante monitorare i parametri durante tutto il processo: in particolare, potenza, tensione e corrente verranno misurati direttamente dall'alimentatore, mentre la pressione dal misuratore di pressione di tipo capacitivo.

6.6.1 Realizzazione dei Tre depositi in Nitruro di Alluminio

I tre depositi in AlN, sono stati realizzati variando le percentuali della miscela di argon e azoto, i rispettivi flussi in camera, e perciò la pressione di processo, e le dimensioni delle sbarrette.

Sbarrette Spesse 0.7 mm – 100% N₂ – 24 sccm N₂

- DC Pulsato a 50 kHz e 2 μ s
- Potenza Massima = 600 W
- Tensione Massima = 800 V
- Corrente Massima = 2250 mA
- Flusso di solo Azoto SP2 = 24 sccm
- Target #di Alluminio puro al 99.99%
- Durata di Sputtering: 15 minuti
- Distanza target – substrato = circa 64 mm
- Pressione prima dell'avvio del processo = $3 * 10^{-5}$ mbar (errore di misura all'inizio)
- Pressione dopo la fine del processo = $5 * 10^{-5}$ mbar (errore di misura alla fine)

Realizzazione Sperimentale di Film in Nitruro di Alluminio

Tabella 6.6: Deposito di Nitruro di Alluminio 0.7 mm - 100% N₂ - 24 sccm

Tempo Trascorso	Potenza [W]	Tensione [V]	Corrente [mA]	Pressione [mbar]
15"	600	309	1927	$2.62 \cdot 10^{-3}$
1'	600	322	1858	$2.66 \cdot 10^{-3}$
2'	600	328	1825	$2.66 \cdot 10^{-3}$
4'	600	333	1797	$2.70 \cdot 10^{-3}$
6'	600	336	1784	$2.70 \cdot 10^{-3}$
10'	600	333	1795	$2.74 \cdot 10^{-3}$
13'	600	335	1790	$2.66 \cdot 10^{-3}$

correggendo i primi due valori di pressione

$$p_{15''} = 2.62 \cdot 10^{-3} - 3 \cdot 10^{-5} = 2.59 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$$

$$p_{1'} = 2.66 \cdot 10^{-3} - 3 \cdot 10^{-5} = 2.63 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$$

e gli ultimi due

$$p_{10'} = 2.74 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-5} = 2.69 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$$

$$p_{13'} = 2.66 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-5} = 2.61 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$$

si ottiene che la pressione risulta essere circa costante dall'inizio del processo alla fine.

Sbarrette Spesse 2 mm – 50% Ar e 50% N₂ – 6 sccm Ar e 6 sccm N₂

- DC Pulsato a 50 kHz e 2 μs
- Potenza Massima = 600 W
- Tensione Massima = 800 V
- Corrente Massima = 2250 mA
- Flusso di Argon SP1 = 6 sccm → Ar 50%
- Flusso di Azoto SP2 = 6 sccm → N₂ 50%
- Target di Alluminio puro al 99.99%
- Durata di Sputtering: 15 minuti
- Distanza target – substrato = circa 64 mm
- Pressione prima dell'avvio del processo = $6 \cdot 10^{-5}$ mbar (errore di misura all'inizio)
- Pressione dopo la fine del processo = $8 \cdot 10^{-5}$ mbar (errore di misura alla fine)

Tabella 6.7 Deposito di Nitruro di Alluminio 2 mm - 50% Ar 6 sccm - 50% N₂ 6 sccm

Tempo Trascorso	Potenza [W]	Tensione [V]	Corrente [mA]	Pressione [mbar]
15"	600	301	1997	$1.28 \cdot 10^{-3}$
1'	600	305	1961	$1.28 \cdot 10^{-3}$
2'	600	310	1933	$1.28 \cdot 10^{-3}$
4'	600	314	1906	$1.28 \cdot 10^{-3}$
6'	600	315	1900	$1.32 \cdot 10^{-3}$
8'	600	315	1899	$1.32 \cdot 10^{-3}$
12'	600	314	1910	$1.32 \cdot 10^{-3}$
14'	600	313	1916	$1.34 \cdot 10^{-3}$

Capitolo 6

correggendo i primi due valori di pressione

$$p_{15'} = 1.28 \cdot 10^{-3} - 6 \cdot 10^{-5} = 1.22 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$$

$$p_{1'} = 1.28 \cdot 10^{-3} - 6 \cdot 10^{-5} = 1.22 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$$

e gli ultimi due

$$p_{12'} = 1.32 \cdot 10^{-3} - 8 \cdot 10^{-5} = 1.24 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$$

$$p_{14'} = 1.34 \cdot 10^{-3} - 8 \cdot 10^{-5} = 1.26 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$$

si ottiene che la pressione risulta essere circa costante dall'inizio del processo alla fine.

Sbarrette Spesse 2 mm – 100% N₂ – 12 sccm

- DC Pulsato a 50 kHz e 2 μs
- Potenza Massima = 600 W
- Tensione Massima = 800 V
- Corrente Massima = 2250 mA
- Flusso di solo Azoto SP2 = 12 sccm
- Target di Alluminio puro al 99.99%
- Durata di Sputtering: 15 minuti
- Distanza target – substrato = circa 64 mm
- Pressione prima dell'avvio del processo = $7 \cdot 10^{-5}$ mbar (errore di misura all'inizio)
- Pressione dopo la fine del processo = $1.2 \cdot 10^{-4}$ mbar (errore di misura alla fine)

Tabella 6.8 Deposito di nitruro di alluminio 2 mm - 100% N₂ - 12 sccm

Tempo Trascorso	Potenza [W]	Tensione [V]	Corrente [mA]	Pressione [mbar]
15"	600	330	1809	$1.24 \cdot 10^{-3}$
1'	600	345	1735	$1.28 \cdot 10^{-3}$
3'	600	351	1708	$1.28 \cdot 10^{-3}$
5'	600	350	1709	$1.28 \cdot 10^{-3}$
11'	600	355	1691	$1.32 \cdot 10^{-3}$
13'	600	356	1683	$1.32 \cdot 10^{-3}$

correggendo i primi due valori di pressione

$$p_{15'} = 1.24 \cdot 10^{-3} - 7 \cdot 10^{-5} = 1.17 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$$

$$p_{1'} = 1.28 \cdot 10^{-3} - 7 \cdot 10^{-5} = 1.21 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$$

e gli ultimi due

$$p_{11'} = 1.32 \cdot 10^{-3} - 1.2 \cdot 10^{-4} = 1.22 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$$

$$p_{13'} = 1.32 \cdot 10^{-3} - 1.2 \cdot 10^{-4} = 1.22 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$$

si ottiene che la pressione risulta essere circa costante dall'inizio del processo alla fine.

In figura 6.7 viene mostrato il caratteristico *bagliore* della scarica.

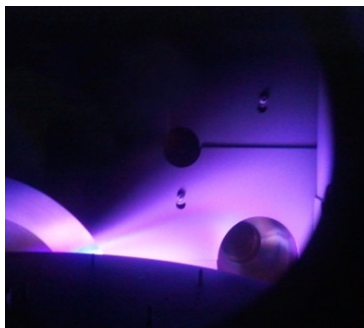


Figura 6.7: Scarica a bagliore in puro azoto

6.7 Raffreddamento e Messa in Aria della Camera

Dopo lo sputtering si spegne la pompa turbomolecolare: infatti, i bassissimi coefficienti di attrito tra il rotore e i suoi cuscinetti e la sua elevata velocità di rotazione nominale di 1000 giri al secondo, fa sì che il suo spegnimento non sia istantaneo. Mantenendo il *cooler* e la rotativa accesi, si attende un po' meno di un'ora fino a che il rotore è fermo.

Durante lo spegnimento della turbo, i gas presenti in camera continuano ad essere spinti, dalla turbo stessa, verso la rotativa e quindi verso l'esterno. Prima di poter estrarre il deposito sarà pertanto necessario riportare la camera a pressione atmosferica.

6.8 Depositi in Nitruro di Alluminio

- *Sbarrette Spesse 0.7 mm – 100% N₂ – 24 sccm* → identificazione mediante l'apposizione di 2 bollini di kapton sul retro del deposito, tutti dalla stessa parte

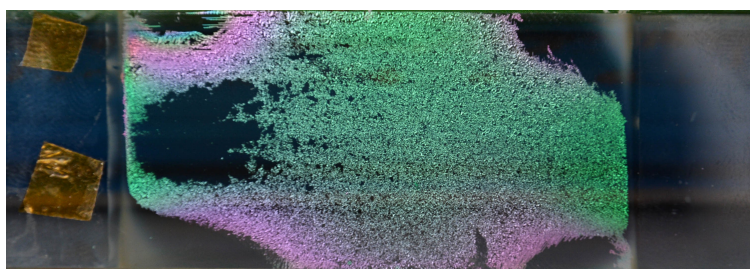


Figura 6.8: Deposito di nitruro di alluminio (2 Bollini)

Come si può notare, il deposito presenta una zona trasparente e ben coesa sulla sinistra circondata da una *rugosa* (gli *arricciamenti* di materiale sono visibili anche a occhio nudo) caratterizzata da una forte **brillantezza** e **policromia**. Da un punto di vista strutturale, questo effetto ottico indica un mancato allineamento dei piani cristallografici causati da una scarsa continuità dei legami interatomici: si può ipotizzare una forte presenza di difetti di punto come *vacanze* o *lacune*. Il risultato finale è una scarsissima adesione del materiale al substrato.

Man mano che il deposito viene lasciato in aria, il materiale poco stabile tende ad esfoliarsi a causa dell'ossigeno, gas molto reattivo: questo, penetrando nelle vacanze reticolari, si lega con le particelle e ne modifica completamente la struttura cristallina con il risultato così di rovinare anche quella parte di deposito che, appena estratto, sembrava ben coeso ed aderente al substrato.

Capitolo 6

Le particelle di materiale, sono facilmente asportabili strisciando semplicemente il dito contro il vetro.

- Sbarrette Spesse 2 mm – 100% N_2 – 12 sccm → identificazione mediante l'apposizione di 4 bollini di kapton sul retro del deposito, tutti dalla stessa parte.

Come nel deposito precedente, anche in questo caso il deposito presenta una zona di poca adesione al substrato. Si evidenzia che questo deposito e il precedente sono stati fatti con la sola presenza di gas azoto, non miscelato non miscelato all'argon.

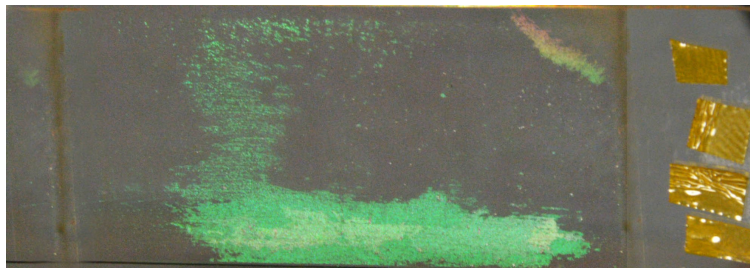


Figura 6.9: Deposito di nitruro di alluminio (4 Bollini) appena estratto dalla camera di sputtering

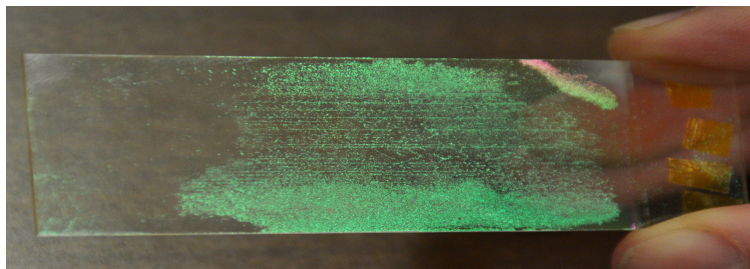


Figura 6.10: Deposito di nitruro di alluminio (4 bollini) dopo 24 ore dall'estrazione dalla camera di sputtering

- Sbarrette Spesse 2 mm – 50% Ar e 50% N_2 – 6 sccm Ar e 6 sccm N_2 → identificazione mediante apposizione di 4 bollini e 1 striscia di kapton sul retro del deposito, bollini da una parte e striscia dall'altra.

Il deposito ottenuto con gas di scarica 50% di argon e 50% di azoto, è stabile e quasi trasparente: in particolare, ha dimostrato una buona adesione.

Capitolo 7

Caratterizzazione Sperimentale di Film in Nitruro di Alluminio

7.1 Misure con Profilometro KLA-Tencor Alpha-Step IQ

La misura di spessore dei film realizzati è stata effettuata presso l'Istituto per l'Energetica e le Interfasi IENI del Consiglio Nazionale delle Ricerche CNR nella sede di Padova.

Il profilometro utilizzato è un profilometro di tipo meccanico, le cui caratteristiche sono:

Tabella 7.1: Caratteristiche tecniche profilometro impiegato al CNR

Modello	KLA-Tencor Alpha-Step IQ
Raggio dello Stilo	5 μm
Angolo di Conicità	60°
Forza Esercitata dallo Stilo	1 ÷ 40 mg
Lunghezza del Profilo Misurabile	10 mm verso sx e 2 mm verso dx
Velocità di Scansione	2 $\mu\text{m/s}$ ÷ 200 $\mu\text{m/s}$
Frequenza di Campionamento	50, 100, 200, 500, 1000 Hz
Spessore Minimo Misurabile	100 Å
Spessore massimo Misurabile	2 mm in discesa e 0.4 mm in salita
Risoluzione Verticale	1.19 pm ÷ 23.8 pm
Risoluzione Orizzontale	0.01 μm ÷ 2 μm

Tale strumento permette di effettuare misurazioni di spessore di film e analisi morfologiche delle superfici. Le principali impostazioni sono:

- Lunghezza di scansione
- Numero delle scansioni consecutive
- Frequenza di campionamento
- Velocità di scorrimento dello stilo
- Sensibilità (*sensor range*)
- Direzione della misura

Per poter impostare questi parametri, il profilometro è collegato ad un computer, con relativa interfaccia grafica.

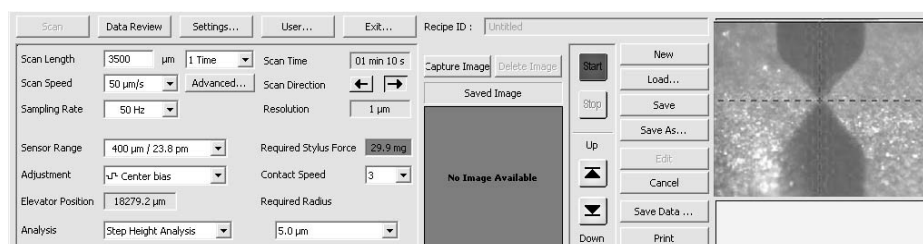


Figura 7.1: Interfaccia grafica del software di gestione del profilometro al computer

Capitolo 7

Per effettuare la misura, il campione viene collocato sopra un piatto mobile, facendo in modo che l'inizio del deposito sia circa in corrispondenza dello stilo: è possibile controllare la posizione dello stilo con delle apposite manopole poste a lato del profilometro e guardando le immagini fornite dalla microcamera del profilometro, mostrate in alto a destra del pannello di interfaccia.

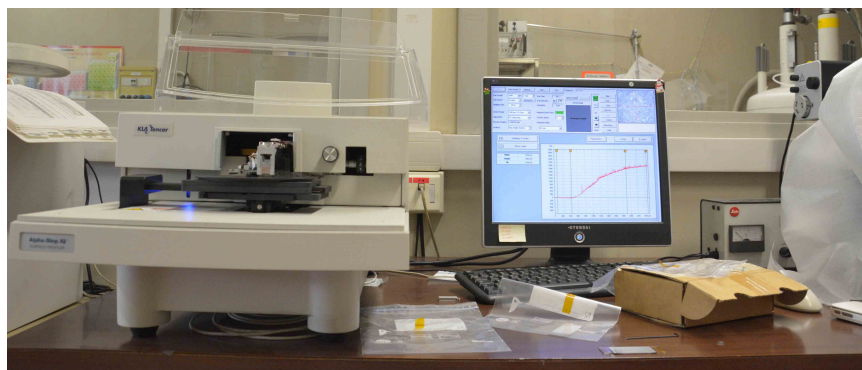


Figura 7.2: Vista frontale della strumentazione

Per caratterizzare un campione si effettuano solitamente 6 o 7 misure, sia sui bordi del campione, per cercare il gradino vetro-deposito, sia in zone più centrali, per verificare che il deposito sia uniforme da bordi verso il centro. Per poter misurare lo spessore lontano dai bordi del deposito¹ è necessario asportare del materiale tramite scalfitura, o in inglese *scratch*, al fine di portare a vista il vetro²: se con i depositi metallici è sufficiente grattare con la punta di un cacciavite o di una forbice, per i depositi ceramici (ben realizzati) quale è il nitruro di alluminio, lo *scratch*, a causa dell'elevata durezza, è molto più difficile.

La bassa adesione al substrato di due dei tre depositi realizzati di nitruro di alluminio non renderà possibile una misura di spessore in più punti, con cui si rischierebbe l'inquinamento dello stilo dello strumento: come indicato precedentemente, le particelle di materiale sono asportabili anche solo facendo strisciare il dito contro il campione.

- Deposito di Nitruro di Alluminio 2 Bollini

Di questo deposito è stata possibile solamente una misura, nella zona meno danneggiata vicino al bordo e nel punto meno "biancastro".

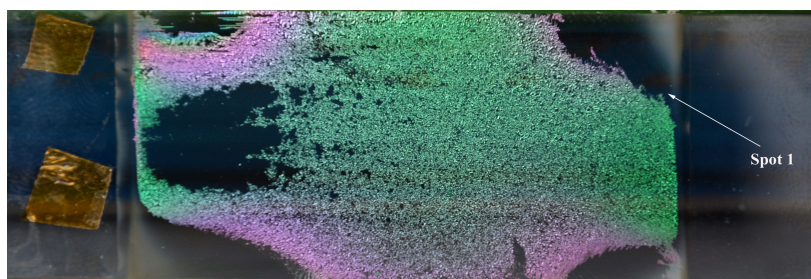


Figura 7.3: Spot nitruro di alluminio 2 bollini

1 Non necessariamente proprio al centro.
2 Data l'elevata durezza del vetro, lo *scratch* non ne rovina la superficie.

Spot 1

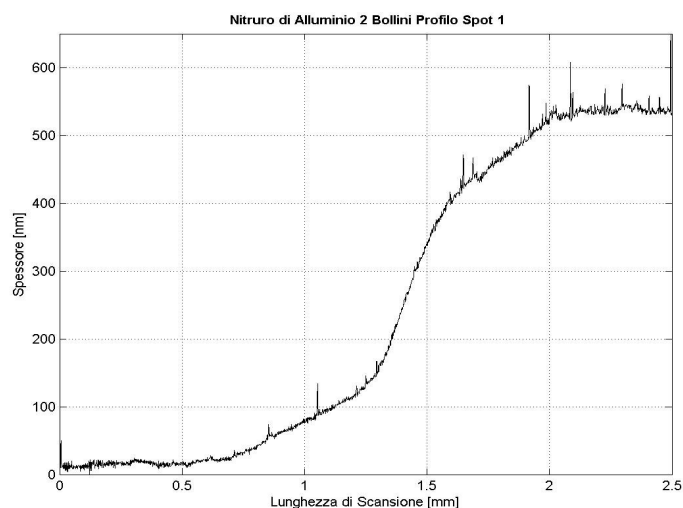


Figura 7.4: Profilo deposito nitruro di alluminio 2 bollini 1° spot

Spessore → 522 nm

Growth rate per deposito di 15' → 34.8 nm/min

● Deposito di Nitruro di Alluminio 4 Bollini e 1 Striscia

Il deposito è ben coeso e quasi trasparente, con delle zone biancastre in corrispondenza degli spigoli, come quelle che sono possibili notare in figura 7.3.

Data la bontà del deposito è stato possibile effettuare le classiche sei misure in corrispondenza dei bordi destri e sinistri, secondo il modello presentato in figura 7.5.



Figura 7.5: Deposito nitruro di alluminio 4 bollini 1 striscia

Spot 1

- Lunghezza scansione: 2500 μm
- Velocità di scansione: 50 $\mu\text{m}/\text{sec}$
- Frequenza di campionamento: 50 Hz
- Sensor range: 400 μm / 23.8 pm
- Direzione di scansione: Destra
- Forza esercitata dallo stilo: 29.7 mg

Capitolo 7

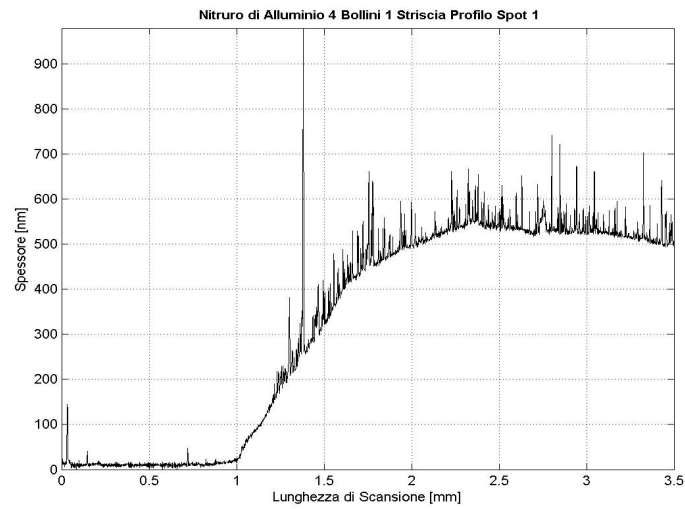


Figura 7.6: Profilo deposito nitrato di alluminio 4 bollini 1 striscia 1° spot

Spessore → 529 nm

Spot 2

Stessi parametri dello spot precedente.

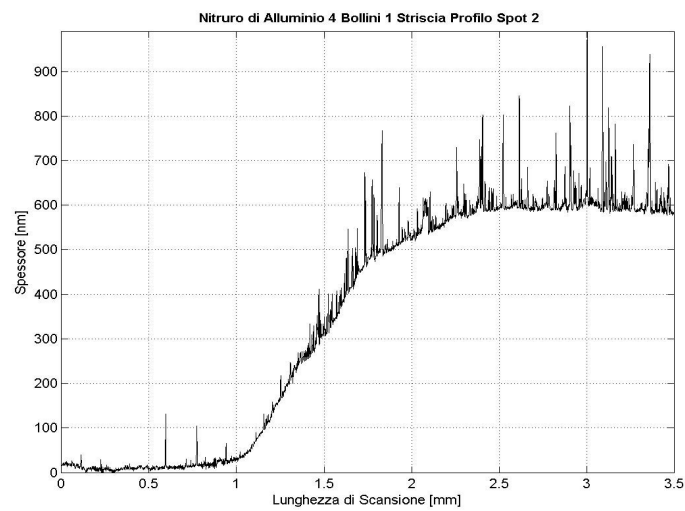


Figura 7.7: Profilo deposito nitrato di alluminio 4 bollini 1 striscia 2° spot

Spessore → 595 nm

Spot 3

Stessi parametri dello spot precedente.

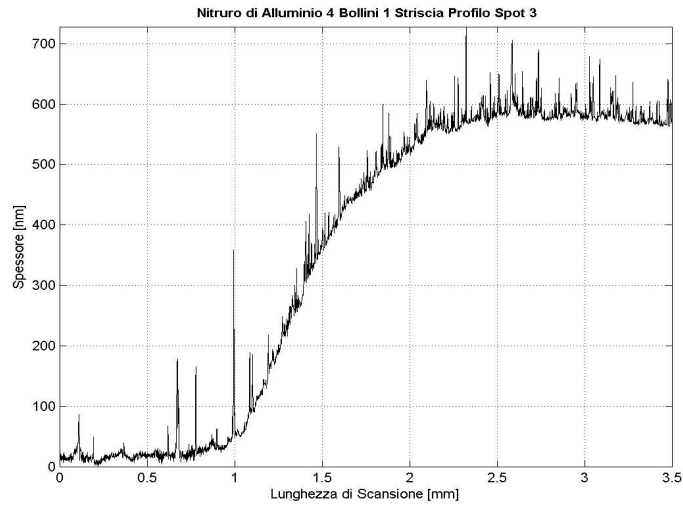


Figura 7.8: Profilo deposito nitruro di alluminio 4 bollini 1 striscia 3° spot

Spessore → 570 nm

Spot 4

Stessi parametri dello spot precedente.

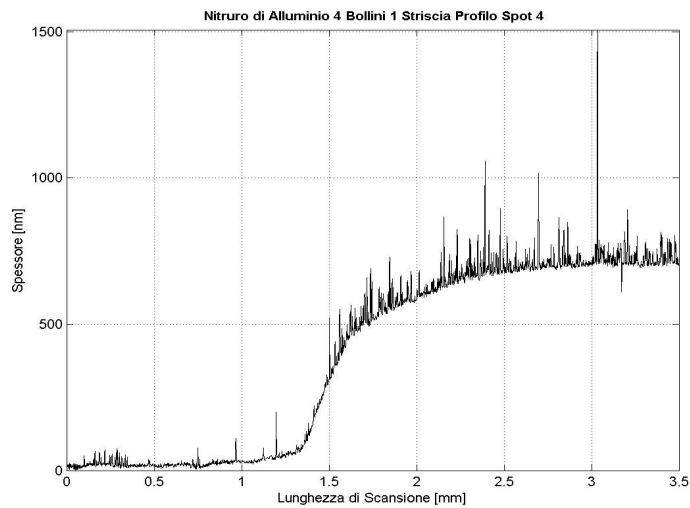


Figura 7.9: Profilo deposito nitruro di alluminio 4 bollini 1 striscia 4° spot

Spessore → 708 nm

Capitolo 7

Spot 5

Stessi parametri dello spot precedente.

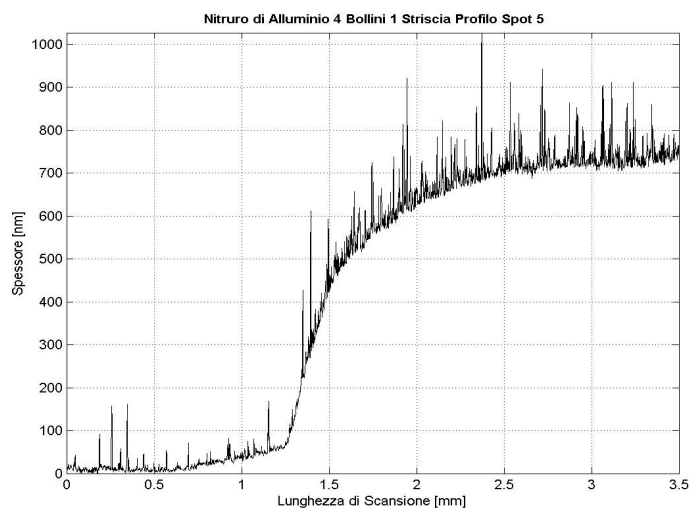


Figura 7.10: Profilo deposito nitruro di alluminio 4 bollini 1 striscia 5° spot

Spessore → 725 nm

Spot 6

Stessi parametri dello spot precedente.

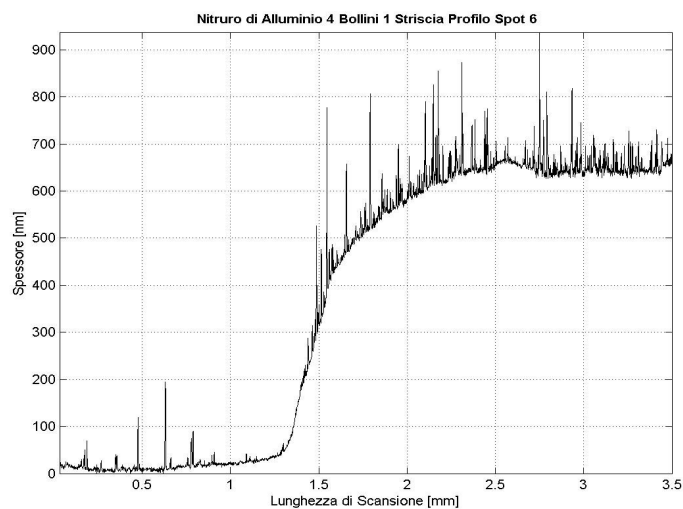


Figura 7.11: Profilo deposito nitruro di alluminio 4 bollini 1 striscia 6° spot

Spessore → 636 nm

Caratterizzazione Sperimentale di Film in Nitruro di Alluminio

Per quanto riguarda il growth rate

Tabella 7.2: Spessori del deposito di alluminio 4 bollini 1 striscia

Spot 1	529	nm
Spot 2	595	nm
Spot 3	570	nm
Media Sinistra	565	nm
Spot 4	708	nm
Spot 5	725	nm
Spot 6	636	nm
Media Destra	690	nm
Media Campione	627	nm
Durata Deposito	15	min
Growth Rate	41,8	nm/min

● Deposito di Nitruro di Alluminio 4 Bollini

Se nel profilo appena estratto dalla camera di sputtering si poteva pensare di effettuare una serie di misure *quasi* completa, dopo 24 ore non era più possibile.

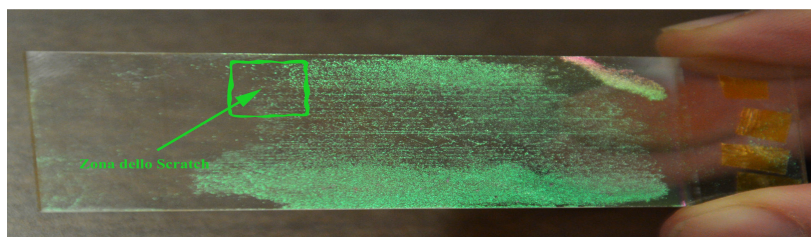


Figura 7.12: Deposito nitruro di alluminio 4 bollini dopo 24 ore dall'estrazione dalla camera di sputtering

Per poter valutare lo spessore si è deciso di effettuare uno scratch con un semplice cappuccio di penna nella zona rovinata in alto a sinistra del campione, alla cui sinistra c'è una zona ben coesa.

- Lunghezza scansione: 3500 μm
- Velocità di scansione: 50 $\mu\text{m}/\text{sec}$
- Frequenza di campionamento: 50 Hz
- Sensor range: 400 μm / 23.8 pm
- Direzione di scansione: Destra
- Forza esercitata dallo stilo: 29.7 mg

Scratch

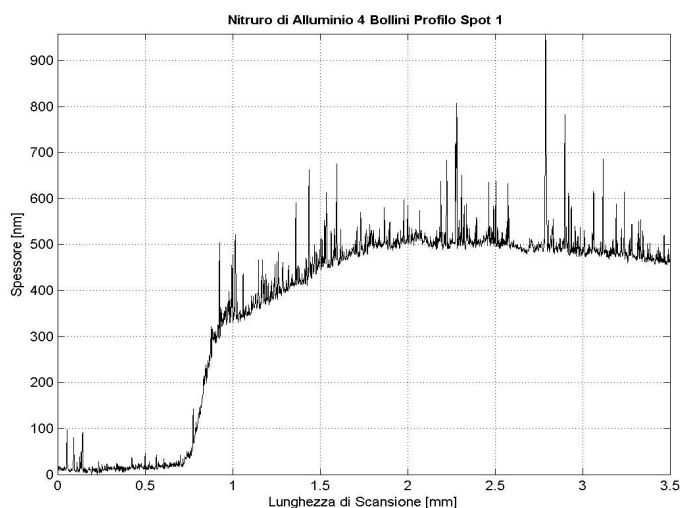


Figura 7.13: Profilo deposito nitruro di alluminio 4 bollini bcratch

Spessore → 493 nm

Growth rate per deposito di 15' → 32.9 nm/min

I valori sono simili a quelli trovati nel deposito di AlN 2 bollini, anch'esso realizzato con solo azoto senza argon: il campione con 4 bollini è stato però realizzato ad una pressione di 0.13 Pa inferiore a quella del campione con 2 bollini di 0.27 Pa.

Entrambi questi due campioni hanno tassi di crescita un po' inferiori a quello del nitruro di alluminio con 4 bollini e 1 striscia, realizzato con il 50% di argon e 50% di azoto alla pressione di 0.13 Pa.

7.2 Misure con Diffrattometro Philips PW 3710

L'analisi tramite diffrazione è stata sempre effettuata presso l'Istituto per l'Energetica e le Interfasi IENI del Consiglio Nazionale delle Ricerche CNR nella sede di Padova.

Le caratteristiche del diffrattometro utilizzato sono:

Tabella 7.3: Caratteristiche tecniche diffrattometro impiegato al CNR

Modello	Philips PW 3710
Geometria	Bragg-Brentano θ - 2θ verticale
Monocromatore	Grafite
Sorgente	Cu con λ di $K\alpha$ pari a 1.54056 Å – 40 kV – 30 mA
Step di Analisi	0.02° (2θ), 1 secondo per step
Rilevatore	Contatore proporzionale allo Xenon
Angoli Analizzati	30° - 110°

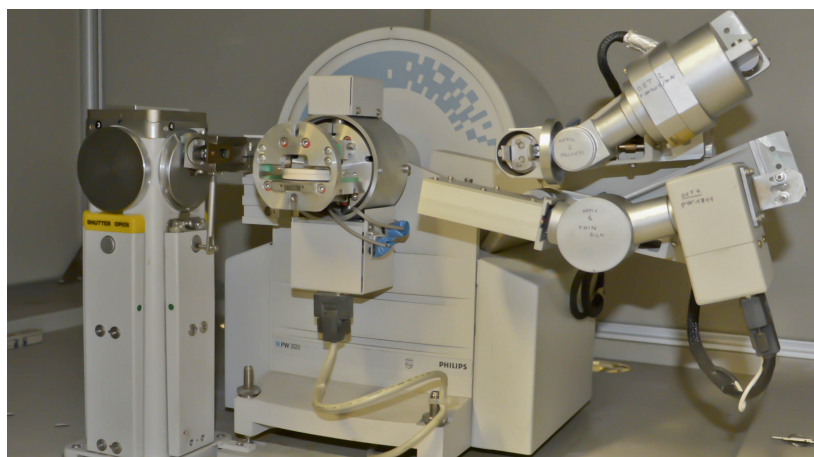
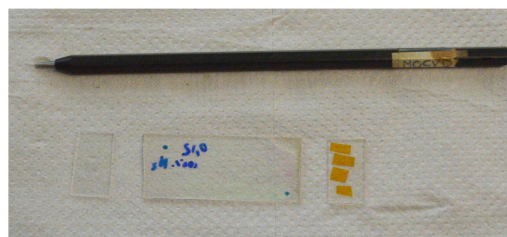
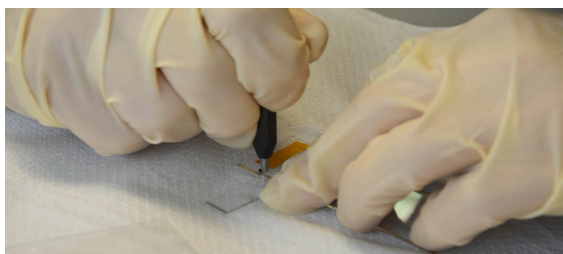


Figura 7.14: Diffratometro Philips PW 3710

Questo strumento viene controllato dal software *X'Pert Highscore* con il quale viene eseguito il cosiddetto *fitting*, che permette di ottenere dei dati più raffinati rispetto a quelli ricavabili direttamente dall'analisi: questa operazione viene effettuata dal programma adattando i dati ricavati da una **funzione di Voigt**, che è il prodotto di convoluzione tra una gaussiana ed una lorentziana, accettando uno scarto massimo pari al 10%.

Per poter inserire il campione nel diffrattometro è necessario ridimensionarlo: tramite una punta di diamante vengono infatti tagliate le parti esterne del vetrino, lasciando solo la parte con il deposito: in figura 7.15 viene rappresentata la fase di taglio ed il risultato dopo il taglio, mentre in figura 7.16 è mostrato il campione fissato tramite una pasta adesiva al supporto che andrà poi inserito nello strumento.



(a) (b)
Figura 15: Fase di taglio (a) e risultato finale (b)

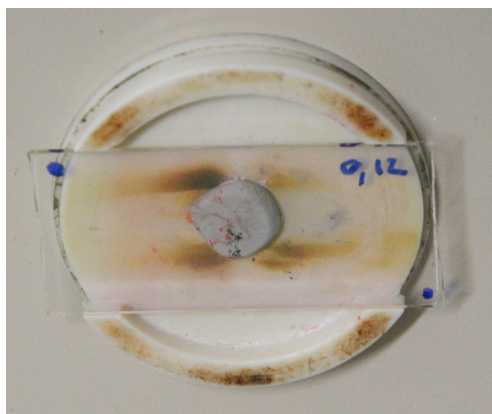


Figura 7.16: Campione pronto per essere inserito nel diffrattometro

Capitolo 7

- Nitrato di Alluminio di riferimento codice 01-070-0354

Tabella 7.4: Piani cristallografici w-AIN

Piano Cristallografico	2 θ [deg]
1 0 0	32,965
0 0 2	35,996
1 0 1	37,696
1 0 2	49,604
1 1 0	58,868
1 0 3	65,834
2 0 0	69,144
1 1 2	70,97
2 0 1	72,044
0 0 4	76,336
2 0 2	80,498
1 0 4	85,686

I piani cristallografici si riferiscono alla cristallizzazione dell'AIN in struttura wurtzitea.

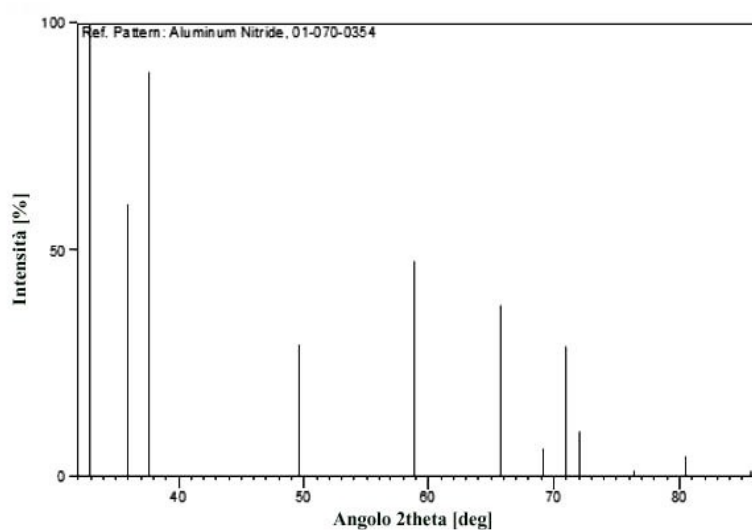


Figura 7.17: Spettro nitrato di alluminio 01-070-0354

Da un punto di vista piezoelettrico, il piano di interesse per apprezzare una separazione di carica in direzione 1 in corrispondenza di uno sforzo in direzione 3, ovvero l'effetto 31 è lo (002): l'obiettivo sarà pertanto quello di ottenere campioni che cristallizzano in questa direzione.

● Nitruro di Alluminio 4 Bollini

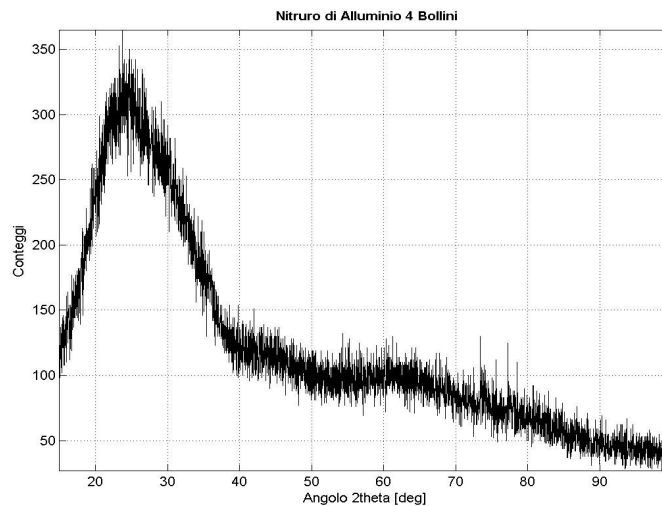


Figura 7.18: Spettro deposito nitruro di alluminio 4 bollini

In figura 7.18 si nota che lo spettro ricavato non presenta i picchi caratteristici di materiali cristallini: l'andamento del grafico è quello che tipicamente si ottiene per materiali amorfi.

● Nitruro di Alluminio 2 Bollini

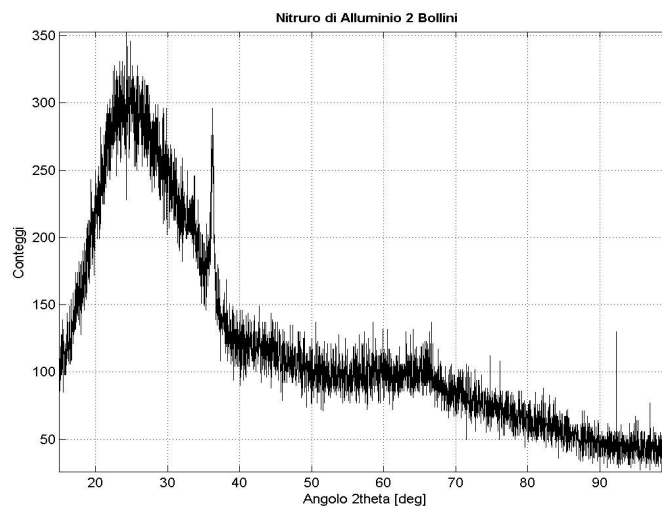


Figura 7.19: Spettro deposito nitruro di alluminio 2 bollini

Come si nota in figura, vi è lo stesso andamento “amorfo” di prima: in questo caso tuttavia, vi è la presenza di un picco molto poco marcato in posizione $2\theta = 36.23^\circ$ la cui ampiezza a metà del picco FWHM vale 3.82° . La posizione di 2θ in 36.23° indica una cristallizzazione (leggermente in ritardo³) nel piano cristallografico (002), che è proprio quello che si voleva ottenere.

3 Si ricorda che la differenza nella posizione angolare dei picchi, in anticipo o in ritardo, è dovuta principalmente al processo di deposizione, che può portare a fenomeni di stress interni di trazione (picco in anticipo) o compressione (picco in ritardo).

Capitolo 7

L'intensità del picco ci suggerisce, però, che il numero delle particelle che cristallizzano secondo la struttura della wurtzite è estremamente basso.

Per quanto concerne le dimensioni dei cristalliti relativi al piano cristallografico (002), è possibile impiegare la formula di Scherrer ponendo $K = 0.9$, $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$, $B = 0^4$, θ la metà dell'angolo per il quale si verifica il picco in radianti e l'ampiezza a metà del picco FWHM in radianti.

Quello che si ottiene è la dimensione massima del cristallite.

$$\text{Dimensione Massima del Cristallite} = \frac{0.9 \cdot 1.54056}{\cos 0.316 \cdot \sqrt{0.0667^2 - 0}} = 21.9 \text{ \AA}$$

valore molto piccolo.

● Nitruro di Alluminio 4 Bollini 1 Striscia

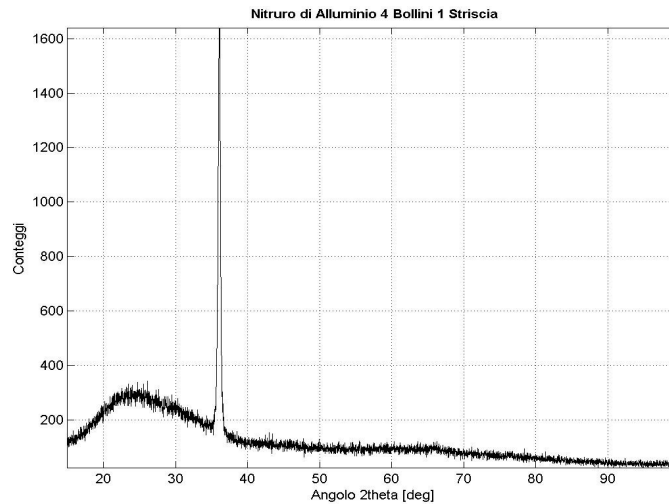


Figura 7.20: Spettro deposito nitruro di alluminio 4 bollini 1 striscia

Come negli altri due depositi, si ha ancora la presenza di un andamento amorfo del grafico a cui però si aggiunge un picco molto marcato in corrispondenza di $2\theta = 36.03^\circ$. L'intensità del picco indica una cristallizzazione lungo il piano (002).

Il picco si trova in corrispondenza di $2\theta = 36.03^\circ$, che, come per picco trovato nell'analisi precedente, è ancora leggermente in ritardo rispetto alla posizione di riferimento: l'ampiezza a metà del picco FWHM vale 0.38° . La dimensione massima dei cristalliti vale secondo la formula di Scherrer:

$$\text{Dimensione Massima del Cristallite} = \frac{0.9 \cdot 1.54056}{\cos 0.3144 \cdot \sqrt{0.00663^2 - 0}} = 219.8 \text{ \AA}$$

il cui valore è di un ordine di grandezza superiore a quello valutato in precedenza.

4 In realtà B vale $0.002^\circ = 3.4907 \cdot 10^{-5} \text{ rad}$. Anche se fosse più grande, porlo nullo è comunque cautelativo perché così il denominatore è più grande e quindi le dimensioni del cristallite calcolate più piccole.

Capitolo 8

Prove di Funzionamento di un Cantilever Commerciale

8.1 Introduzione

Con riferimento alla realizzazione “in proprio” di un *energy harvester* piezoelettrico, si è partiti da uno studio preliminare di un prodotto già esistente in commercio: in particolare, l'analisi illustrata in questo capitolo ha come principale obiettivo la realizzazione dell'incastro del cantilever in modo da ottenere risultati simili a quelli dichiarati dall'azienda produttrice.

Come noto, questi dispositivi sono concepiti per funzionare in risonanza, ovvero per sfruttare vibrazioni la cui fondamentale è prossima alla frequenza naturale del sistema meccanico. Un buon incastro permette di raggiungere le massime frequenze naturali raggiungibili dal sistema (la massima si ha con l'incastro ideale): il dispositivo è pertanto in grado di sfruttare un range più ampio di frequenze ed è così possibile installarlo in diversi ambienti. Un incastro scadente, invece, riduce notevolmente la rigidità del sistema, con il risultato di ridurre la massima frequenza sfruttabile dal sistema.

$$\omega_n = \sqrt{\frac{k_{eq}}{m}}$$

L'azienda produttrice, oltre a fornire i dati relativi alle frequenze naturali del sistema sia scarico sia con diversi valori di masse (*tip masses*) applicate suggerisce alcune configurazioni in merito alla realizzazione dell'incastro.

In questo modo si vuole acquisire il *know how* necessario ad ulteriori sviluppi in modo autonomo.

L'analisi dell'accoppiamento elettro-meccanico e dell'estrazione di potenza elettrica non viene affrontata in questa tesi.

8.2 Descrizione del Piezoelectric Energy Harvester Volture V21B

Il cantilever acquistato è prodotto dalla *Midé Technologies* e fa parte di una linea di prodotti dedicati all'*energy harvesting*. Vi sono a disposizione diverse misure di cantilever acquistabili: quello acquistato è il **modello V21B**.

Il cantilever è realizzato secondo una configurazione *multistrato*.

Sono presenti due strati di materiale piezoelettrico separati da uno strato isolante (*ESPANEX*), formato da un deposito di polimide rivestito di rame, su uno o entrambi i lati: questo materiale offre ottimi comportamenti sia dal punto di vista elettrico (isolante), sia da quello meccanico (flessibilità, resistenza), entrambi indispensabili per questo tipo di dispositivi.

Questo strato isolante permette ai due fogli di materiale piezoelettrico di lavorare indipendentemente l'uno dall'altro, con la possibilità perciò di farli funzionare in *serie* o in *parallelo*: la configurazione in serie viene impiegata, come noto, per avere una maggiore tensione in uscita, mentre quella in parallelo per incrementare la corrente. I morsetti necessari per effettuare le configurazioni sono disponibili all'operatore grazie a dei contatti pre-connessi ai film piezoelettrici.

Il tutto viene inglobato in un materiale plastico detto *vetronite* e indicato con la dicitura FR4, formato da un tessuto di fibre di vetro intrecciato in una matrice di resina epossidica (*epoxy*). L'FR4 non assorbe acqua e

Capitolo 8

presenta una notevole resistenza meccanica: queste caratteristiche garantiscono pertanto un isolamento elettrico costante anche sotto sollecitazione meccanica e una difesa contro l'umidità, pericolosa per il sistema.

Come noto, questo dispositivo nasce per essere installato in configurazioni di trave a sbalzo e va perciò incastrato.

L'incastrato suggerito dalla Midé è realizzato con una morsa rettangolare di materiale rigido applicata in corrispondenza dei due fori presenti sul cantilever: questi fori servono per fissare il sistema morsa – cantilever al sistema vibrante chiamato (*base*).



Figura 8.1: Cantilever V21B

La linea d'incastrato (*climp line*) non deve essere necessariamente dritta. Tuttavia, i clamp rettangolari sono caratterizzati da una maggior semplicità di realizzazione e da un minor costo: sono sufficienti per la maggior parte delle applicazioni.

Nella configurazione incastrata, la trave a sbalzo è libera di vibrare nel piano verticale: tuttavia, bisogna evitare che le deflessioni eccedano quelle limite del materiale e pertanto bisogna porre molta attenzione alle configurazioni con *tip masses* di valore elevato, in particolare se applicate a sorgenti di vibrazioni ad elevata intensità.

8.3 Caratterizzazione dell'Energy Harvester Volture V21B

Come detto prima a proposito della struttura multistrato del prodotto, la casa produttrice non viene forniscere nessuna informazione riguardo il tipo di materiale piezoelettrico impiegato.

I dati forniti nella scheda tecnica e relativi alle frequenze naturali del sistema con quattro diverse masse applicate sono sufficienti per poter effettuare dei calcoli e ricavare alcuni parametri importanti.

Tabella 8.1: Frequenze naturali per diverse tip-masses [1]

Frequenza naturale [Hz]	Tip Mass [g]
275	0
175	1
140	2,4
105	4,8

Si è fatta l'analisi utilizzando i valori frequenza naturale / tip masses nei punti indicati dalla casa, introducendo l'ipotesi di costante elastica lineare.

Sotto questa ipotesi, si pone ora il problema della scelta del modello da utilizzare: ad un solo grado di libertà o a parametri distribuiti (infiniti gradi di libertà).

- Modello ad 1 Gdl: nell'ipotesi che il sistema possa essere rappresentato con il modello ad un grado di libertà, l'equazione da risolvere è:

Prove di Funzionamento di un Cantilever Commerciale

$$\omega_i = \sqrt{\frac{k_{eq}}{0.236 m + M_i}}$$

dove con M si è indicata la massa della *tip mass*, mentre con m quella del cantilever.

Mettendo a sistema si ottiene:

$$\omega_i^2 \cdot (M_i + 0.236 m) = k_{eq} = \omega_j^2 \cdot (M_j + 0.236 m)$$

dove l'unica incognita è m .

Seguendo questo procedimento, otteniamo i valori di massa del cantilever riportati in tabella 8.2: come si vede, sono valori che hanno una certa variazione. Il valore medio è 4.0 g.

Tabella 8.2: Valutazione della massa del cantilever nel modello ad 1 GdL

Valutazione Massa Cantilever 1 GdL		
m_{0-1}	2,8837	g
$m_{0-2.4}$	3,5577	g
$m_{0-4.8}$	3,4712	g
$m_{1-2.4}$	6,3089	g
$M_{1-4.8}$	4,8199	g
$m_{2.4-4.8}$	2,9056	g

Utilizzando il valore stimato di $m = 4.0$ g e i dati della tabella 8.1, è stato possibile valutare i valori della rigidità equivalente

$$k_{eq} = \omega_i^2 (M_i + 0.236 m)$$

per i quattro valori di tip mass impiegati

Tabella 8.3: Valutazione della rigidità equivalente del cantilever

Valutazione Rigidità Equivalente		
$k_{eq 0}$	2818	N/m
$k_{eq 1}$	2350	N/m
$k_{eq 2.4}$	2588	N/m
$k_{eq 4.8}$	2500	N/m
$k_{eq medio}$	2564	N/m

- **Modello a parametri distribuiti:** come già detto, questo modello è molto complesso, ma è comunque possibile richiamare velocemente alcuni concetti. I sistemi continui sono da considerare come sistemi con infiniti gradi di libertà: gli spostamenti dei punti del sistema sono funzione della posizione e del tempo. L'impiego di metodi analitici per il loro studio è possibile solo quando questi sistemi sono semplici e riconducibili a modelli di strutture elementari, ovvero *corde*, *aste* e *travi* (anche di sezione variabile). Per l'analisi di geometrie più complesse è necessario ricorrere ad altre tecniche, quali quelle

Capitolo 8

della *matrice di trasferimento* o degli *elementi finiti*, che comportano la discretizzazione del sistema continuo e l'impiego di metodi numerici. Per il caso della trave a sbalzo si analizzano le *vibrazioni flessionali*: le oscillazioni libere di una trave elastica di densità lineare μ sono descritte dall'equazione differenziale del quarto ordine

$$EI \frac{\partial^4 y}{\partial x^4} = -\mu \frac{\partial^2 y}{\partial t^2}$$

nell'ipotesi che il modulo elastico E , il momento d'inerzia I e la densità lineare μ siano costanti. La soluzione generale del moto vibratorio è ottenuta dalla sovrapposizioni di più *autofunzioni* o *modi di vibrare*, caratterizzato ciascuno da una propria frequenza naturale.

Per quanto riguarda i primi tre modi di vibrare valgono le seguenti formule:

$$\omega_1 = \frac{3.515}{L^2} \sqrt{\frac{EI}{\mu}}$$

$$\omega_2 = \frac{22.03}{L^2} \sqrt{\frac{EI}{\mu}}$$

$$\omega_3 = \frac{61.70}{L^2} \sqrt{\frac{EI}{\mu}}$$

dove L è la lunghezza della trave a partire dall'incastro e che viene chiamata in gergo tecnico *luce della trave*.

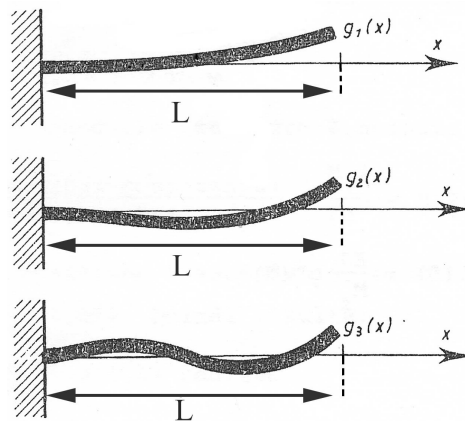


Figura 8.2: Primi Tre Modi di Vibrare di Una Trave [2]

Come si nota, nelle formule¹ viene richiesta la conoscenza del modulo elastico E e della densità lineare μ della trave, informazioni, queste, non trovate.

Facendo riferimento alla scheda tecnica del cantilever, sia ha una luce L , uno spessore s e una larghezza b pari rispettivamente a:

$$L = 0.03556 \text{ m} \quad ; \quad s = 0.0007874 \text{ m} \quad ; \quad b = 0.014478 \text{ m}$$

si ottiene il momento d'inerzia

¹ É importante sottolineare che le formule del modello a parametri distribuiti non descrivono la situazione in cui vi siano *tip masses* applicate in estremità alla trave.

Prove di Funzionamento di un Cantilever Commerciale

$$I_i = b \frac{S_i^3}{12} = 5,889 \cdot 10^{-13} \text{ m}^4$$

Infine, dalla formula della rigidezza equivalente delle travi a sbalzo

$$k_{eq} = 3 \frac{EI}{L^3}$$

si ottiene il modulo elastico E pari a (utilizzando il valore medio della rigidezza equivalente ricavato in tabella 8.3 nel modello ad 1 GdL $\rightarrow k_{eq \text{ medio}} = 2564 \text{ [N/m]}$)

$$E = \frac{k_{eq}}{3I} L^3 = 65.3 \text{ GPa}$$

Utilizzando la formula del modo di vibrare fondamentale (ω_1) (nell'ipotesi che corrisponda alla frequenza naturale del cantilever senza tip mass valutata secondo il modello ad 1 GdL), si ottiene:

$$\mu_{distribuiti} = \frac{EI}{\left(\frac{\omega_1 \cdot L^2}{3.515}\right)^2} = \frac{65.3 \cdot 10^9 \cdot 5.889 \cdot 10^{-13}}{\left(\frac{2 \pi 275 \cdot (0.03556)^2}{3.515}\right)^2} = 0,10 \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}} \right]$$

a cui corrisponde una massa m pari a

$$m_{distribuiti} = \mu_{distribuiti} \cdot L = 3.6 \text{ [kg]}$$

valore, questo, in ragionevole accordo con quanto ottenuto con il modello ad 1 GdL.

8.4 Realizzazione dell'Incastro

Realizzare concretamente un incastro ideale non è immediato. In questo lavoro sono stati effettuati diversi tentativi. In particolare, a partire dal cantilever rappresentato in figura 8.1, si è realizzato un supporto in legno (materiale isolante) a cui fissarlo: la fotografia del sistema è riportata in figura 8.3².

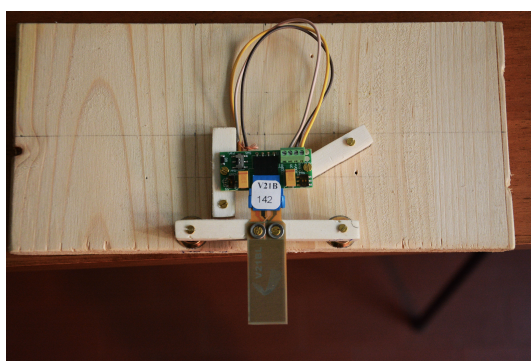


Figura 8.3: Sistema Cantilever - Scheda su Supporto in Legno

Per verificare se l'incastro realizzato è *buono*, si sono confrontati i valori delle frequenze naturali ricavati per ogni configurazione realizzata con quelli dichiarati dalla Midé.

Per poter valutare le frequenze naturali del sistema è necessario visualizzare ed analizzare il segnale in uscita dal cantilever³: questo è stato possibile grazie all'impiego di una *sonda passiva di tensione* collegata ai morsetti del cantilever da una parte e ad un *oscilloscopio* dall'altra.

Le caratteristiche dei due strumenti, con relative fotografie, sono riportate di seguito.

Tabella 8.4: Caratteristiche tecniche sonda passiva di tensione Yokogawa 700998

Marca	YOKOGAWA
Modello	700998
Lunghezza	1.5 m
Connettore	BNC
Resistenza di ingresso	10 M Ω
Rapporto di attenuazione	1 / 10
Frequenza di Banda Passante	150 MHz
Tensione massima	600 V in DC o AC picco (424 Vrms)

2 In figura è anche rappresentata la scheda elettronica Voltare EHE004 sempre acquistata dalla Midé Technologies, ma non d'interesse per questo lavoro: lo scopo della scheda è quello di raddrizzare la tensione in uscita dal cantilever, ottimizzare l'accoppiamento cantilever – carico elettrico tramite opportuni *switches* che permettono un controllo della tensione DC in uscita e/o della corrente e garantire, grazie alla presenza di un condensatore, continuità di erogazione di energia anche in assenza, per brevissimi periodi, di vibrazioni.

3 Essendo il dispositivo di materiale piezoelettrico, il segnale in uscita sarà una tensione.

Prove di Funzionamento di un Cantilever Commerciale

Figura 8.4: Sonda passiva di tensione Yokogawa 700998



Tabella 8.5: Caratteristiche tecniche oscilloscopio Yokogawa DL 9140

Marca	YOKOGAWA
Serie	DL9140
Modello	701310
Frequenza di Campionamento Max	5 GS/s
Frequenza di Banda Passante	1 GHz
Numero Canali di Ingresso	4
Impedenza Ingresso	1 M Ω /20 pF $V \leq 150$ Vrms 50 Ω $V \leq 5$ Vrms, 10 Vpk

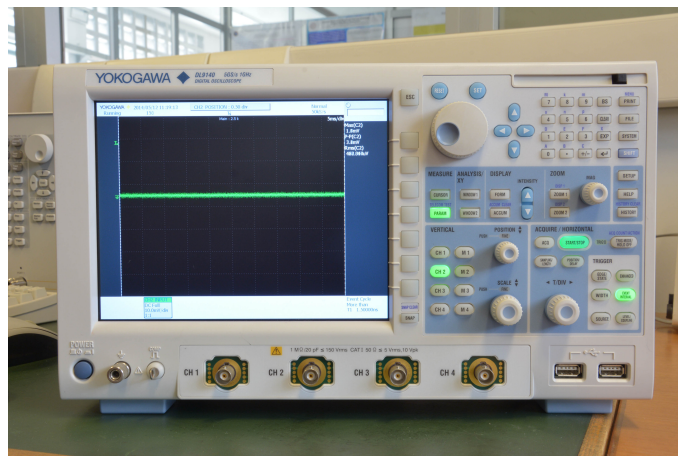


Figura 8.5: Oscilloscopio Yokogawa DL 9140

Per valutare la frequenza naturale del sistema si è deciso di collegare la sonda passiva di tensione ai morsetti relativi ad uno solo dei due strati di materiale piezoelettrico.

Benché la casa costruttrice suggerisca di realizzare l'incastro “pizzicando” una, seppur piccola, parte di materiale piezoelettrico, si è comunque deciso di iniziare l'analisi con delle configurazioni che non si sovrapponessero ai depositi piezoelettrici: quello che ci si aspetta in questi casi è, evidentemente, una frequenza naturale più bassa.

Infine, prima di illustrare le varie configurazioni utilizzate, è importante sottolineare *come* il cantilever viene fatto vibrare: in precedenza, parlando delle vibrazioni libere, si è ipotizzato un sistema soggetto ad una perturbazione esterna istantanea. Il modo più semplice ed intuitivo per sollecitare il sistema è sicuramente quello di toccare l'estremità del cantilever con un dito o un'unghia: il problema è che, come già detto, il fenomeno della piezoelettricità consente di raccogliere cariche elettriche in seguito ad una deformazione meccanica.

Come noto, il corpo umano conduce la corrente elettrica e, in particolare condizioni, può essere visto come un *condensatore a potenziale flottante*, che si carica positivamente o negativamente per effetto *triboelettrico*.

Capitolo 8

Un materiale carico elettricamente, se avvicinato ad altri materiali conduttori induce una separazione di carica sulla loro superficie: tale fenomeno prende il nome di **induzione elettrostatica**.

Si capisce pertanto come sia assolutamente sconsigliato avvicinare le mani al cantilever piezoelettrico: in particolare, con le dita lontane dal cantilever e senza alcuna sollecitazione esterna, si è misurato con l'oscilloscopio, una tensione di circa $895 \mu\text{V}$, mentre avvicinando un dito a un centimetro di distanza, la tensione misurata valeva 16.94 mV , ovvero due ordini di grandezza superiore.

Pertanto, le perturbazioni sono state effettuate toccando il cantilever con il manico di un cacciavite da elettricista preso al rovescio.

Una foto di come è stato realizzato il collegamento della sonda passiva al cantilever e del cacciavite impiegato è riportata in figura 8.6.



Figura 8.6: Configurazione sonda passiva – morsetti del cantilever e cacciavite da elettricista

Le configurazioni realizzate per effettuare le prove d'incastro sono in tutto 11. Come sopra indicato, all'inizio si è partiti con l'idea di non pizzicare il materiale piezoelettrico, realizzando l'incastro con materiali con rigidità via via crescente (dal legno, all'alluminio, al ferro e all'acciaio) e poi, in seguito, si è passati a configurazioni con incastro che si sovrapponeva leggermente alla parte iniziale del materiale piezoelettrico: tutte le prove sono state realizzate col sistema scarico, ovvero senza aggiungere nessuna *tip mass*.

8.5 Configurazioni dell'Incastro e Valutazione della Frequenza Naturale del Sistema

1. Fissaggio ad un supporto di legno con due viti passanti nei fori e due rondelle di ferro SENZA pizzicare materiale piezoelettrico → legno – cantilever – rondelle – viti

Questa è stata la prima configurazione realizzata: una foto di questa configurazione è quella riportata in figura 8.6.

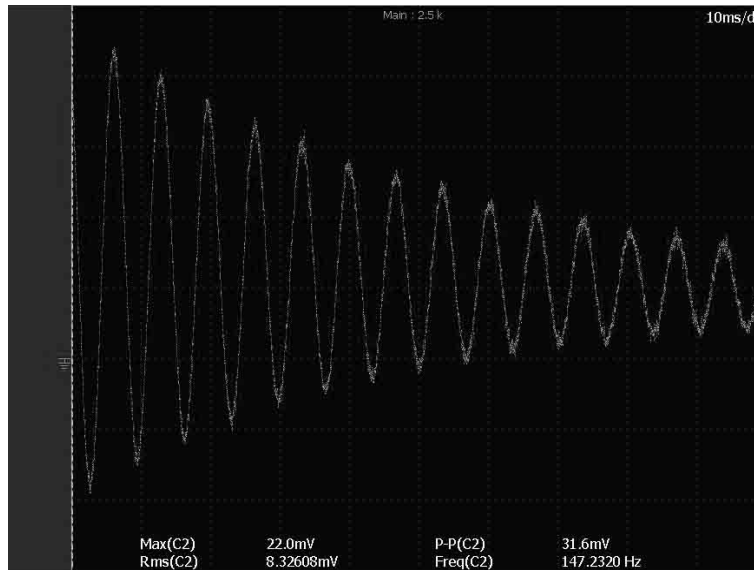


Figura 8.7: Risposta libera del sistema legno-piezo-rondelle-viti

Come si può vedere in figura 8.7, l'andamento ricavato è esattamente quello che ci si aspettava: in particolare, il grafico rappresenta una **vibrazione libera** di un **sistema sottosmorzato**, di cui si rimanda al capitolo 5.

La frequenza naturale del sistema, come si può leggere dalla schermata dell'oscilloscopio, vale:

$$f_{\text{naturale}} \simeq 147 \text{ Hz}$$

il cui valore è distante dai 275 Hz dichiarati dal produttore.

Stringendo di più le viti è possibile migliorare di pochissimo la rigidezza del sistema raggiungendo valori di frequenza pari a circa 150 Hz: tale configurazione è pertanto insoddisfacente.

Il fatto che la frequenza sia così bassa è legato alla possibilità delle vibrazioni di venire trasmesse al di qua dell'incastro (in mezzo alle viti e le rondelle) anziché essere assorbite: nell'incastro ideale, infatti, il sistema a cui la trave a sbalzo è fissata è supposto di rigidezza e massa infinita e pertanto non è soggetto a fenomeni vibratorii.

Benché queste non siano le condizioni ideali, si è comunque valutato il decremento logaritmico δ :

$$\delta = \frac{1}{h} \cdot \ln \left(\frac{x_i}{x_{i+h}} \right)$$

dove x_i e x_{i+h} sono i due punti che vengono messi a confronto e h è il numero di periodi tra l'uno e l'altro.

Per evitare errori di valutazione grafica, si è scelto $h = 10$: scegliendo come primo punto il massimo valore presente nel grafico ovvero $x_1 = 22 \text{ mV}$, il secondo vale $x_{i+h} = 10.2 \text{ mV}$.

$$\delta = \frac{1}{10} \cdot \ln \left(\frac{22}{10.2} \right) = 0.0768$$

Capitolo 8

da cui si può ricavare il rapporto di smorzamento ζ :

$$\zeta = \frac{1}{\sqrt{\left(1 + \frac{4\pi^2}{\delta^2}\right)}} = \frac{1}{\sqrt{\left(1 + \frac{4\pi^2}{0.0768^2}\right)}} = 0.0122$$

ovvero uno smorzamento ζ dello 1.22%.

2. Incastro del cantilever tra due sbarrette di legno SENZA pizzicare materiale piezoelettrico → legno – cantilever – legno

Poiché la configurazione con due viti e due rondelle non ha dato risultati soddisfacenti, si è proceduto con la realizzazione di una sbarretta di compensato della larghezza di circa 8 mm, altezza circa 10 mm e lunghezza circa 40 mm da fissare al cantilever per realizzare una configurazione più simile a quella dell'incastro ideale.



Figura 8.8: Incastro legno-piezo-legno

La frequenza naturale di questo sistema vale circa

$$f_{\text{naturale}} \approx 172 \text{ Hz}$$

L'incremento della frequenza, seppur modesto, conferma che la strada da percorrere è quella di migliorare l'incastro con, ad esempio, una configurazione a *sandwich*, in cui il cantilever viene schiacciato tra due lamelle di materiale.

Poiché il modulo di Young del legno vale circa $11 \div 16$ GPa [4], si è pensato che il basso valore della frequenza non fosse tanto legato alla configurazione, quanto al materiale utilizzato per l'incastro: si è così deciso di realizzare delle sbarrette di alluminio e di acciaio larghi 8 mm, lunghi circa 40 mm e spessi circa 0.7 mm, i cui moduli di Young valgono rispettivamente 70 GPa e $192 \div 230$ GPa [4].

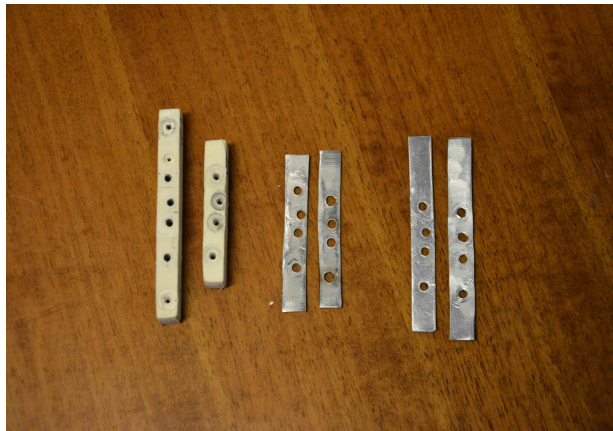


Figura 8.9: Sbarrette di legno (a), di acciaio (b) e di alluminio (c)

Con queste nuove sbarrette a disposizione, sono state realizzate diverse configurazioni con relative frequenze naturali.

3. Incastro del cantilever tra due sbarrette di acciaio SENZA pizzicare materiale piezoelettrico → acciaio – cantilever – acciaio

$$f_{\text{naturale}} \approx 131 \text{ Hz}$$

4. Incastro del cantilever tra due sbarrette di alluminio SENZA pizzicare materiale piezoelettrico → alluminio – cantilever – alluminio

$$f_{\text{naturale}} \approx 184 \text{ Hz}$$

5. Incastro del cantilever tra una sbarretta di acciaio sotto e una di alluminio sopra SENZA pizzicare materiale piezoelettrico → acciaio – cantilever – alluminio

$$f_{\text{naturale}} \approx 138 \text{ Hz}$$

6. Incastro del cantilever tra una sbarretta di alluminio sotto e una di acciaio sopra SENZA pizzicare materiale piezoelettrico → alluminio – cantilever – acciaio

$$f_{\text{naturale}} \approx 148 \text{ Hz}$$

Come si può notare, l'unica configurazione con cui si ottiene un miglioramento, seppur poco significativo, è quella con il solo alluminio. Con l'acciaio, da solo o con l'alluminio, non solo il risultato non migliora, ma addirittura peggiora: il motivo può essere legato all'eccessiva rigidità dell'acciaio, che non ne permette una buona adesione al cantilever, lasciando perciò spazi vuoti o comunque zone in cui le vibrazioni possono diffondersi.

Alla luce di tutti questi risultati s'intuisce come la soluzione di realizzare l'incastro non pizzicando il deposito piezoelettrico non è ottimale: anche variando il materiale con cui si realizza l'incastro i risultati non cambiano. Un sistema del genere, infatti, da un punto di vista strutturale non è ben incastrato: nell'incastro ideale il materiale di cui è composta la trave a sbalzo caratterizza tutta la luce della trave ed è considerata, nella sua parte iniziale, solidale con la base. Nelle precedenti configurazioni invece, come detto, si è cercato di evitare la sovrapposizione delle sbarrette con il deposito piezoelettrico e questo comporta che la luce del cantilever sia caratterizzata da una prima parte di solo FR4⁴ e/o ESPANEX: perciò, questo tipo d'incastro non garantisce una

4 Il modulo di Young dell'FR4 si aggira attorno ai 23.4 ÷ 24.8 GPa.

Capitolo 8

corretta sollecitazione delle fibre di materiale piezoelettrico.

Quello che perciò si è deciso di fare è di inserire delle semplici rondelle di ferro tra il cantilever e le sbarrette precedentemente realizzate. Le configurazioni realizzate sono le seguenti:

7. Incastro del cantilever tra due sbarrette di alluminio con due rondelle tra la sbarretta inferiore e il cantilever → alluminio – rondelle – cantilever – alluminio

$$f_{\text{naturale}} \approx 185 \text{ Hz}$$

8. Incastro del cantilever tra due sbarrette di alluminio con due rondelle tra la sbarretta superiore e il cantilever → alluminio – cantilever – alluminio – rondelle

$$f_{\text{naturale}} \approx 199 \text{ Hz}$$

9. Incastro del cantilever tra due sbarrette di alluminio con due rondelle tra la sbarretta inferiore e il cantilever e due rondelle tra la sbarretta superiore e il cantilever → alluminio – rondelle – cantilever – rondelle – alluminio

$$f_{\text{naturale}} \approx 182 \text{ Hz}^5$$

10. Incastro del cantilever tra due sbarrette di legno con due rondelle tra la sbarretta inferiore e il cantilever e due rondelle tra la sbarretta superiore e il cantilever → legno – rondelle – cantilever – rondelle – legno

$$f_{\text{naturale}} \approx 200 \text{ Hz}$$

Il valore ottenuto nell'ultima prova risulta essere uguale a quello ottenuto nella configurazione n° 8: il motivo per il quale, pur con la presenza di quattro rondelle si è riusciti ad ottenere frequenze naturali molto elevate, è legato al fatto che, stringendo molto le viti, il legno è stato deformato a tal punto da inglobare le rondelle al suo interno.

Sulla stessa scia si è provato a riutilizzare le sbarrette di acciaio ottenendo di nuovo risultati peggiori di quelli ottenuti con l'alluminio nelle prove 7, 8 e 9, a conferma di quanto già evidenziato in precedenza.

Poiché queste configurazioni presentano delle caratteristiche migliori rispetto a quelle in cui non ci si sovrapponeva al materiale piezoelettrico, si è deciso di acquistare delle sbarrette di ferro larghe 15 mm di produzione industriale da un comune ferramenta.

11. Incastro del cantilever tra due sbarrette di ferro → ferro – cantilever – ferro

5 Rispetto alla configurazione n° 7 la frequenza è diminuita perché l'introduzione delle rondelle, come già evidenziato parlando del primo incastro, permette alle vibrazioni di penetrare nell'incastro.

Prove di Funzionamento di un Cantilever Commerciale

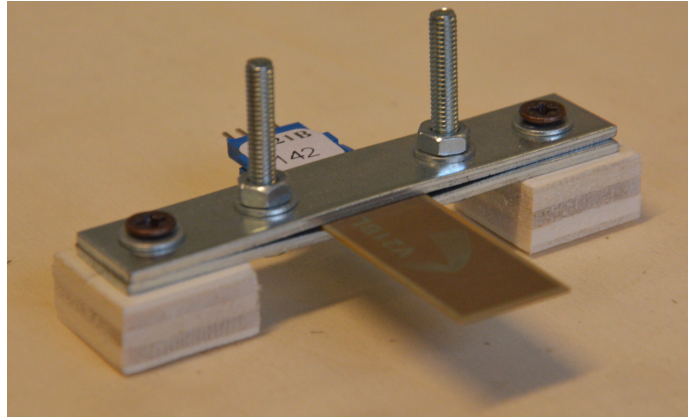


Figura 10: Incastro ferro-cantilever-ferro

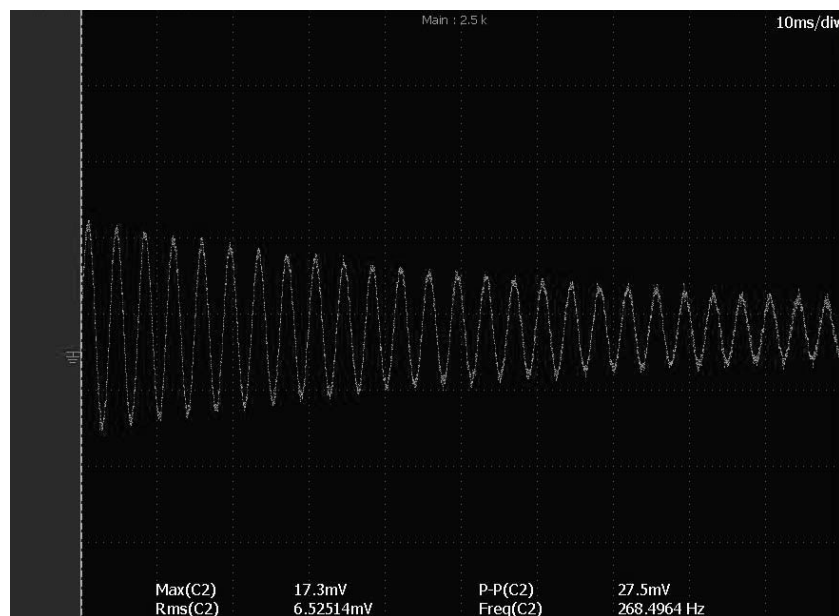


Figura 8.11 Risposta Libera del Sistema ferro-cantilever-ferro

la cui frequenza naturale, come si vede dal grafico di figura 8.11 è:

$$f_{\text{naturale}} \approx 268 \text{ Hz}$$

che è quasi quella dichiarata dal costruttore.

Oltre ad aver realizzato una configurazione d'incastro “più giusta”, ovvero che si sovrappone al deposito di materiale piezoelettrico, la possibilità di stringere le due sbarrette con dei bulloni anziché con delle viti autofilettanti ha sicuramente contribuito positivamente al risultato.

Seguendo lo stesso ragionamento visto per la configurazione 1, è possibile stimare un decremento logaritmico

$$\delta = 0.0477$$

ed un rapporto di smorzamento

$$\zeta = 0.0076 = 0.76 \%$$

il cui valore è molto più basso rispetto a quello valutato nella configurazione 1 e conferma pertanto la bontà dell'incastro realizzato.

8.6 Prove Sperimentali con Differenti *Tip Masses*

A questo punto si è deciso di fissare al cantilever delle masse di prova con del semplice nastro di carta e di valutarne le frequenze naturali: le masse di prove sono le monete da 1, 2 e 5 centesimi di euro, di massa ben nota e di facile reperibilità. I valori delle frequenze ricavate per ogni configurazione sono riportati in tabella 8.6: i valori ottenuti sono in ottimo accordo con quelli dichiarati dal produttore e riportati in tabella 8.1, tenendo anche conto che le masse non sono posizionate esattamente all'estremità della trave, ma ne coprono una parte via via crescente.

Tabella 8.6: Frequenze del sistema al variare delle tip masses

Frequenze Ricavate [Hz]	Tip Mass [g]	Monete [€cent]
268	0	0
139	2,3	1
126	3,06	2
118	3,92	5

8.7 Vibrazione Forzata con Samsung GT-I9003

Dopo aver realizzato l'incastro, si è provato ad eccitare il sistema con una fonte di vibrazioni, quale può essere il telefono cellulare: mettendo questo in *modalità vibrazione*, si è fissato il cantilever nella configurazione 11 con del semplice nastro di carta e si sono effettuate diverse chiamate.

In modalità vibrazione, il cellulare vibra ad una frequenza di circa 175 ± 5 Hz, come riportato dalle specifiche tecniche dell'attuatore (*Linear Resonant Actuator LRA Vibration Motors*) modello C10-100 prodotto dall'azienda *Precision Microdrivers* installato [44].

La frequenza alla quale il cantilever vibra è pari a 170 Hz, ovvero la stessa frequenza alla quale viene emessa la vibrazione: questo conferma quanto visto nella parte teorica di cui al capitolo 5 dove si è detto che la frequenza della risposta del sistema ad una forzante armonica è pari a quella della forzante stessa.



Figura 8.12 Configurazione eccitata alla base da telefonino Samsung GT-I9003

Conclusioni

Come si è avuto modo di vedere, la piezoelettricità è un fenomeno molto interessante: qualora si abbia a disposizione una fonte meccanica di sollecitazioni-vibrazioni è possibile alimentare dei dispositivi di piccola potenza eliminando il bisogno di installare una batteria.

Benché l'ambito della *sensoristica* abbia notevoli effetti nella vita quotidiana, non è di particolare interesse mediatico: di recente, tuttavia, l'interesse verso l'*energy harvesting* da *vibrazioni* tramite dispositivi che sfruttano l'**effetto piezoelettrico** è esponenzialmente aumentato nel momento in cui si è iniziato a leggere sui giornali di discoteche con pavimenti piezoelettrici che alimentavano le casse degli stereo e le luci stroboscopiche o di marciapiedi e strade che fornivano energia per l'illuminazione urbana e la segnaletica stradale.

L'aver analizzato un cantilever esistente in commercio è servito a comprendere i modelli applicabili e le problematiche da tenere sempre presenti per realizzare l'*energy harvester* direttamente in laboratorio. L'analisi svolta in collaborazione con il CNR ha, invece, lo scopo di arrivare "pronti" alla produzione del prototipo potendo fare affidamento su di un "buon" deposito dalle elevate proprietà piezoelettriche.

Gli steps successivi a questo lavoro dovranno sicuramente essere rivolti ad un maggior approfondimento delle caratteristiche del sistema e dell'incastro, acquistando o realizzando uno strumento capace di ricreare sollecitazioni meccaniche di varia frequenza e di varia intensità come, ad esempio, un woofer controllato da un generatore d'onda. Per la parte elettrica, si dovrà approfondire l'analisi di come alimentare con continuità un carico. In parallelo agli esperimenti sul cantilever commerciale, si dovrà proseguire nell'ottimizzazione del processo di deposito dei film in nitrato di alluminio.

Bibliografia

- [1] J.A.Paradiso, T.Starner, “Energy scavenging for mobile and wireless electronics”, *IEEE Pervasive Computing*, vol.4.1, pp.18 – 27, 2005.
- [2] Tesi di laurea magistrale in Ingegneria Civile di A.Morbio, A.Pepe, *Modellazione e sperimentazione di elementi strutturali compositi piezoelettrici*, relatori prof. A.Corigliano, dott. Ing. R.Ardito, Ing. G.Gafforelli, Politecnico di Milano, A.A. 2011/2012, capitolo 2, 3.
- [3] Tesi di laurea triennale in Ingegneria Elettronica di D.Michelon, *Energy Harvesting – una panoramica con enfasi riguardo l’energia da vibrazioni*, relatore prof. P.Tenti, Università degli Studi di Padova, A.A. 2009/2010.
- [4] Appunti dal corso di *Micro/nano dispositivi elettrici ed elettromagnetici*, docente prof. D.Desideri, Dipartimento di Ingegneria Industriale, Università degli Studi di Padova, A.A. 2013/2014.
- [5] M.Umeda, K.Nakamura, S.Ueha, “Analysis of the Transformation of Mechanical Impact Energy to Electric Energy Using Piezoelectric Vibrator ”, *Japanese Journal of Applied Physics JSAP*, vol.35, part.1, n.5B, 1996.
- [6] T.Starner, “Human-powered wearable computing”, *Georgia College of Tech Computing Journal*, Settembre 2005.
- [7] Blog “Wafer.Maneuver” www.wafermaneuver.com/nick/energyharvesting.html, Giugno 2014.
- [8] S.Roundy, E.S.Leland, J.Baker et al., “Improving power output for vibration-based energy scavengers”, *IEEE Pervasive Computing*, vol.4, n.1, pp. 28–36, 2005.
- [9] Tesi di laurea magistrale in Ingegneria Meccanica di T.Eggborn, *Analytical Models to Predict Power Harvesting with Piezoelectric Materials*, relatore prof. D.J.Inman, Istituto Politecnico e Università di Stato della Virginia, Stati Uniti d’America, 2003.
- [10] “Wikipedia, l’Enciclopedia Libera” www.wikipedia.com, 2014.
- [11] Sito internet dell’azienda “CeramTec” <http://www.ceramtec.it/materiali-ceramici/piezoceramica/concetti-di-base/>, 2014.
- [12] Dottorato di ricerca in Chimica Industriale di E.Mercadelli, *Multilaminati piezoelettrici a gradiente funzionale*, relatore prof. A.Vaccari, Università degli Studi di Bologna, A.A. 2009/2010, capitolo 1.
- [13] P.Mazzoldi, M.Nigro, C.Voci, *Elementi di FISICA – Elettromagnetismo e Onde*, Città di Castello (PG), EdiSes, 2009, pp. 95-99 e 273-421.
- [14] R.A.Michelin, A.Munari, *Fondamenti di Chimica*, Padova, Cedam, 2008, paragrafo 6.3.
- [15] G.Marchesi, *Materiali per l’Ingegneria Elettrica*, Padova, Libreria Progetto, 1999, capitoli 1, 2, 3, 9, 10, 11, 14.
- [16] Tesi di laurea magistrale in Ingegneria Elettrica di G.de Vito, *Realizzazione di film sottili in rame mediante magnetron sputtering*, relatore prof. D. Desideri, Università degli Studi di Padova, A.A. 2009-2010.

Bibliografia

- [17] Tesi di laurea magistrale in Ingegneria Elettrica di D.Pinato, *Caratterizzazione di film sottili di rame su vetro e Kapton*, relatore prof. D. Desideri, Università degli Studi di Padova, A.A. 2010-2011.
- [18] Tesi di laurea magistrale in Ingegneria Elettrica di M.Siciliano, *Realizzazione e caratterizzazione di film sottili in alluminio*, relatore prof. D. Desideri, correlatore dott. T.Cavallin, Università degli Studi di Padova, A.A. 2011-2012.
- [19] Tesi di laurea magistrale in Ingegneria Elettrica di M.Furlanetto, *Realizzazione di film sottile di materiale piezoelettrico e misure preliminari*, relatore prof. D. Desideri, Università degli Studi di Padova, A.A. 2012-2013.
- [20] J.Curie, P.Curie “Développement par compression de l'électricité polaire dans les cristaux hémihédres à faces inclinées”, *Bulletin de la Société minéralogique de France*, vol. 3, pp. 90 – 93, 1880.
- [21] J.Curie, P.Curie “Contractions et dilatations produites par des tensions dans les cristaux hémihédres à faces inclinées”, *Comptes rendus ...*, vol. 93, pp. 1137 – 1140, 1881.
- [22] Sito internet dell'azienda “Aultimut”
<http://www.aultimut.com/technologies-2/plasma-processes/sputtering/>, 2014.
- [23] Sito internet della “Slovak Academy of Science” www.sav.sk, 2014.
- [24] A.Belkind, A.Freilich, J.Lopez, Z.Zhao, W.Zhu1, K.Becker, “Characterization of pulsed dc magnetron sputtering plasmas”, *New Journal of Physics*, vol.7, n.1, 90, 2005.
- [25] “Materiale didattico del Politecnico Federale di Losanna (*École polytechnique fédérale de Lausanne EPFL*)” http://sb.epfl.ch/files/content/sites/fsb/files/sph/TPD/EN/K5_Evaporation_in_a_vacuum.pdf.
- [26] Materiale didattico sui difetti cristallini del *Dissemination of IT for the Promotion of Materials Science (DoITPoMS)*, Università di Cambridge, Regno Unito.
- [27] J.W.Strutt (Lord Rayleigh), *The Theory of Sound*, MacMillan Company, Londra, Regno Unito, 1894.
- [28] Appunti dalla presentazione *Estimating Crystallite Size Using XRD* del prof. Scott A.Speakman, Center for Materials Science and Engineering CMSE, Massachusetts Institute of Technology MIT, Stati Uniti d'America.
- [29] Materiale didattico del Dipartimento di Chimica dell'Università di Corke, Irlanda.
- [30] Appunti dalla presentazione *X-Ray Diffraction* del prof. Wesley Tennyson, Dipartimento di Fisica ed Astronomia, Università di Oklahoma, Norman Oklahoma, Stati Uniti d'America.
- [31] A.Monshi, M.R.Foroughi, M.R.Monshi, “Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD”, *World Journal of Nano Science and Engineering*, vol.2, n.3, pp.154-160, 2012.
- [32] R.Basso, *Elementi di Meccanica delle Vibrazioni*, Padova, Libreria Progetto, 2005, capitoli 1, 2, 4.
- [33] Scheda Tecnica degli *Energy Harvester Voltare* dell'azienda “Midé Technologies”
<http://www.mide.com/products/voltare/piezoelectric-vibration-energy-harvesters.php>, 2014.
- [34] S.Roundy et al., “Improving power output for vibration-based energy scavengers”, *IEEE Pervasive Computing*, vol.4, n.1, pp. 28–36, 2005.

- [35] Dottorato di ricerca in Ingegneria Meccanica di A.Erturk, *Electromechanical Modeling of Piezoelectric Energy Harvesters*, relatore prof. D.J.Inman, Istituto Politecnico e Università di Stato della Virginia, Stati Uniti d'America, 2009.
- [36] Sito internet dell'azienda “Eurocold Cooling System”, www.eurocold.it, 2014.
- [37] Scheda tecnica “TruPlasma DC 4001”, https://www.google.it/search?q=truplasma+DC+4001&ie=utf-8&oe=utf-8&aq=t&rls=org.mozilla:it:official&client=firefox-a&channel=sb&gfe_rd=cr&ei=uz-pU5eeOMjW8getk4GQBA.
- [38] Scheda tecnica “Konkar Mes 5AZ 80B-4”, http://www.koncar-mes.hr/admin/pdf_e/03_2013%20katalog_elektromotori_HR_EN_NJ.pdf.
- [39] Sito internet dell'azienda “Oerlikon Leybold Vacuum”, www.oerlikon.com/leyboldvacuum/en/, 2014.
- [40] S.Bergamaschi, V.Cossalter, *Esercizi di Meccanica delle Vibrazioni*, Padova, Libreria Cortina, 1980, capitoli 1, 2, 6.
- [41] Sito internet “Engineerplant”, <http://www.engineerplant.it/dtec/proprieta-metalli.php>
- [42] <http://modulorn.altervista.org/information/>
- [43] http://www.repubblica.it/news/ambiente/rep_rinnovabili_strade-energetiche-ora-ci-crede-anche-il-giappone-401342.html
- [44] Sito internet e catalogo dell'azienda “Precision Microdrives”,
<http://www.precisionmicrodrives.com/vibrating-vibrator-vibration-motors/linear-resonant-actuator-lra-haptic-vibration-motors>
<https://catalog.precisionmicrodrives.com/order-parts/product/c10-100-10mm-linear-resonant-actuator-3-6mm-type>

