



UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA  
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA ELETTRICA

TESI DI LAUREA MAGISTRALE

**REALIZZAZIONE DI FILM SOTTILE DI MATERIALE  
PIEZOELETTRICO E MISURE PRELIMINARI**

RELATORE: PROF. DANIELE DESIDERI  
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

LAUREANDO: MATTIA FURLANETTO

ANNO ACCADEMICO 2012 – 2013



# Indice

<b>Sommario</b>	3
<b>Introduzione</b>	5
<b>Capitolo 1 – Film sottili e tecniche di deposizione</b>	7
1.1 Introduzione sui film sottili	7
1.2 Deposizione chimica da fase vapore CVD	9
1.3 Deposizione fisica da fase vapore PVD	11
1.4 Deposizione da fase liquida e solida	14
<b>Capitolo 2 – PVD mediante Sputtering</b>	16
2.1 Il processo fisico dello Sputtering	16
2.2 Modello di Townsend per la generazione di un plasma	16
2.2.1 Grado di ionizzazione ed efficienza di sputtering	18
2.2.2 Parametri di processo	19
2.3 Configurazione dei vari processi di sputtering	20
2.3.1 Sputtering DC a diodo	20
2.3.2 Sputtering DC a triodo	21
2.3.3 Sputtering AC	21
2.3.4 Sputtering RF (radiofrequenza)	21
2.3.5 Magnetron sputtering DC	22
2.3.5.1 Configurazioni magnetron	24
2.3.6 Magnetron sputtering Pulse DC	27
2.4 Sputtering reattivo	27
2.5 Target	28
2.6 Substrato	28
<b>Capitolo 3 – Struttura e proprietà dei film sottili</b>	29
3.1 Crescita del film sottile	29
3.2 I solidi cristallini	29
3.3 Difetti nei cristalli	32
3.3.1 Difetti puntiformi	33
3.3.2 Difetti di linea	33
3.3.3 Difetti di superficie	34
3.3.4 Difetti di volume	35
<b>Capitolo 4 – Caratterizzazione dei film sottili</b>	36
4.1 Profilometro	36
4.1.1 Problematiche relative alla misura con profilometro	37
4.2 Diffrazione a raggi X (XRD)	38

4.2.1	Diffrattometro a raggi X	40
4.3	Microscopio a scansione elettronica (SEM)	41
<b>Capitolo 5</b>	<b>– La piezoelettricità</b>	<b>43</b>
5.1	Cenni storici	43
5.2	L'effetto piezoelettrico	43
5.3	La piroelettricità	47
5.4	La ferroelettricità	47
5.5	Proprietà fisiche e costanti piezoelettriche	48
5.5.1	Osservazione	50
5.6	Il Nitruro di Alluminio	50
<b>Capitolo 6</b>	<b>– Realizzazione sperimentale del film sottile</b>	<b>53</b>
6.1	Premessa	53
6.2	Il sistema magnetron sputtering	53
6.3	Realizzazione del deposito	57
6.3.1	Preparazione del substrato	57
6.3.2	Realizzazione del vuoto	60
6.3.3	Pre-sputtering	60
6.3.4	Sputtering	61
<b>Capitolo 7</b>	<b>– Misure preliminari</b>	<b>63</b>
7.1	Setup di misura presenti in letteratura	63
7.2	Misure in laboratorio	65
7.3	Realizzazione dell'apparato di misura	67
7.4	I risultati ottenuti	68
<b>Conclusioni</b>		<b>75</b>
<b>Ringraziamenti</b>		<b>77</b>
<b>Bibliografia</b>		<b>79</b>

## Sommario

La tecnologia dei film sottili è oggetto di studio in molti settori come l'ingegneria oltre che la chimica, la fisica e le scienze dei materiali, in forza dei loro molteplici impieghi in ambito industriale che li rendono attraenti. Negli ultimi anni si sta assistendo ad un notevole impulso della ricerca e ad una rapida crescita nel mercato dei film sottili soprattutto in ambito fotovoltaico, legato alle prospettive di sfruttamento delle fonti energetiche rinnovabili. Tuttavia ciò non esclude altri settori come i circuiti elettronici integrati a semiconduttori, i rivestimenti protettivi, ottici o semplicemente decorativi.

Un settore non citato sopra è quello nascente dell'*energy harvesting*, ovvero la cattura e l'accumulo di tutta l'energia proveniente da fonti alternative disponibili nell'ambiente; un primissimo passo è la ricerca di quel dispositivo in grado di eseguire la conversione dell'energia dell'ambiente in energia elettrica. Una possibile soluzione allo studio da qualche anno per eseguire tale conversione sono i film sottili piezoelettrici, la cui realizzazione e alcune misure preliminari sono oggetto di questa tesi.

La tecnica adoperata è una delle più versatili per la realizzazione di film sottili, ovvero lo sputtering nella configurazione magnetron in ambiente reattivo, che risulta rapido e adattabile alle varie richieste per ottenere il film con le proprietà desiderate.

Il materiale piezoelettrico depositato è il nitrato di alluminio su substrato di alluminio.



# Introduzione

L'oggetto di questo lavoro di tesi è la realizzazione di un film sottile di materiale piezoelettrico, il nitruro di alluminio, con la tecnica del magnetron sputtering e la successiva esecuzione di misure elettriche preliminari. Tali misure consistono in una prima verifica del fenomeno della piezoelettricità nel materiale depositato, del suo andamento e della sua entità.

Nel primo capitolo sono introdotti i film sottili con le loro applicazioni, segue poi una descrizione panoramica delle varie tecniche di realizzazione a partire dalla deposizione chimica e fisica da fase vapore fino ad arrivare ai metodi da fase liquida e solida.

Nel secondo capitolo è approfondita la tecnica dello sputtering, che trova una dettagliata descrizione di tutte le sue varianti, con particolare attenzione al sistema magnetron perché usato in questo lavoro.

Nel terzo capitolo è approfondito l'aspetto strutturale dei cristalli che costituiscono i film sottili, i loro difetti e la loro classificazione sulla base delle simmetrie della struttura cristallina.

Il quarto capitolo riguarda la caratterizzazione del film dal punto di vista dello spessore, attraverso l'uso del profilometro, e dal punto di vista strutturale, attraverso l'uso della tecnica di diffrazione a raggi X (XRD) e del microscopio a scansione elettronica (SEM).

Il quinto capitolo è dedicato ai fenomeni elettrici propri di alcuni materiali, in particolare alla piezoelettricità diretta e inversa, con una descrizione qualitativa dettagliata delle cause che la generano e degli effetti che si ottengono. Tale fenomeno è trattato in maniera generale anche dal punto di vista matematico ricavando le equazioni costitutive della piezoelettricità ed in maniera specifica per quanto riguarda il nitruro di alluminio ed i relativi coefficienti.

Nel sesto capitolo inizia la parte sperimentale di questa tesi, dove sono descritte tutte le attrezzature utilizzate e i passaggi compiuti per la realizzazione del deposito.

Il settimo capitolo conclude la tesi riportando i risultati ottenuti con l'oscilloscopio, in seguito a varie prove eseguite sul film, ed una loro prima interpretazione che lascia spazio a numerose possibilità di sviluppo future.



# 1. Film sottili e tecniche di deposizione

## 1.1 Introduzione sui film sottili

Si definiscono “film sottili” quei materiali il cui spessore varia in un range compreso tra le decine di nanometri e fino a qualche micrometro, ottenuti attraverso un processo di deposizione sulla superficie di un dato materiale che prende il nome di substrato. Il risultato di questo processo può portare a film, a cristalli singoli o superfici amorfe, densi o meno densi, di elevata purezza o contaminati, sottili o spessi. Il materiale sorgente che va a costituire il deposito è detto target e può essere di natura metallica (rame, alluminio, argento, oro ecc.), di lega (Al/Si, Al/Cu, Fe/Ni ecc.), isolante, magnetica o semiconduttrice (silicio, germanio ecc.).

Lo studio della realizzazione di film sottili su superfici di materiali prevalentemente crudi focalizza l'attenzione sul raggiungimento di proprietà elettrico-chimico-meccaniche desiderate per le applicazioni richieste e quindi sulla capacità di realizzazione di materiali più adatti dal punto di vista applicativo rispetto alla loro forma massiva.

La prima applicazione più comune risale al XVI secolo per la fabbricazione degli specchi in cui un film sottile di metallo sul retro di uno strato di vetro forma un'interfaccia riflettente; ora i campi applicativi dei film sottili sono vasti e variano da quello elettrico ed elettronico, come nella realizzazione di dispositivi elettronici, schermature elettriche e componentistica di precisione, a quello medico-farmacologico per la realizzazione di strumentazione per studi biologici fino ad arrivare a impieghi semplicemente decorativi. Un elenco delle applicazioni più comuni viene proposto qui di seguito.

- film metallici mono e multistrato per conduttori elettrici
- film per resistori e sensori ad alta precisione
- film ottici e acustici per trasmissioni e riflessioni
- film decorativi
- film resistenti alla corrosione
- barriere impermeabili all'umidità e ai gas
- isolanti elettrici per la microelettronica
- rivestimenti lamierini motori
- film magnetici per registrazioni (hard disk pc, film d'alluminio per CD)
- interfaccia riflettente specchi
- celle fotovoltaiche

La produzione di film sottili richiede di seguire un certo numero di step interdipendenti tra loro per ottenere un vantaggio dal punto di vista funzionale/commerciale. Il processo di deposizione deve perciò osservare determinate regole formanti una linea guida che sono:

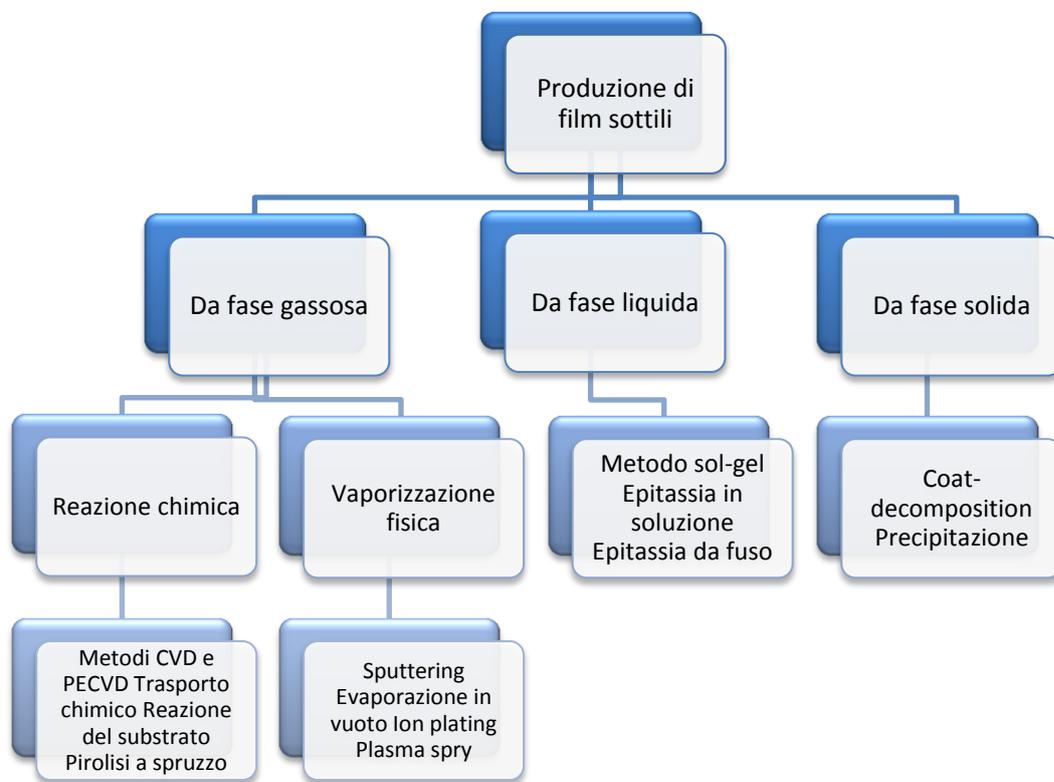
- scelta del substrato;
- definizione e specificazione delle proprietà critiche della superficie del substrato;
- sviluppo di un appropriato processo di preparazione della superficie che include la pulizia e a volte il cambio della morfologia di superficie;
- selezione del materiale da depositare (target) e struttura del film per l'adesione del film stesso e il raggiungimento delle proprietà richieste (spessore, purezza);
- organizzazione dell'attrezzatura necessaria per l'ottenimento del prodotto prefissato;
- determinazione dei parametri di processo (velocità di deposizione), parametri limite (temperatura massima raggiungibile, aderenza, pressione di lavoro ecc.) e controllo/monitoraggio della tecnica di realizzazione per un prodotto ottimale;
- sviluppo di una appropriata tecnica di caratterizzazione del film per la determinazione delle proprietà e stabilità del prodotto;
- possibilità di sviluppo di tecniche per il reprocessing o la riparazione di parti con difetti di rivestimento;

- creazioni di specifiche scritte e istruzioni di processo di realizzazione per ognuno di questi punti.

La deposizione di film sottili si basa su diverse tecniche che nel corso degli ultimi decenni sono andate via via migliorandosi permettendo di ottenere processi con rendimenti elevati. Questi processi si differenziano anzitutto dallo stato fisico in cui si trova la materia sorgente da deporre sulla superficie del substrato e precisamente si distinguono tre grandi categorie:

- deposizione di film da fase liquida (ad esempio le placcature)
- deposizione di film da fase solida (come i metodi di precipitazione)
- deposizione di film da fase gassosa (di interesse di questa tesi)

Una classificazione generale delle tecniche di deposizione di film sottili può essere schematicamente rappresentata come in Figura 1.1.

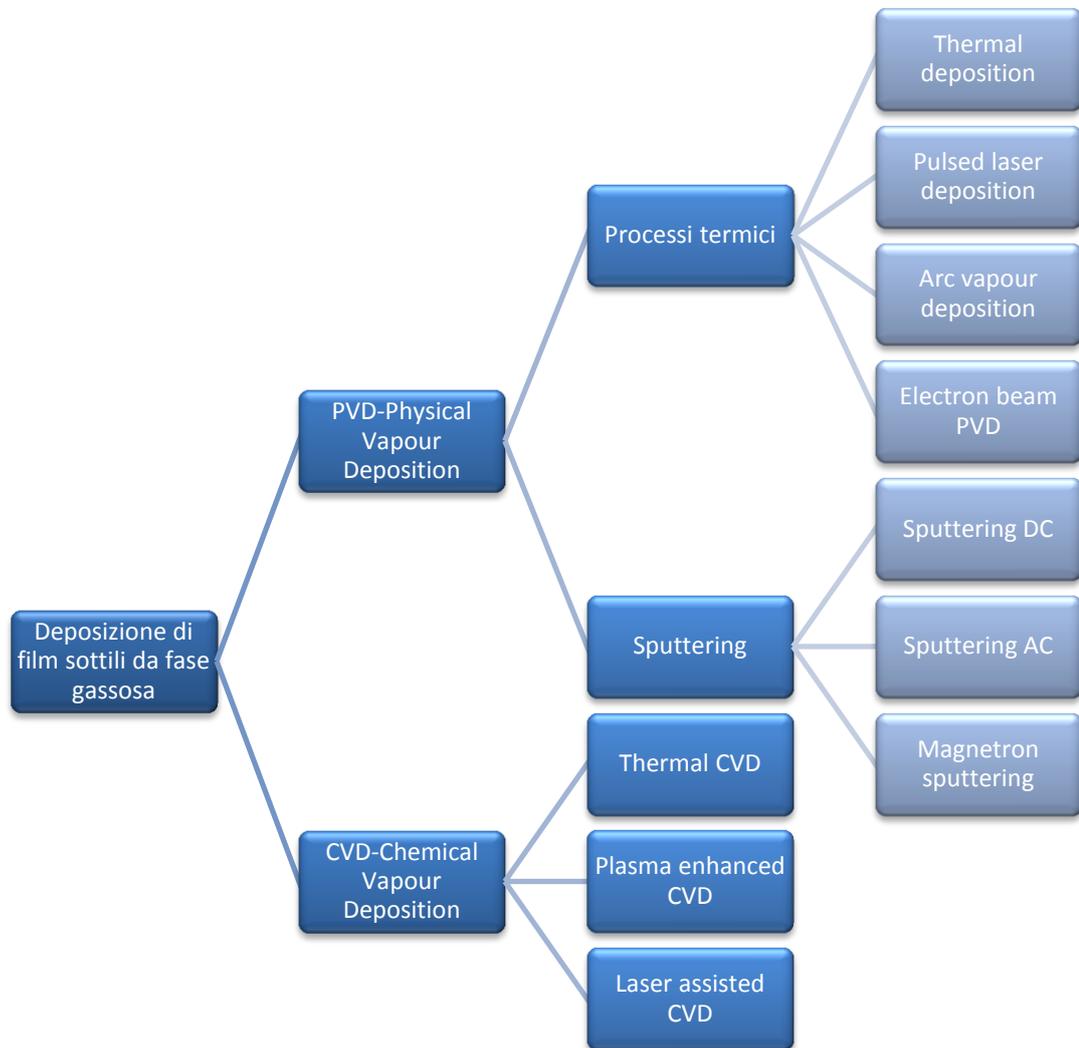


**Figura 1.1** – Classificazione delle tecniche di deposizione di film sottili

Nella produzione di film sottili quindi vi sono queste tre tipologie di tecniche di deposizione che sono influenzate da diversi fattori quali:

- velocità di deposizione richiesta
- caratteristiche del film che si vuole ottenere (spessore, aderenza, rugosità, purezza...)
- caratteristiche chimico-fisiche del target
- caratteristiche chimico-fisiche del substrato

Di interesse di questa tesi è la deposizione di film sottili da fase gassosa, processo che può essere schematizzato come in Figura 1.2.



**Figura 1.2** – Classificazione delle tecniche di deposizione di film sottili da fase gassosa

Dunque una distinzione fondamentale dei metodi di deposizione da fase gassosa si basa su:

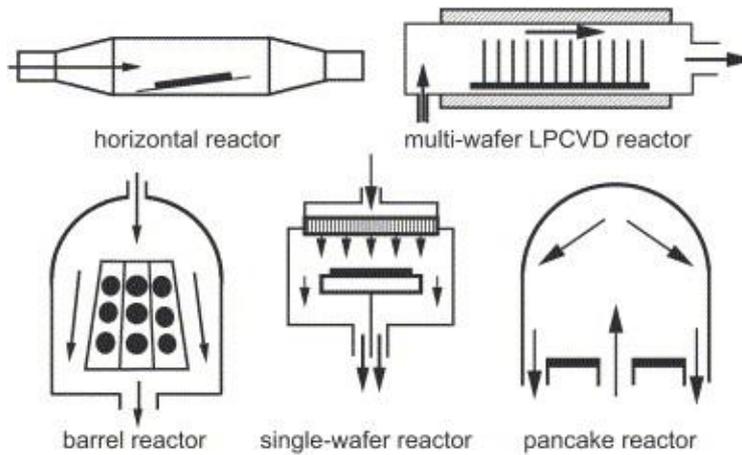
- ❖ deposizione chimica da fase vapore CVD
- ❖ deposizione fisica da fase vapore PVD

## 1.2 Deposizione chimica da fase vapore CVD

La deposizione chimica da fase vapore è una tecnica di sintesi (una serie di più reazioni chimiche consecutive) che si realizza a partire dalle molecole in forma gassosa della sostanza da depositare, le quali si decompongono termicamente sulla superficie del substrato da ricoprire. Il trasporto di tali molecole, che prendono il nome di precursore, avviene mediante l'uso di un gas (ossigeno, argon, idrogeno, azoto,...) con il quale il precursore può aver chimicamente reagito (ad esempio l'azoto nel caso di AlN) oppure non reagito (per esempio nel caso di solo argon). Il gas di processo costituisce quindi il mezzo di trasporto del precursore da depositare, ma anche dei prodotti gassosi di decomposizione che devono essere allontanati. Tale fenomeno avviene in una camera, il reattore, che mantiene la temperatura idonea per le caratteristiche del processo stesso. Sulla base del tipo di precursore, delle condizioni di deposizione e delle forme di energia introdotte nel sistema per attivare le reazioni chimiche, sono stati sviluppati differenti tipi di reattori (Figura 1.3).

Il processo CVD si distingue da quello di deposizione fisica da vapore (PVD) per una caratteristica fondamentale: mentre nel primo il materiale che va a depositarsi sul substrato diventa parte integrante

della nuova molecola formatasi e quindi vi è una reazione chimica di legame, nel secondo le molecole di processo e substrato, pur formando un corpo omogeneo, restano ben distinte.



**Figura 1.3** – Tipologie di reattore CVD

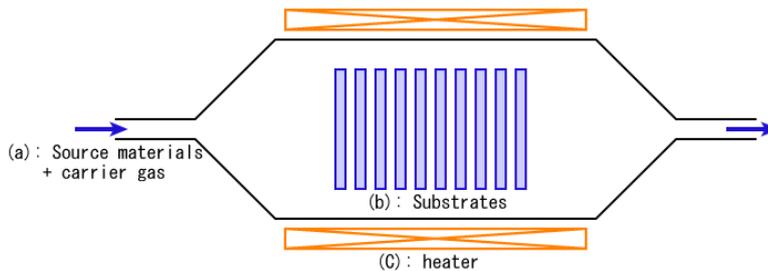
I principali vantaggi del processo CVD sono: la buona densità e omogeneità dello strato depositato; gli elevati gradi di purezza; processo semplice, di qualità, economico e riproducibile.

Gli svantaggi sono invece: la necessità di utilizzare precursori di elevata qualità; la necessità di complessi apparati strumentali di controllo; basse velocità di deposizione; elevate temperature richieste al substrato; presenza di gas spesso corrosive.

Esistono varie tipologie di CVD che possono essere distinte in:

- *CVD termico (semplice o assistito)*

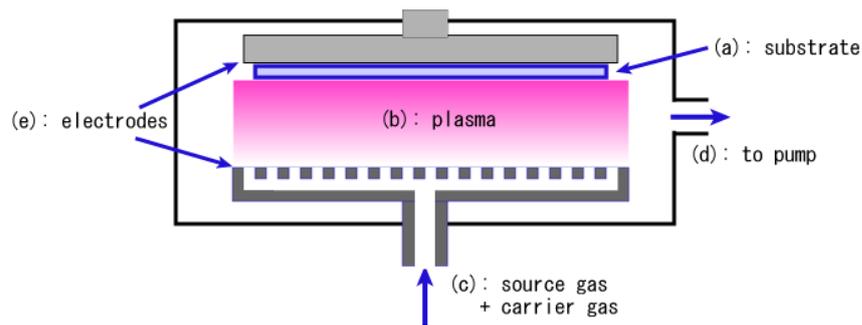
Il substrato viene riscaldato ad elevate temperature attraverso il calore sviluppato da una bobina di tipo induttivo o talvolta da lampade ad incandescenza; nella versione assistita il plasma è generato internamente alla camera per una serie di reazioni chimiche e quindi non direttamente fornito.



**Figura 1.4** – Schema di un sistema CVD termico

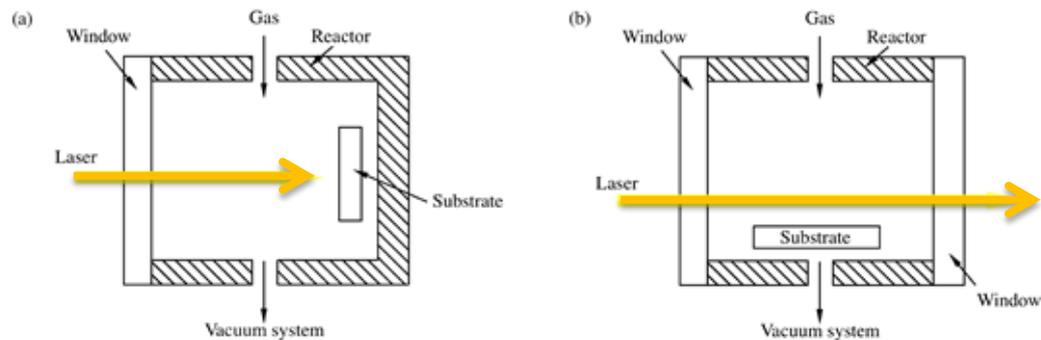
- *Plasma CVD*

Il precursore si forma dalla creazione di plasma a partire dai gas reagenti mediante la scarica tra due elettrodi. Tale scarica può essere a radio frequenza (3kHz-300GHz) o continua (DC). Questo processo consente di lavorare a temperature inferiori.



**Figura 1.5** – Schema di un sistema plasma CVD

- *CVD laser assistito (o fotochimico)*  
La deposizione del precursore sul substrato avviene attraverso l'azione di un raggio laser che può avere direzione ortogonale o parallela al substrato stesso e che colpisce il gas di processo.



**Figura 1.6** – Schema di due sistemi CVD laser assistito

### 1.3 Deposizione fisica da fase vapore PVD

La deposizione fisica da fase vapore è un metodo sottovuoto utilizzato per la deposizione di film sottili attraverso tecniche di evaporazione o di sputtering, di cui si parlerà in seguito. Il processo si basa su tecniche di deposizione atomica in cui il materiale, in seguito all'evaporazione (sublimazione) da una sorgente (target), viene trasportato attraverso il plasma atomo per atomo fino al substrato dove condensa, realizzando così la crescita cristallina del film. Lo strato risultante, il cui spessore è dell'ordine di qualche micron o meno, è spesso influenzato dal substrato per quanto concerne le proprietà chimiche e fisiche, può variare da monocristallino ad amorfo, più o meno compatto, puro o impuro, spesso o sottile. In generale si può ottenere un film con buoni risultati in termini di purezza e struttura cristallina a partire da target sia di natura metallica che dielettrica. Il PVD può essere usato per creare sia film elementari o leghe ma anche rivestimenti di composti attraverso le cosiddette deposizioni reattive: in tali processi i composti si formano attraverso una reazione chimica che avviene tra materiale che si va ad evaporare e l'ambiente gassoso creato in camera, ad esempio con l'immissione di azoto, se si vogliono creare dei nitruri, od ossigeno, nel caso di deposizioni di ossidi. L'evaporazione del materiale sorgente da depositare si può ottenere con diverse tecniche; di seguito le principali.

- *PVD termico*  
Questa tecnica, nella forma più semplice, sfrutta l'effetto Joule in cui una corrente di notevole intensità attraversa un crogiolo metallico ad elevata temperatura di fusione (ad

esempio Tungsteno o Molibdeno), il quale contiene il materiale da evaporare. Alternativamente il crogiolo può essere di materiale ceramico riscaldato radiativamente o mediante un filo metallico immerso nel crogiolo, come mostrato in Figura.

Gli stadi fondamentali del processo sono i seguenti:

- Sublimazione di un solido od evaporazione di un liquido per formare una specie aeriforme;
- Trasporto degli atomi o molecole dalla sorgente al substrato da ricoprire;
- Deposizione delle particelle sul substrato e crescita del film.

Poiché il materiale vaporizzato raggiunge il substrato con nessuna o poche collisioni con le molecole di gas residuo, essendo appunto un processo in vuoto, la distanza tra target e substrato può essere notevole, cioè si possono avere camere di deposizione di notevoli dimensioni che risentono poco dell'effetto di irraggiamento. Solitamente la fase di deposizione avviene ad una pressione tra i  $10^{-2}$  e i  $10^{-6}$  Pa.

Un difetto di questo metodo è che i materiali evaporati vengono depositati non uniformemente se il substrato ha una superficie scabra. Infatti il materiale depositato aderisce al substrato principalmente da una singola direzione (angolo di vista del crogiolo), quindi le sporgenze impediscono al materiale evaporato di ricoprire alcune aree, con un effetto ombra. Per questo negli impianti più avanzati, i substrati sono fatti ruotare con un movimento planetario attorno alla normale al crogiolo, in modo da ricoprire in maniera uniforme le strutture sottostanti e garantire una maggiore omogeneità nel film.

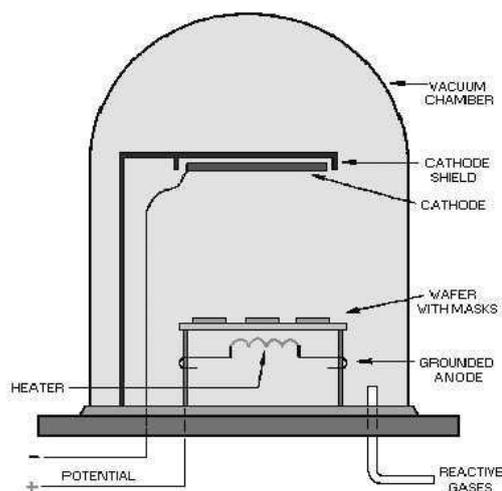
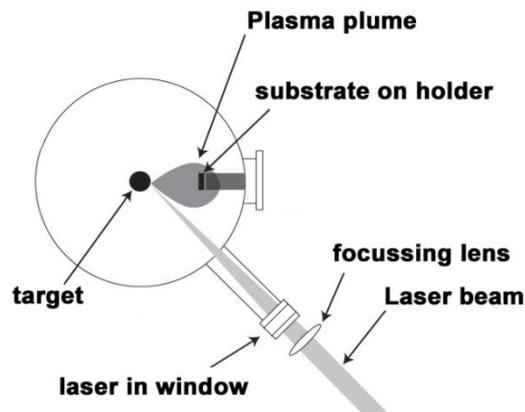


Figura 1.7 – Schema di un sistema PVD termico

- *PVD ad arco*  
La deposizione ad arco opera in modo molto simile a quella termica; si basa sull'esposizione di un elettrodo, costituito dal materiale da depositare, all'effetto di un arco ad alta corrente e bassa tensione. In questo modo le particelle emesse risultano fortemente ionizzate e possono essere attratte facilmente dal substrato, nel caso in cui quest'ultimo venga polarizzato. Il movimento dell'arco può essere casuale o direzionato.
- *PVD ad impulsi laser*  
L'evaporazione del materiale è ottenuta grazie all'azione di un raggio laser ad alta potenza che colpisce il materiale da depositare, come si vede in Figura 1.8. Una volta che il laser è assorbito dal target, la sua potenza è prima convertita in eccitazione elettronica e poi in energia termica, meccanica e infine chimica, causando l'emissione di particelle dal target sotto forma di pennacchio che investe il substrato. I vantaggi di questa tecnica sono l'elevata velocità di deposizione e l'impiego di temperature più basse rispetto agli altri processi.

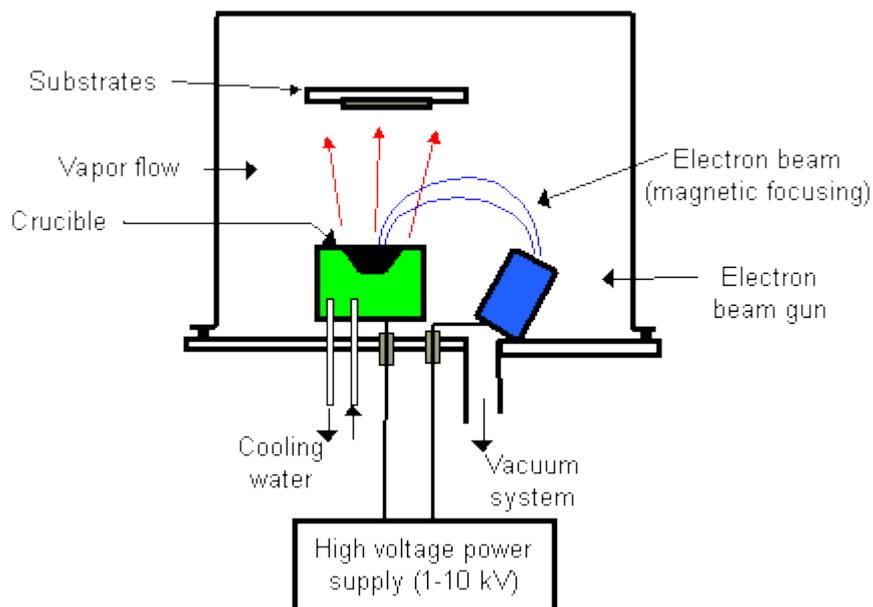


**Figura 1.8** – Schema di un sistema PVD ad impulsi laser

- *PVD a cannone elettronico*

Il calore necessario all'evaporazione del materiale è prodotto da una fascio di elettroni accelerati, come mostrato in Figura 1.9. Si parte da un filamento che riscaldato genera una grande corrente elettronica, anche di qualche Ampere; tale fascio viene poi accelerato tra il filamento e l'anodo ad una elevata tensione ed infine viene opportunamente deviato, mediante un adeguato campo magnetico, in maniera da evitare che il filamento che emette gli elettroni sia esposto al materiale da evaporare. Il crogiolo in cui è contenuto il materiale da evaporare è in genere di grafite per la sua alta temperatura di fusione. A sua volta il crogiolo di grafite è contenuto in un dissipatore di calore di rame. Gli elettroni incidenti dissipano così la loro energia cinetica nel materiale e ne provocano il riscaldamento e la successiva evaporazione.

Un vantaggio di questa tecnica è che i film sono meno contaminati rispetto al caso della evaporazione termica dal momento che il materiale da evaporare fonde localmente e i crogioli si mantengono ad una temperatura relativamente bassa.



**Figura 1.9** – Schema di un sistema PVD a cannone elettronico

- *Sputtering*  
La tecnica di sputtering, oggetto di questo lavoro di tesi, verrà trattata in dettaglio nel prossimo capitolo.

## 1.4 Deposizione da fase liquida e solida

Oltre ai metodi sopra descritti di deposizione di film sottili da fase vapore, esistono anche dei metodi che prevedono la realizzazione dei film partendo da un materiale allo stato liquido o solido.

Le tipologie sono le seguenti:

- *Decomposizione termica*  
Prende anche il nome di *termolisi* e consiste nell'utilizzare dell'energia termica per la scissione dei legami chimici; in questo tipo di processo il materiale è un composto organometallico disciolto in un solvente organico, con cui viene rivestito il substrato. I film prodotti sono principalmente ossidi, superconduttori e ferriti.
- *Metodo sol-gel*  
Costituisce uno dei principali metodi per la fabbricazione di depositi in materiale ceramico. Il processo prevede la sintesi di soluzioni (*sol*) che costituiscono i precursori per la successiva formazione di un *gel* attraverso reazioni di idrolisi e condensazione; il sol può essere applicato al substrato in diverse maniere, come si vede in Figura 1.10. Trattamenti termici successivi di essiccazione e solidificazione vengono generalmente impiegati per eliminare la fase liquida dal gel ed incrementare le proprietà meccaniche.

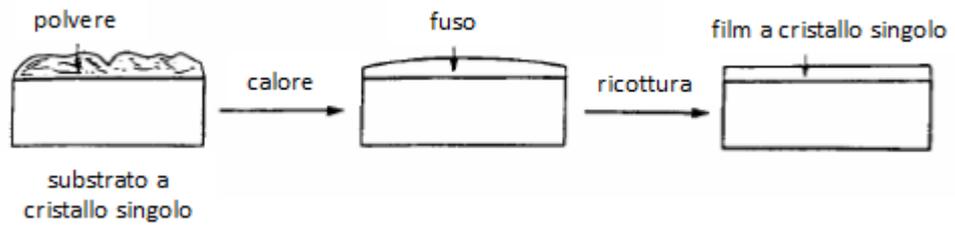


**Figura 1.10** – Tecniche di ricoprimento del substrato nel metodo sol-gel

- *Epitassia da fase liquida*  
Si intende la deposizione di film sottili di materiale cristallino su un substrato monocristallino, che ne indirizza la crescita e ne determina le proprietà strutturali, attraverso la sua immersione in una soluzione fusa supersatura. L'epitassia può definirsi *omoepitassia* quando il materiale epitassiale è lo stesso del substrato massivo, oppure *eteroepitassia*, quando il materiale epitassiale è chimicamente differente dal substrato. Un problema che

limita il campo di applicazione di questa tecnica è legato all'uso di substrati di cristalli singoli che non fondano.

- *Epitassia da sali fusi*  
Una certa quantità in polvere del materiale che andrà a costituire il deposito viene fusa direttamente sul substrato a cristallo singolo, segue poi una fase di raffreddamento graduale fino a formare il film.



**Figura 1.11** – Procedimento di formazione del film nell'epitassia da sali fusi

## 2. PVD mediante Sputtering

### 2.1 Il processo fisico dello Sputtering

Lo sputtering è una tecnica usata per depositare film sottili di natura isolante, semiconduttiva, metallica o di lega su un substrato attraverso la rimozione fisica di atomi da una superficie dovuta al bombardamento energetico di particelle. Il primo passaggio è la creazione di un plasma in seguito alla scarica tra due elettrodi (anodo e catodo), la quale provoca la ionizzazione di un gas (tipicamente Argon) ad elevata purezza e bassa pressione; successivamente tali ioni sono accelerati verso il materiale sorgente da depositare, ovvero il target, da cui, per trasferimento di energia, si liberano delle particelle (*adatom*) erose dalla superficie del target. Gli atomi liberati dal target sono atomi neutri che non risentono del campo elettrico generato dalla scarica e vanno perciò a depositarsi sul substrato. Gli ioni invece devono possedere una sufficiente energia cinetica tale da riuscire a scalzare gli atomi dal target. In genere ciò non avviene con un singolo urto ma con una serie di collisioni a catena che trasferisce il momento posseduto dagli ioni agli atomi della superficie, i quali a loro volta scambiano un momento con gli atomi situati più in profondità secondo un effetto a catena che termina con l'espulsione di uno o più adatom.

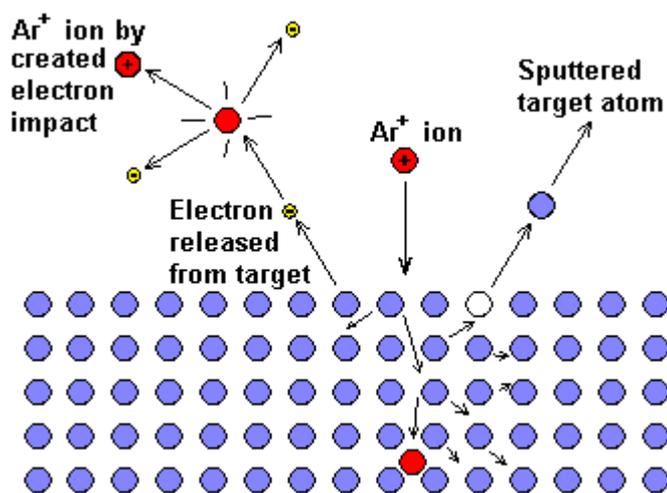


Figura 2.1 – Rappresentazione del fenomeno dello sputtering

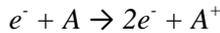
Oltre a quanto descritto sopra, si evidenzia la possibilità che gli ioni non abbiano sufficiente energia, con la conseguenza che potrebbero essere riflessi o assorbiti dal target stesso. Nel fenomeno vi è anche l'emissione di elettroni secondari che sono fondamentali nella deposizione del film. La Figura 2.1 mostra anche che l'emissione di particelle dal target non avviene nel punto preciso di collisione dello ione ma, in seguito alla catena di trasferimento del momento, avviene in una zona adiacente al punto di impatto.

### 2.2 Modello di Townsend per la generazione di un plasma

Un plasma viene generato fornendo ad un gas una energia sufficiente da indurne la dissociazione in ioni ed elettroni. Ciò è possibile per mezzo di una scarica che si manifesta tra due elettrodi, ricorrendo a tensioni continue o alternate.

Il fenomeno della scarica può essere spiegato facendo riferimento al modello di Townsend. Si parta col considerare due elettrodi piani e paralleli tra i quali sia presente il gas di processo e 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 una coppia di elettroni; tale processo di ionizzazione per urto è del tipo:

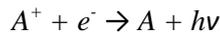


Gli elettroni prodotti vengono a loro volta accelerati dal campo elettrico, collidendo con altri atomi di gas e liberando ulteriori ioni ed elettroni; ne deriva un processo di ionizzazione a cascata.

Gli ioni A<sup>+</sup> vengono invece accelerati verso il catodo, rilasciando per collisione i cosiddetti elettroni secondari che partecipano attivamente ai processi di ionizzazione. 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;
- Termoionizzazione: 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 deionizzazione, detti anche fenomeni di ricombinazione, che consistono nella perdita di particelle cariche dal plasma e sono del tipo:



dove:

$h$  = costante di Plank

$\nu$  = frequenza

L'innesco della scarica è ottenuto applicando agli elettrodi una tensione superiore ad un valore di soglia, dipendente dalla pressione del gas di processo  $p$  e dalla distanza tra gli elettrodi  $d$ :

$$V_{innesco} = \frac{B \cdot pd}{\log(A \cdot pd) - \log\left[\log\left(1 + \frac{1}{\gamma}\right)\right]} \quad (2.1)$$

dove A, B e  $\gamma$  sono dei coefficienti che dipendono dal gas di processo utilizzato.

L'equazione (2.1) costituisce la *legge di Paschen* e consente di tracciare le curve di Figura 2.2.

Si può quindi osservare che:

- 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 autosostenersi; nella zona intermedia è invece sufficiente una tensione più bassa, dell'ordine delle centinaia-migliaia di volt.

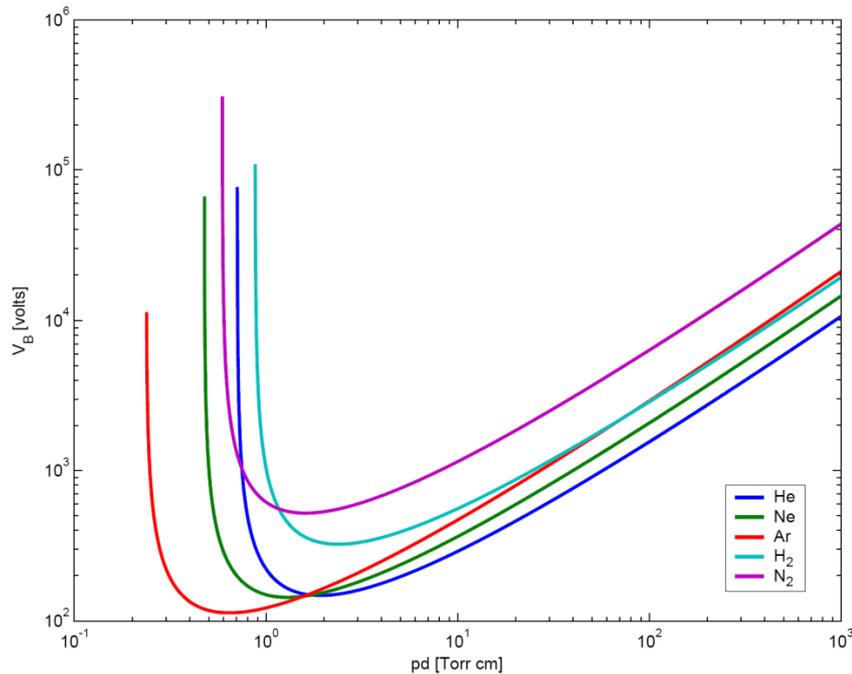


Figura 2.2 – Curve di Paschen per Elio, Neon, Argon, Idrogeno e Azoto

### 2.2.1 Grado di ionizzazione ed efficienza di sputtering

Il grado di ionizzazione rappresenta 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:

$$\alpha = \frac{n}{n+n_0} \quad (2.2)$$

Si nota che:

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

Di conseguenza:

$$0 \leq \alpha \leq 1$$

Un altro parametro fondamentale è rappresentato dall'efficienza di sputtering definita dal seguente rapporto:

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

e rappresenta la velocità di erosione del target; il suo valore è fortemente influenzato dai seguenti parametri:

- Energia degli ioni incidenti
- Angolo di incidenza degli ioni bombardanti
- Massa degli ioni incidenti

- Corrente ionica per unità di superficie
- Struttura cristallina del target

I processi di Sputtering di uso più comune sono caratterizzati da un numero di atomi emessi per particella incidente, compreso nell'intervallo tra  $10^{-1} \div 10$ .

Dei punti precedentemente elencati, si analizza ora l'influenza dell'angolo di incidenza degli ioni sull'efficienza di sputtering. Da una prima analisi geometrica si può intuire che l'incidenza obliqua degli ioni sul target va ad aumentare la resa di sputtering: con un'incidenza non perpendicolare è più facile che le collisioni trasmettano agli atomi una componente di velocità diretta verso l'esterno del target.

Dal punto di vista della massa invece la resa maggiore si ha quando gli ioni incidenti sono caratterizzati da una massa paragonabile a quella degli atomi del materiale, dando luogo ad un urto il più possibile elastico, in cui si ha la conservazione dell'energia cinetica e della quantità di moto.

La dimostrazione teorica viene dalla legge di conservazione dell'energia e dei momenti trasferiti in cui l'energia  $E_t$  trasferita dalla collisione fisica tra atomi è data da:

$$\frac{E_t}{E_i} = \frac{4M_t M_i \cos^2 \theta}{(M_t + M_i)^2} \quad (2.3)$$

dove:

- $E_t$  = energia particella del target
- $E_i$  = energia particella incidente
- $M_t$  = massa particella del target
- $M_i$  = massa particella incidente
- $\theta$  = angolo di incidenza tra la direzione della particella incidente e la normale al target

Dall'equazione (2.3) risulta che la massima energia trasferita si ha quando  $\cos \theta = 1$  cioè l'angolo di incidenza è nullo e quando  $M_t = M_i$ . Tuttavia avere massima energia trasferita non implica essere nella migliore condizione per scalzare le particelle dal target, infatti la resa di sputtering in funzione dell'angolo aumenta fino ad un massimo per poi decrescere rapidamente a causa della riflessione degli ioni stessi per inclinazioni prossime a zero gradi.

### 2.2.2 Parametri di processo

Nel processo di sputtering possono essere controllati vari parametri, i quali hanno effetto sulla qualità del processo stesso e sulle caratteristiche del film che si vuole depositare; questi parametri sono:

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

Nello specifico, un aumento della potenza di alimentazione della scarica comporta in maggior flusso e una maggiore energia cinetica degli ioni e quindi un incremento della mobilità degli adatom; il tutto porta ai seguenti effetti:

- Aumento dell'efficienza di sputtering
- Aumento del tasso di deposizione
- Maggiore temperatura del target e del substrato
- Maggiore cristallinità del film
- Diminuzione della resistività del film

Così come la potenza, anche la pressione del gas ionizzato ha principalmente effetto sulla mobilità degli ioni; pressioni alte riducono il cammino libero delle particelle nel plasma poiché si verificano più collisioni nel percorso tra target e substrato. Al crescere della pressione si ha che:

- Diminuisce il tasso di deposizione;
- Diminuisce la grandezza dei grani cristallini e quindi aumenta la struttura amorfa del deposito;
- Aumenta la resistività del film.

Anche la distanza target-substrato influisce in maniera proporzionale sul tasso di deposizione.

## 2.3 Configurazione dei vari processi di sputtering

Finora si è parlato della tecnica di sputtering in generale, tuttavia se ne possono distinguere diverse a seconda del tipo di alimentazione con cui viene generata la scarica che ionizza il gas e del tipo di film che si intende realizzare. Di seguito si ha una descrizione delle diverse tipologie.

### 2.3.1 Sputtering DC a diodo

Questa tecnica, detta anche sputtering catodico o sputtering a diodo, è rappresentata schematicamente in Figura 2.3 dove compare una coppia di elettrodi metallici paralleli.

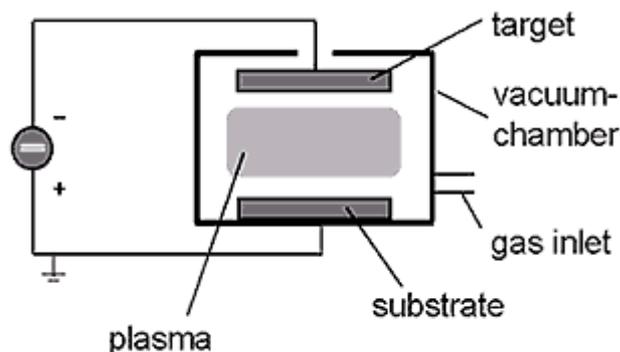


Figura 2.3 – Schema elementare dello sputtering DC a diodo

Il target metallico è ubicato sulla sommità del catodo, il quale è connesso al terminale negativo dell'alimentatore, mentre il substrato è ad esso affacciato per favorire la deposizione del film sottile; l'anodo è collegato elettricamente a terra, unitamente alle pareti della camera di sputtering. Una volta raggiunti i desiderati livelli di vuoto, l'alimentazione continua tra anodo e catodo (da 200 fino a oltre 1000 V) crea la cosiddetta scarica a bagliore per l'effetto luminoso che provoca; tale scarica ionizza il gas di processo (in genere Argon) e i corrispondenti ioni vengono quindi attratti dal catodo andando a bombardarne la superficie.

Il processo di sputtering è fortemente influenzato dalla pressione di lavoro: per pressioni troppo basse il cammino libero medio degli elettroni tra due collisioni successive è elevato, l'efficienza di ionizzazione è bassa e la scarica tende quindi ad estinguersi; si hanno pertanto bassi valori del rate di deposizione. Per pressioni troppo elevate il cammino libero medio degli elettroni è basso, aumentano gli eventi di ionizzazione e cresce il valore della corrente di scarica. Gli atomi rilasciati dal target risentono di frequenti collisioni portando ad una riduzione del tasso di deposizione. E' quindi importante saper individuare un giusto intervallo di pressioni per effettuare la deposizione.

I processi di sputtering DC costituiscono una soluzione scarsamente utilizzata in ambito produttivo, a causa dei bassi tassi di deposizione ottenibili (dell'ordine di qualche centinaio di Å/min per molti metalli). Le attività di ricerca hanno portato all'affermazione di tecniche a più elevato valore del rendimento di sputtering; tra le soluzioni proposte si ricorda la tecnica di sputtering in presenza di polarizzazione del substrato o di un sistema magnetron. Un'ulteriore limitazione deriva dal punto di vista dei materiali che si possono depositare, infatti se si adotta un target di materiale isolante non è più possibile ottenere la scarica se non in corrente alternata.

### 2.3.2 Sputtering DC a triodo

Una variante della tecnica DC a diodo è quella di usare un filamento incandescente, che funge da terzo elettrodo, come sorgente elettronica stabilendo di fronte al target una ionizzazione del gas dal quale vengono estratti gli ioni applicando un potenziale negativo al target; in questo caso si genera un plasma che viene detto separato. Uno svantaggio di questa tecnica è che si ottiene un plasma di densità non uniforme sulla faccia del target causando una erosione disomogenea dello stesso; questa configurazione trova scarse applicazioni con l'avvento della tecnologia magnetron illustrata in seguito.

### 2.3.3 Sputtering AC

La tecnica di sputtering AC rappresenta il superamento del problema legato all'uso di target dielettrici; infatti, a differenza del sistema in DC in cui il target doveva essere solo metallico, ora è possibile creare film anche di materiale isolante. La principale differenza sta nel metodo di alimentazione della scarica, che in questo caso è in corrente alternata.

Applicando una corrente alternata a frequenza industriale si ha che durante ogni semiperiodo della sinusoide un elettrodo si comporta da catodo, venendo bombardato da ioni positivi, e l'altro da anodo attirando elettroni che vanno ad annullare le cariche positive formatesi sul target. In queste condizioni si ha una corrente mediamente nulla, quindi bisogna aumentare di molto la tensione del campo per far avvenire la scarica.

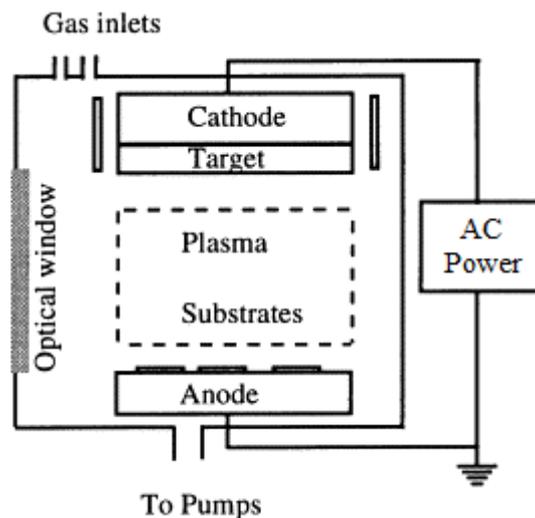


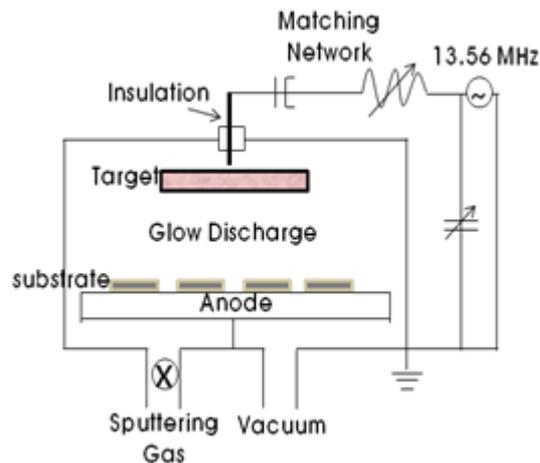
Figura 2.4 – Schema elementare dello sputtering AC

La Figura 2.4 illustra il sistema di scarica AC tra una coppia di elettrodi che può essere visto come la stessa configurazione planare del sistema di sputtering DC a diodo con l'interposizione di un dielettrico tra catodo e plasma. Applicando un potenziale alternato accade che per mezzo ciclo gli ioni sono accelerati dal plasma verso la superficie con sufficiente energia per estrarre atomi, mentre per l'altra metà di ciclo gli elettroni sono accelerati verso la superficie stessa del target per annullare la formazione di cariche positive. Resta tuttavia da superare il problema legato al mantenimento della scarica.

### 2.3.4 Sputtering RF (radiofrequenza)

Il problema illustrato nel precedente paragrafo è superato con un sistema di sputtering che opera con tensioni alternate a frequenza compresa tra 1 MHz e 50 MHz, ovvero alla frequenza radio. Più precisamente la frequenza radio messa a disposizione dall'autorità delle telecomunicazioni per non interferire con canali di telecomunicazione è di 13,65 MHz.

Nello sputtering AC si è parlato di frequenza industriale della tensione di alimentazione la quale genera una corrente di scarica media nulla; per radiofrequenze invece si sfrutta la differenza di comportamento degli ioni rispetto agli elettroni. Infatti l'attività energetica di movimento delle particelle è maggiore ma gli ioni, non riuscendo più a seguire le variazioni rapide del campo elettrico e avendo una massa maggiore degli elettroni, non fanno in tempo a transitare dal plasma agli elettrodi i quali assumono per la gran parte del ciclo una carica negativa rendendo così la corrente di scarica non nulla.



**Figura 2.5** – Schema elementare sputtering AC alimentato in radiofrequenza

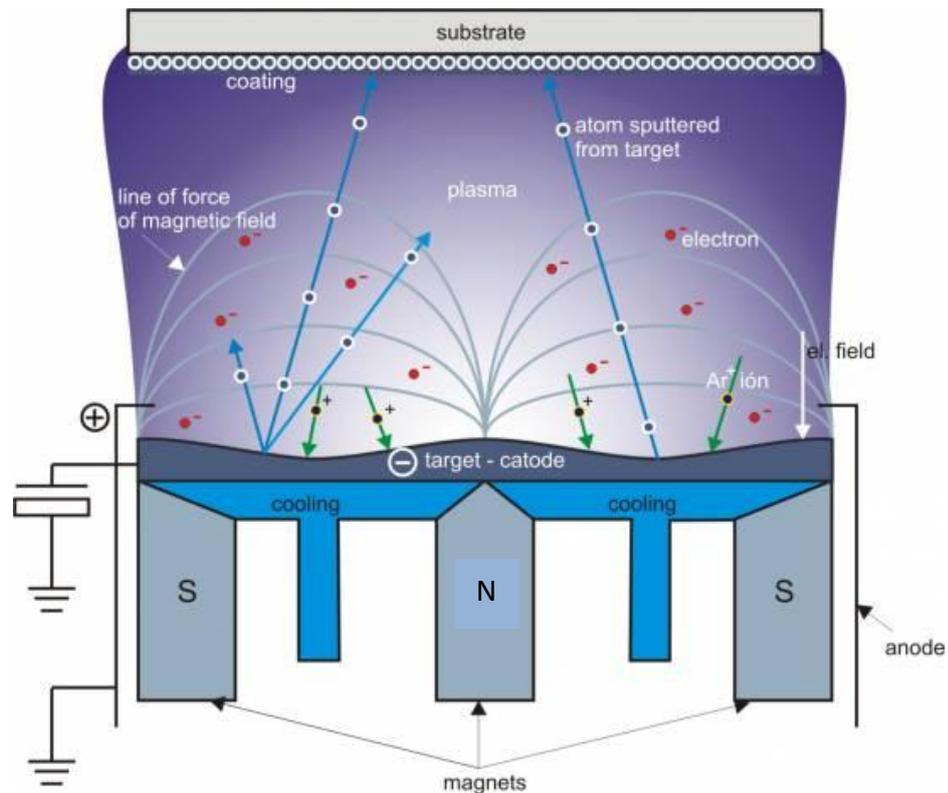
Come si vede dalla Figura 2.5, poiché la scarica è vista dal sistema come un carico ohmico-capacitivo, è necessario affiancare all'alimentazione un'impedenza di accoppiamento in modo da portare il più possibile in fase tensione e corrente di scarica ottenendo così il massimo trasferimento di potenza. Lo sputtering a radio frequenza viene utilizzato soprattutto per la deposizione di film di materiale non conduttivo, sebbene la resa sia bassa e le proprietà del film siano scarse.

### 2.3.5 Magnetron sputtering DC

Il sistema *magnetron sputtering* è essenzialmente una variante dello sputtering DC, tuttavia è migliore dal punto di vista prestazionale. Anch'esso utilizza una sorgente in corrente continua per attivare il plasma e per creare una corrente di ioni che bombardano il bersaglio. L'obiettivo è quello di rendere più efficiente lo sputtering aumentando il tasso di ionizzazione; ciò è possibile introducendo un campo magnetico che si sovrappone alla scarica in prossimità della superficie del target. Grazie a questa modifica gli elettroni presenti nel plasma risentono del campo magnetico che li intrappola sopra il target e li utilizza per ionizzare maggiormente il gas inerte della scarica determinando un più elevato numero di ioni rispetto al caso senza campo magnetico; l'aumento di ioni comporta quindi una maggiore erosione del target.

La Figura 2.6 mostra la configurazione di campo magnetico che si ottiene ponendo alternativamente magneti Nord-Sud sotto il catodo: grazie a tale configurazione, gli elettroni restano intrappolati in prossimità del target. I magneti utilizzati sono generalmente dei magneti permanenti o anche degli elettromagneti.

E' necessario un apposito sistema di raffreddamento dei magneti poiché il surriscaldamento dei magneti permanenti va evitato, perché risulta dannoso per le loro prestazioni.



**Figura 2.6** – Modello del sistema magnetron sputtering

Un ruolo importante nel processo è giocato dagli elettroni secondari: questi non vengono liberati istantaneamente nel momento del bombardamento degli ioni sul target ma successivamente aumentando il numero delle collisioni e quindi permettendo di operare a pressioni più basse e a tensioni di scarica meno intense rispetto ai metodi precedenti.

La densità di corrente  $J$  al bersaglio, ovvero al target, non è uniforme a causa della configurazione del campo magnetico; la maggiore densità di corrente si verifica dove il campo magnetico è parallelo al target, poiché in tale zona gli elettroni sono più numerosi (per la configurazione magnetica) e si hanno, per urto con gli atomi del gas di scarica (tipicamente Argon), più ioni Argon che colpiscono quindi il target. A causa di questa non uniformità della densità di corrente, la figura mostra una erosione non uniforme del target e si ottiene una curva caratteristica corrente - tensione simile a quella di un diodo, per questo viene chiamato sputtering a diodo. La disuniformità della densità di corrente  $J$  condiziona anche la distribuzione angolare degli atomi emessi dal bersaglio; si ha un andamento che segue approssimativamente la funzione  $\cos \theta$  rispetto alla normale alla superficie del target.

La configurazione DC con sistema magnetron rappresenta una delle tecniche più usate in ambito industriale per la produzione di film sottili.

Di seguito è illustrata la sezione di un bersaglio di Alluminio e la relativa foto che mette in luce un consumo non uniforme come spiegato sopra.

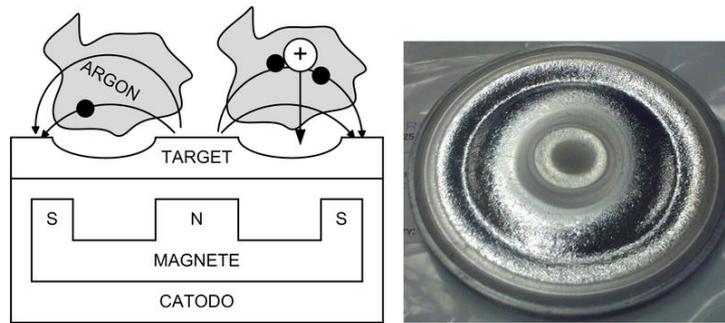


Figura 2.7 – Sezione trasversale dello schema e foto di un bersaglio di Alluminio

### 2.3.5.1 Configurazioni magnetron

La forma di catodo più diffuso nel sistema magnetron è quello di tipo circolare/planare, la cui geometria presenta le superfici di target e anodo parallele. Secondo questo modello la disposizione dei magneti permanenti, tipicamente realizzati in NdFeB o Samario-Cobalto, è al di sotto del target circolare, con uno o più magneti di una determinata polarità disposti al centro, mentre all'esterno si realizza una corona circolare con degli altri magneti aventi polarità opposta.

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
- Configurazione mista

#### Configurazione bilanciata

Una configurazione si dice *bilanciata* quando il flusso del campo di induzione magnetica  $B$  che passa per i magneti centrali si richiude totalmente sui magneti della corona esterna come si vede dalla Figura 2.8.

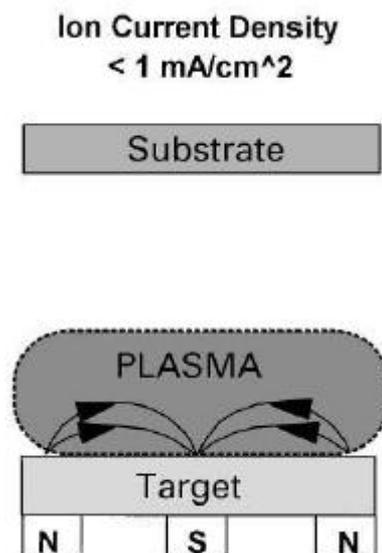


Figura 2.8 – Configurazione magnetron bilanciata

Con questo sistema il plasma rimane fortemente confinato nella regione del target con la conseguenza che il substrato che sta all'esterno di questa regione è soggetto ad una bassa densità di plasma e quindi la corrente ionica assorbita dal substrato stesso non è sufficiente ad ottenere una efficace deposizione degli atomi.

Un'alternativa a questo problema potrebbe essere la polarizzazione negativa del substrato con lo scopo di aumentare l'energia degli ioni ma con svantaggi significativi in termini di stress e difetti cristallini nei film sottili peggiorando quindi le proprietà. Appare evidente perciò la difficoltà di realizzare deposizioni dense su superfici estese ricorrendo a configurazioni di questo tipo.

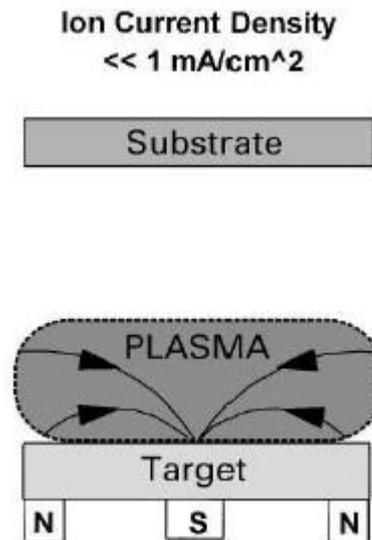
### Configurazione sbilanciata

Con la *configurazione sbilanciata* si cerca di risolvere il problema precedentemente esposto permettendo ad alcuni elettroni di sfuggire alla trappola magnetica in favore di una maggiore densità di plasma anche in zone più lontane dal target e quindi vicine al substrato, in modo da aumentare l'attività di bombardamento ionico sullo stesso, utile ad una deposizione più efficiente.

Si distinguono due tipologie di configurazione sbilanciata:

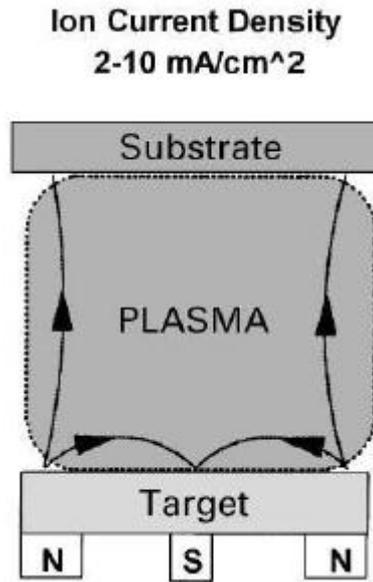
- sbilanciata di *tipo 1*
- sbilanciata di *tipo 2*

Nella *configurazione sbilanciata di tipo 1* il magnete centrale produce un flusso  $B$  maggiore rispetto ai magneti esterni perciò non tutte le linee di campo si richiudono con quest'ultimi ma risultano dirette verso le pareti della camera. Il risultato consiste in un ulteriore abbassamento della densità di plasma sul substrato, se esso si trova affacciato al target, mentre la densità di plasma si intensifica nel caso di substrati in posizioni decentrate.



**Figura 2.9** – Configurazione magnetron sbilanciata di tipo 1

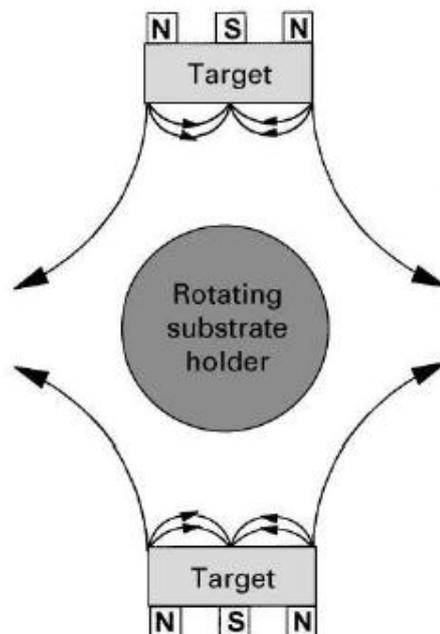
Nella *configurazione sbilanciata di tipo 2* (la stessa del sistema presente in laboratorio, utilizzato per l'esperienza di questa tesi) si verifica il contrario del caso precedente, ovvero l'intensità del campo di induzione  $B$  prodotto dai magneti esterni è maggiore di quello prodotto dal magnete interno. Questo fa sì che non tutte le linee di campo riescano a chiudersi centralmente, ma che alcune si dirigano verso il substrato trascinando con loro alcuni elettroni secondari che vanno ad aumentare la densità del plasma nelle regioni decentrate. In questo modo non si rende più necessaria una polarizzazione del substrato. Infine la corrente ionica sul substrato è direttamente proporzionale alla corrente sul target, così come il tasso di deposizione, ed è costituita da un elevato flusso di ioni.



**Figura 2.10** – Configurazione magnetron sbilanciata di tipo 2

### Configurazione mista

L'ultima configurazione è quella che utilizza magnetron multipli e deriva da una combinazione delle prime due. Posizionando magneti adiacenti della stessa polarità, gli effetti sono simili alla configurazione sbilanciata di tipo 1 e si ottiene la configurazione *mirrored* rappresentata in Figura 2.11. Posizionando invece magneti adiacenti con polarità opposte, il substrato viene lateralmente investito dalle linee di campo e l'efficienza aumenta all'aumentare della distanza tra target e substrato. Quest'ultima configurazione si indica con l'acronimo *CFUBMS*, ovvero *Close Field Unbalanced Magnetron Sputtering*.

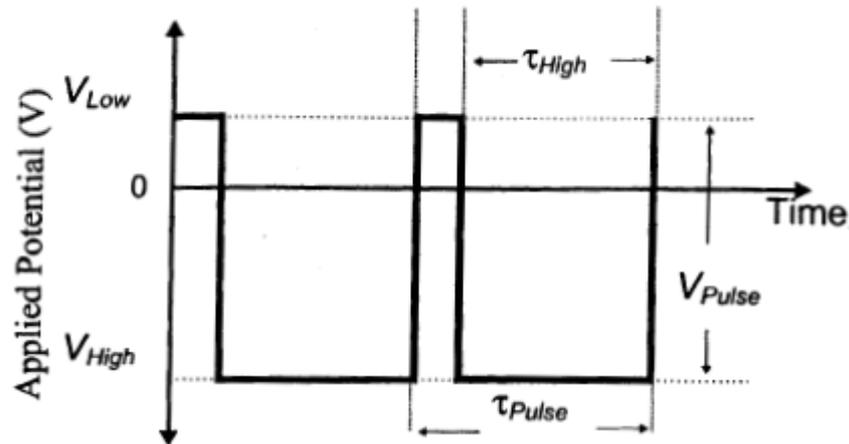


**Figura 2.11** – Sistema magnetron in configurazione mirrored visto dall'alto

### 2.3.6 Magnetron sputtering Pulse DC

Una variante della tecnica magnetron sputtering DC prevede un'alimentazione pulsata per la generazione della scarica. La forma d'onda è quadra unipolare o bipolare in un intervallo di frequenze compreso tra i 50 kHz fino ai 250 kHz.

Di seguito viene riportato un esempio di onda quadra, nello specifico un'onda quadra bipolare asimmetrica (bipolare perché è sia positiva che negativa, con componente negativa maggiore; asimmetrica rispetto all'asse delle ordinate).



**Figura 2.12** – Esempio di onda quadra asimmetrica bipolare per Pulse DC magnetron sputtering

Lo scopo principale di questo tipo di alimentazione è l'eliminazione del cosiddetto effetto di "scomparsa dell'anodo" che si verifica nella deposizione da sputtering DC di film di materiale isolante, il quale crea uno strato di isolamento della superficie dell'anodo neutralizzando la sua carica iniziale necessaria per sostenere la scarica per la ionizzazione del gas.

L'effetto di un'alimentazione pulsata consente una sorta di ripulitura del target da eventuale strato di ossido (non conduttivo) nel momento in cui la tensione passa per lo zero, sebbene la durata sia una piccola frazione del periodo dell'onda stessa.

Il vantaggio delle configurazioni di sputtering DC pulsato e sputtering AC sta nella possibilità di realizzare la deposizione di qualsiasi tipo di materiale, anche isolante. Le tecniche in DC pulsato e in AC trovano applicazione in abbinamento a bersagli non conduttivi o bersagli conduttivi in atmosfera reattiva (cioè con gas di processo non del tutto inerte, come spiegato nel paragrafo successivo).

### 2.4 Sputtering reattivo

La tecnica dello sputtering reattivo è applicabile a tutti i tipi di processo visti in precedenza e viene adottata per la realizzazione di film in materiale composito; secondo questo metodo si va ad immettere nella camera di deposizione del gas reattivo oltre al normale gas di processo.

Il gas reattivo varia a seconda del film che si desidera ottenere: Ossigeno per depositare degli ossidi, Azoto per depositare dei nitruri, Zolfo per depositare dei solfuri, ecc. (nel lavoro specifico di questa tesi si è utilizzato dell'Azoto per depositare nitruro di alluminio).

Il termine reattivo deriva dal fatto che questo gas non ha più la funzione di bombardamento del target ma di reazione chimica con il materiale del target al fine di ottenere determinati composti, per questo si parla di deposizione chimico-fisica.

Dal punto di vista della fisica dello sputtering, si è detto che il principio fondamentale si basa sulle collisioni ioniche necessarie a scalzare gli atomi del target da depositare poi su un substrato e tale processo è influenzato dalla massa del gas di processo. Nella pratica si usano miscele di gas reattivo e gas inerte (Argon).

## 2.5 Target

Il target è il materiale massivo di cui si intende fare il deposito; si presenta come un blocco di forma generalmente cilindrica ad elevata purezza e di diametro variabile a seconda del sistema.

I materiali disponibili in commercio sono vari.

Il bombardamento della superficie del materiale comporta un innalzamento della sua 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.

Durante lo sputtering la maggior parte delle particelle scalzate dal target sono atomi neutri che non risentono del campo elettrico applicato e vanno a depositarsi sul substrato indisturbati. Tuttavia nel caso del magnetron sputtering, come quello utilizzato per questo lavoro, l'erosione del target non è omogenea su tutta la superficie poiché il plasma rimane confinato in determinate zone.

Il problema della non uniformità del consumo del target ha due effetti principali:

- possibilità di rottura del target nelle zone soggette a maggior erosione;
- spreco di materiale in quanto il target viene sostituito anche se in alcune parti lo spessore sarebbe ancora sfruttabile.

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 o essere soggetto ad ossidazione, come nel caso di target metallici; durante questa fase il substrato rimane coperto.

## 2.6 Substrato

La scelta del substrato su cui effettuare il deposito del film è vincolata soprattutto alla sua resistenza alle condizioni in cui può trovarsi durante il processo, senza alterare le proprie caratteristiche; ad esempio con elevate potenze di alimentazione si può arrivare ad un surriscaldamento del substrato che deve essere tale da non superare la sua temperatura di fusione, se di natura plastica.

Un altro aspetto che vincola la scelta è l'influenza che la natura del substrato ha sulle caratteristiche del film. L'ultimo aspetto riguarda il campo di applicazione del film realizzato: se deve essere flessibile piuttosto che rigido ad esempio; per cui si rende necessaria una scelta del substrato che metta d'accordo i tre aspetti sopra citati, ovvero le caratteristiche limite, l'influenza sulla crescita del film e la sua applicazione.

Molto importante è la pulizia che viene riservata alla superficie in modo da evitare l'introduzione di materiali estranei in camera che possono compromettere la deposizione. I metodi di pulizia variano a seconda del substrato utilizzato poiché alcune sostanze potrebbero essere dannose: ad esempio l'acetone risulta aggressivo sulle materie plastiche. L'alcool è un comune detergente per materie plastiche.

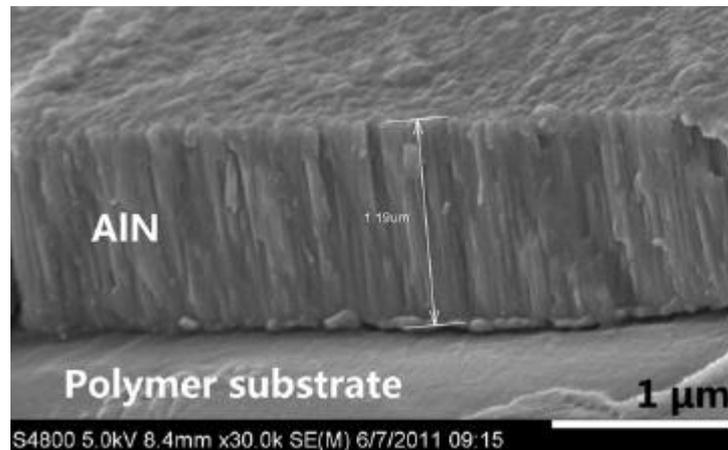
### 3. Struttura e proprietà dei film sottili

#### 3.1 Crescita del film sottile

Durante la deposizione la crescita del film è dovuta alla sovrapposizione di atomi sulla superficie del substrato. I fattori che influenzano la crescita e le proprietà del film sono:

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

Inoltre è possibile avere una certa uniformità delle proprietà del film se la superficie da ricoprire presenta a sua volta una certa omogeneità, mentre la sua morfologia ha effetto sull'angolo di incidenza del flusso adatomico in specifiche zone, condizionando ad esempio lo sviluppo di una struttura di tipo colonnare all'interno del deposito. Infatti questo tipo di film, depositati atomicamente, in genere presentano una struttura costituita da tronchi allineati, definita *morfologia a crescita colonnare*; è presente sia in materiali cristallini sia in materiali amorfi, in quanto dipende dalla geometria della superficie, dalla mobilità superficiale degli adatomi e dall'angolo di incidenza del flusso adatomico.



**Figura 3.1** - Struttura colonnare film di AlN depositato a  $p = 3,8 \cdot 10^{-3}$  mbar,  $P = 414$  W (276 V 1,5 A),  $N_2/Ar = 2/3$

Lo sviluppo della struttura colonnare nella crescita del film si manifesta dopo un'iniziale zona di transizione il cui spessore è generalmente intorno ai 100 nm.

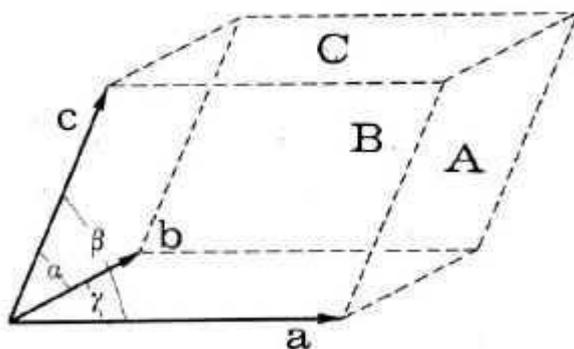
Anche la preparazione della superficie del deposito ha effetto sulle caratteristiche del film che crescerà su di essa, perciò lo scopo è quello di creare una superficie la più omogenea possibile evitando alterazioni indesiderate durante la preparazione.

#### 3.2 I solidi cristallini

Lo stato solido è quello stato della materia in cui atomi, molecole o ioni occupano posizioni fisse e la loro libertà di movimento è limitata a delle vibrazioni intorno alla loro posizione di equilibrio.

I solidi cristallini sono caratterizzati da una disposizione geometricamente regolare degli atomi situati ai vertici di una struttura detta reticolo cristallino, che si ripete nelle tre dimensioni spaziali in maniera periodica e ordinata per semplice traslazione.

A sua volta il reticolo cristallino è composto da strutture più piccole che prendono il nome di celle elementari, ognuna delle quali è composta da una serie di atomi disposti sui vertici, sulle facce o al centro di una “scatola” virtuale.



**Figura 3.2** – Cella elementare

La cella elementare, come si vede in Figura 3.2, è definita in uno spazio tridimensionale da tre vettori  $a$ ,  $b$  e  $c$ , che individuano tre direzioni ( $x$ ,  $y$ ,  $z$ ) dette assi cristallografici, e da tre angoli  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  con la convenzione che  $\alpha$  si compreso tra  $b$  e  $c$ ,  $\beta$  sia compreso tra  $a$  e  $c$ ,  $\gamma$  sia compreso tra  $a$  e  $b$ . Infine con  $A$ ,  $B$  e  $C$  si indicano le facce della cella rispettivamente opposte ad  $a$ ,  $b$  e  $c$ .

In cristallografia, sulla base della simmetria esistente tra assi e angoli di una cella elementare, sono stati individuati sette sistemi cristallini: triclinico, monoclinico, ortorombico, trigonale (o romboedrico), tetragonale, esagonale e cubico, grazie ai quali si raggruppano delle classi di simmetria che hanno delle somiglianze e si possono descrivere determinati cristalli con uno stesso tipo di cella elementare. Inoltre in questi si distinguono diversi tipi di reticoli: complessivamente si ricavano così quattordici modelli detti reticoli di Bravais.

I reticoli sono frutto di una distinzione della posizione degli atomi e porta a tre sistemi diversi:

- *Cella semplice o primitiva*: atomi presenti solo sui vertici della cella;
- *Cella a corpo centrato*: atomi presenti sia sui vertici, sia al centro della cella;
- *Cella a facce centrate*: atomi presenti sia sui vertici, sia al centro di ogni faccia della cella;
- *Cella con una faccia centrata*: atomi presenti sia sui vertici, sia al centro delle due facce in una sola direzione.

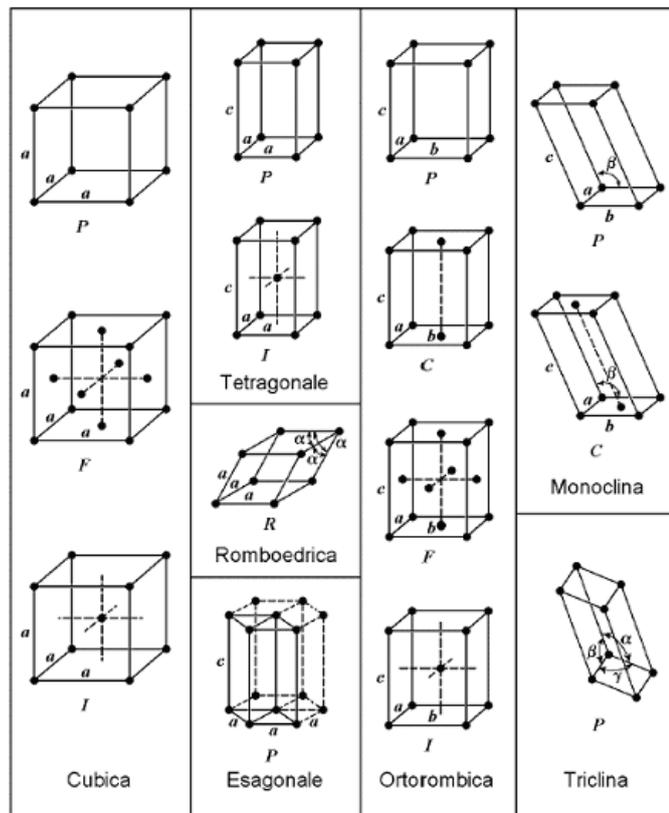


Figura 3.3 – I 14 reticoli di Bravais

I cristalli hanno caratteristiche che dipendono dalla direzione lungo la quale vengono considerati; in cristallografia per descrivere differenti direzioni in un reticolo sono necessari due punti nodali e si ricorre ad un sistema di notazione composto da tre coefficienti che si indicano con  $[m_1 m_2 m_3]$  come in Figura 3.4.

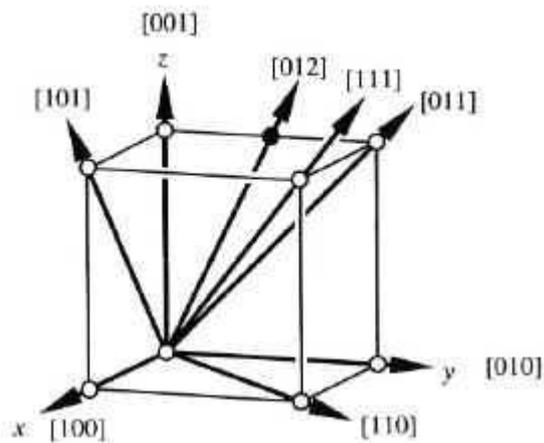


Figura 3.4 – Direzioni cristallografiche

Un piano cristallografico invece è individuato da tre nodi e viene definito attraverso gli indici di Miller ( $h k l$ ), i quali equivalgono a  $(m_1^{-1} m_2^{-1} m_3^{-1})$  e individuano un numero infinito di piani paralleli equidistanti. Il simbolo  $\bar{\phantom{x}}$  sopra un indice di Miller sta ad indicare un valore negativo.

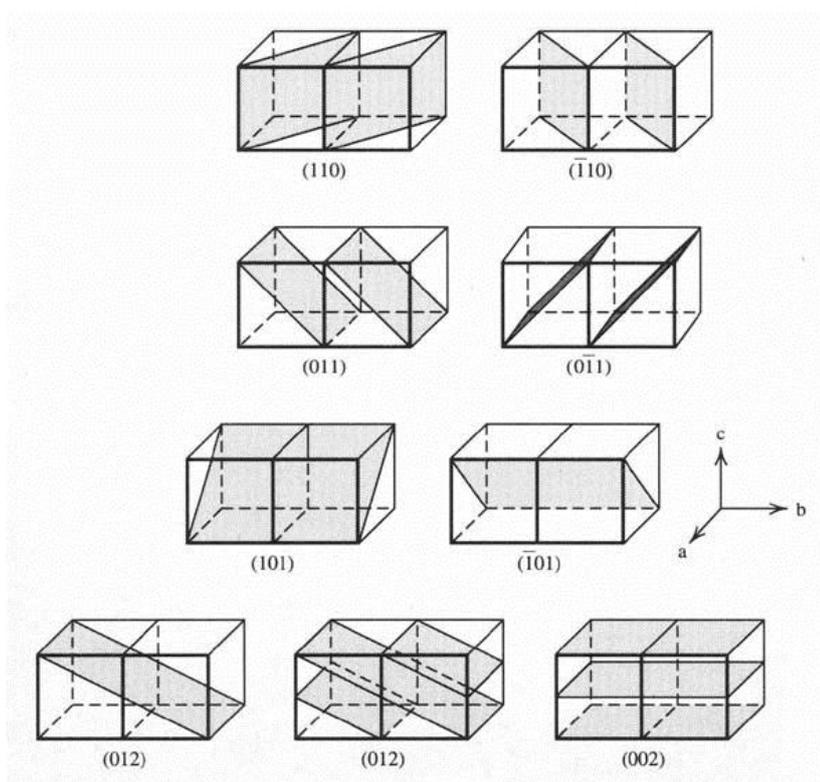


Figura 3.5 – Rappresentazione di vari piani cristallografici

### 3.3 Difetti nei cristalli

Tutti i cristalli reali, a differenza di quelli ideali teorici, presentano delle imperfezioni, alcune delle quali fanno venire meno la periodicità all'interno del reticolo cristallino. La presenza di tali difetti è da attribuirsi alla temperatura diversa dallo zero assoluto, la quale favorisce l'aumento spontaneo dell'entropia di tutti i sistemi (la creazione di un difetto origina un sistema ad entropia più elevata) ed a questa tendenza si oppone la necessità di fornire energia per la formazione dei difetti. 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 invece tale energia è fornita appositamente dall'esterno attraverso sollecitazioni meccaniche, trattamenti termici, ecc. allo scopo di ottenere materiali con le caratteristiche desiderate. Esistono vari modi di classificare i difetti dei cristalli; una prima distinzione li divide in due categorie:

- *Difetti intrinseci*: sono associabili all'agitazione termica dello stato solido e sono presenti in tutti i cristalli;
- *Difetti estrinseci*: sono specifici di un particolare composto cristallino, come ad esempio le impurezze e quelli relativi ai rapporti quantitativi tra elementi diversi.

Dal punto di vista della composizione chimica, in un cristallo imperfetto si distinguono:

- *Difetti non stechiometrici*: essi non variano la natura del cristallo ma solo la sua struttura reticolare;
- *Difetti stechiometrici*: causano una variazione della composizione del cristallo in seguito alla presenza di elementi diversi.

Un'ulteriore distinzione può essere fatta sulla base della dimensione e della posizione dei difetti stessi; si individuano quindi:

- *Difetti puntiformi*;

- *Difetti di linea;*
- *Difetti di superficie;*
- *Difetti di volume.*

La presenza di difetti nel cristallo, oltre ad effetti sulla struttura microscopica del reticolo, influisce sulle proprietà del solido in oggetto, in particolare sulle proprietà chimiche, meccaniche ed elettriche.

### 3.3.1 Difetti puntiformi

I difetti puntiformi si presentano come irregolarità del reticolo localizzate in un punto. Con riferimento alla Figura 3.6 si distinguono in vari casi:

- *Difetto di Frenkel:* spostamento di un atomo del cristallo dal suo sito reticolare verso un sito interstiziale che normalmente sarebbe vuoto;
- *Vacanza:* assenza di un atomo da un sito che dovrebbe essere occupato;
- *Impurezza sostituzionale:* un atomo estraneo prende il posto di un atomo della matrice;
- *Atomo interstiziale:* un atomo della matrice occupa un sito che normalmente non dovrebbe essere occupato;
- *Impurezza interstiziale:* un atomo estraneo si situa nello spazio disponibile tra gli atomi della matrice.

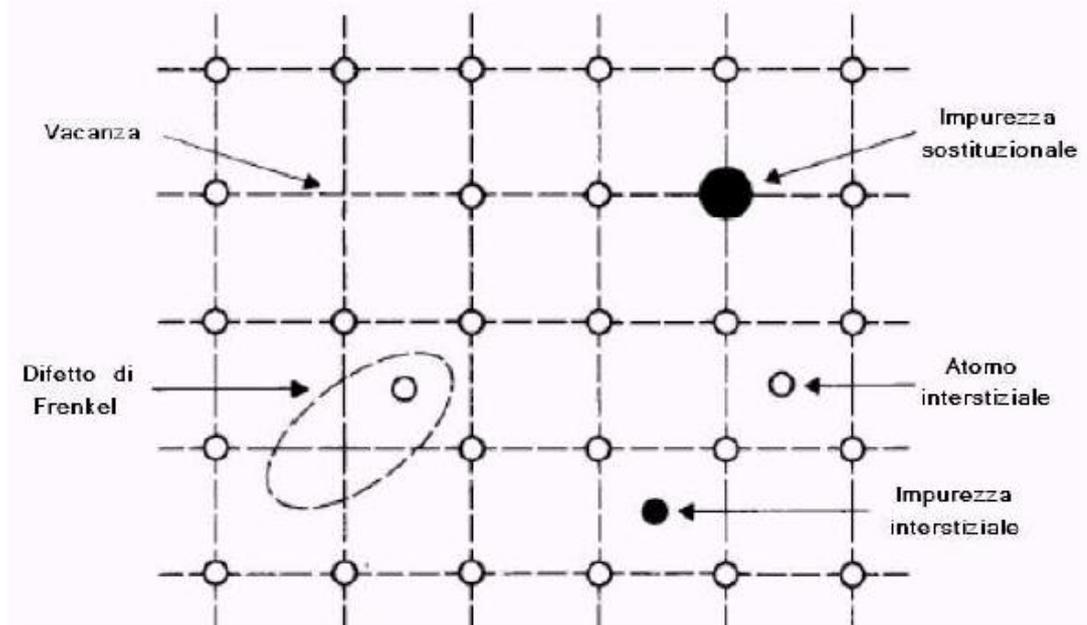


Figura 3.6 – Difetti puntiformi in un reticolo cristallino

### 3.3.2 Difetti di linea

Questo tipo di difetti, detti anche *dislocazioni*, nasce quando si hanno delle file di atomi che non presentano una corretta coordinazione; ciò è il risultato di sollecitazioni meccaniche che portano allo slittamento reciproco tra i due piani cristallini, se viene superato il limite elastico della deformazione. Il risultato finale sarà una fila di atomi non legati ad altri.

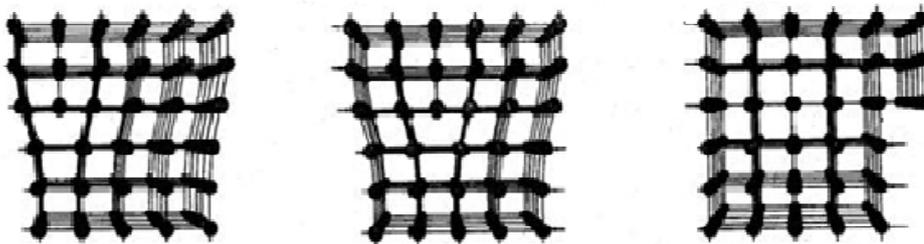
Per analizzare i difetti di linea consideriamo una porzione di reticolo cubico semplice in assenza di sollecitazioni meccaniche. Se viene applicato uno sforzo tangenziale  $\tau$ , il reticolo dapprima si deforma in maniera elastica, ovvero reversibilmente, quindi, all'aumentare dell'intensità di  $\tau$ , il reticolo subisce una deformazione permanente con la traslazione degli atomi appartenenti ad un determinato piano, detto piano di scorrimento. Lo slittamento di tale piano fa nascere sulle due superfici opposte del

solido uno scalino, di ampiezza  $\Delta$  pari alla distanza tra due atomi, mentre all'interno del cristallo la disposizione degli atomi ritorna regolare.

In realtà il passaggio illustrato sopra non avviene con un salto brusco ma attraverso l'evolversi di stadi intermedi; gli atomi appartenenti al piano di scorrimento non si muovono cioè tutti insieme, ma una fila alla volta. In tal modo la deformazione avviene con intensità dello sforzo tangenziale molto inferiore rispetto a quello che sarebbe necessario per il passaggio brusco tra le due situazioni.

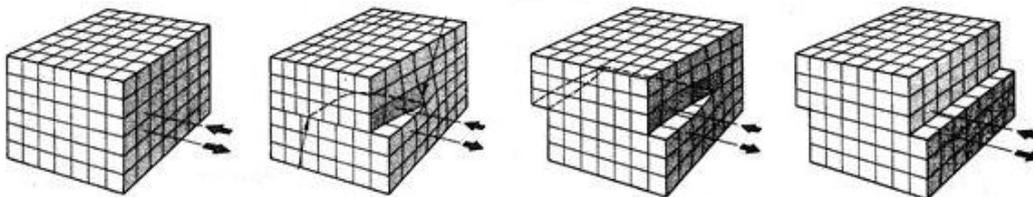
Analizzando l'evoluzione dello scorrimento si nota che, quando alcune file di atomi avranno già raggiunto la posizione finale, altre saranno ancora nelle condizioni di partenza. Tra le prime e le seconde è comparsa una fila di atomi che non trova il corrispondente a cui legarsi; questi atomi non legati costituiscono il difetto lineare. La linea che li unisce prende il nome di dislocazione e può essere scomposta in due componenti semplici:

- *Dislocazione a spigolo*: ha direzione ortogonale a quella dello sforzo applicato e trasla nella stessa direzione dello sforzo;



**Figura 3.7** – Dislocazione a spigolo

- *Dislocazione a vite*: ha direzione parallela allo sforzo applicato e trasla in direzione ortogonale a quella dello sforzo.



**Figura 3.8** – Dislocazione a vite

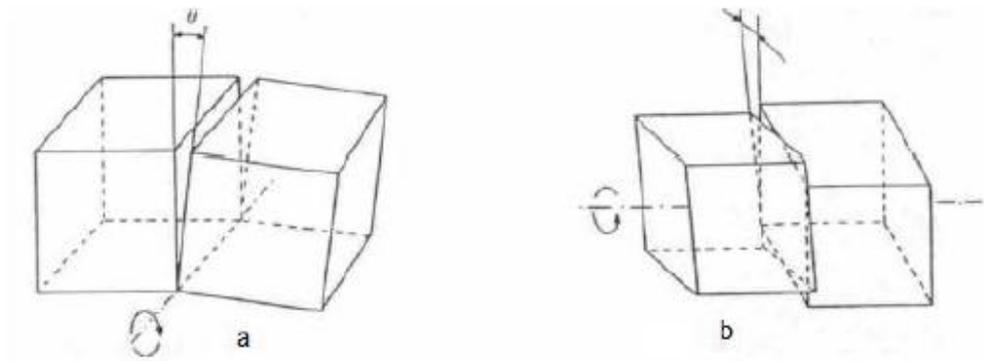
La lunghezza totale delle linee di dislocazione (somma delle lunghezze dei singoli tratti) per unità di volume è detta densità di dislocazioni; essa raggiunge i valori minimi nei monocristalli ben ricotti (circa  $1 \text{ m/cm}^3$ ); in un metallo ricotto sale a  $10^3 \div 10^6 \text{ m/cm}^3$ , mentre raggiunge i  $10^9 \text{ m/cm}^3$  in metalli severamente incruditi a seguito di deformazione plastica.

### 3.3.3 Difetti di superficie

Solo in rari casi un materiale è costituito da un monocristallo, cioè da un singolo cristallo cresciuto liberamente; di norma anche un materiale omogeneo presenta una struttura policristallina, composta da più monocristalli che vengono detti grani.

Poiché le orientazioni di accrescimento dei singoli grani sono differenti, tra i grani stessi si individuano delle superfici di separazione, dette giunti di grano, che costituiscono i più importanti e diffusi difetti di superficie. Le linee di intersezione tra un piano e i giunti sono dette bordi di grano.

I due principali tipi di bordi di grano sono quelli da flessione e da torsione; essi sono rappresentati schematicamente nella figura seguente.

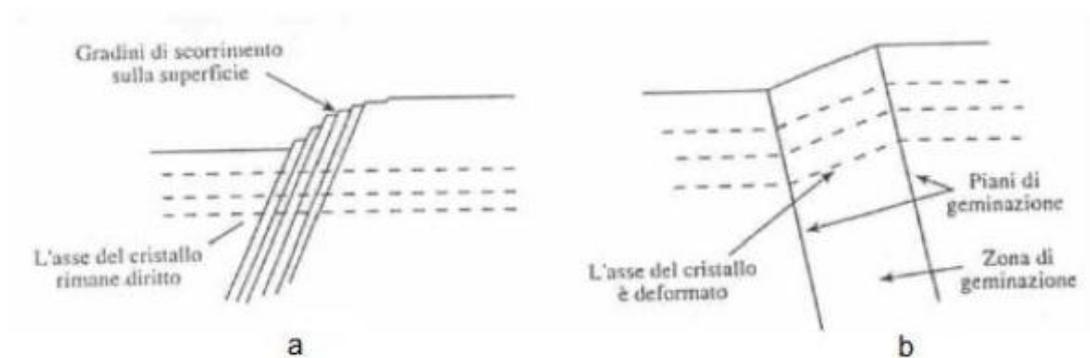


**Figura 3.9** – Bordi di grano da flessione (a) e da torsione (b)

### 3.3.4 Difetti di volume

In questa tipologia di difetti si possono distinguere a sua volta due categorie:

- *Difetto di impilamento*: consiste in una serie di piani che, pur avendo una struttura corretta, si susseguono senza rispettare l'ordine che loro compete;
- *Germinazione*: si tratta di un meccanismo di deformazione plastica in cui gli atomi, a differenza dello scorrimento, nel quale subiscono tutti lo stesso spostamento, si spostano in misura che dipende dalla loro distanza dal piano di germinazione; inoltre mentre il semplice scorrimento lascia una serie di gradini, la germinazione lascia delle regioni deformate.



**Figura 3.10** – Differenza tra difetto di scorrimento (a) e germinazione (b)

## 4. Caratterizzazione dei film sottili

### 4.1 Profilometro

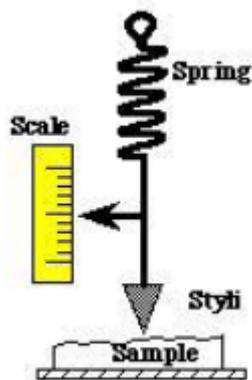
*Profilometro* è il nome dello strumento necessario per effettuare misure di spessore di film sottili e di rugosità delle superfici.

Ne esistono due tipi che si basano su principi costruttivi e di funzionamento diversi:

- Profilometro meccanico
- Profilometro ottico

#### Profilometro meccanico

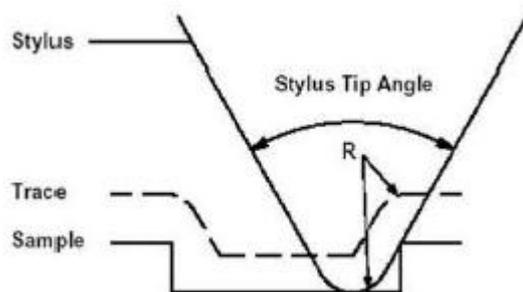
Questo tipo di strumento basa il proprio sistema di misura su una forza verticale costante, dell'ordine di qualche milligrammo, esercitata da una piccolissima punta, detta stilo, in diamante che viene portata in contatto con il campione da analizzare. Il campione, posizionato su una piattaforma, viene fatto muovere in modo che lo stilo stia fermo e veda passare sotto di sé la superficie da analizzare.



**Figura 4.1** – Schema esemplificativo del funzionamento di un profilometro meccanico

Il principio di funzionamento si basa sulla conversione di un segnale da analogico a digitale: in seguito agli spostamenti verticali dello stilo si ha lo spostamento reciproco di due elettromagneti contrapposti; tale spostamento genera un segnale elettromagnetico analogico ad esso proporzionale, il quale viene trasferito ad un convertitore digitale che poi lo trasmette al computer dove si ottiene la visualizzazione grafica dei dati.

La punta dello stilo ha forma conica, con angoli di conicità variabili a seconda del materiale da analizzare e possono variare tra  $45^\circ$  e  $60^\circ$  mentre il raggio di curvatura può variare tra  $0.2$  e  $25 \mu\text{m}$ .



**Figura 4.2** – Angolo di conicità e raggio di curvatura dello stilo

L'uso del profilo metro meccanico implica tuttavia il contatto tra stilo e campione da esaminare; tenuto conto che il materiale che costituisce la punta dello stilo è il diamante, il materiale più duro esistente in natura, appare evidente che ciò può portare ad un danneggiamento del campione, soprattutto se particolarmente delicato, in seguito alla forza esercitata su di esso. Questo problema può essere risolto ricorrendo al profilo metro ottico.

#### Profilometro ottico

Il profilo metro ottico si differenzia da quello meccanico per l'uso di un fascio di luce al posto dello stilo. Tale fascio viene scomposto in due ulteriori fasci: uno di essi viene indirizzato verso il campione e poi riflesso dalla sua superficie, l'altro va a colpire una superficie di riferimento. In seguito i due fasci vengono ricombinati e inviati ad una telecamera digitale che ne ricostruisce la superficie.

Per ottenere la misura di spessore di un film sottile è sufficiente eseguire il passaggio sotto il fascio di luce della zona di transizione da substrato a deposito, in modo da avere entrambi i valori (substrato e substrato + deposito) che andranno sottratti ottenendo la misura di spessore.

Si è detto che il profilometro, oltre alla misura di spessore, fornisce una misura della rugosità, definita immaginando di sezionare la superficie di misura attraverso un piano ortogonale. Più precisamente si possono ricavare due parametri caratterizzanti la superficie definiti come segue:

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

dove

L = lunghezza della scansione

z = altezza misurata lungo la lunghezza di scansione rispetto ad un'altezza di riferimento

La rugosità media tuttavia non definisce completamente le caratteristiche morfologiche di una superficie in quanto, superfici con lo stesso valore di rugosità media, possono avere profili differenti e tali quindi che il parametro  $R_a$  non sia sufficiente a descrivere andamenti fortemente irregolari. Per questo motivo si ricorre al calcolo della rugosità quadratica media, il cui calcolo tiene conto delle brusche variazioni dell'andamento.

#### **4.1.1 Problematiche relative alla misura con profilometro**

1. La presenza di rugosità troppo elevate rischia di falsare la determinazione dell'effettivo spessore del deposito, in quanto per ricavarlo sono richieste numerose differenze tra i valori medi delle altezze tra deposito e substrato.
2. Se la superficie del substrato è di natura molto corrugata, quest'ultima altera il profilo del deposito, per cui la misura dello spessore risulta affetta da errore.
3. 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, pena l'impossibilità di effettuare delle scansioni pulite.
4. Molto spesso accade che la misura del profilo sia affetta da un errore sistematico di pendenza tale per cui si rende necessario procedere con un *leveling* del profilo ottenuto, in modo da portare allo stesso livello zone del grafico che dovrebbero essere orizzontali. Ciò consente di individuare meglio il passaggio da substrato a deposito, ma si tratta pur sempre di una manipolazione, per cui è necessario fare attenzione a non esagerare altrimenti il profilo risultante potrebbe essere poco fedele a quello reale.  
L'operazione di leveling può essere eseguita secondo diverse modalità messe a disposizione dal software del profilometro.

## 4.2 Diffrazione a raggi X (XRD)

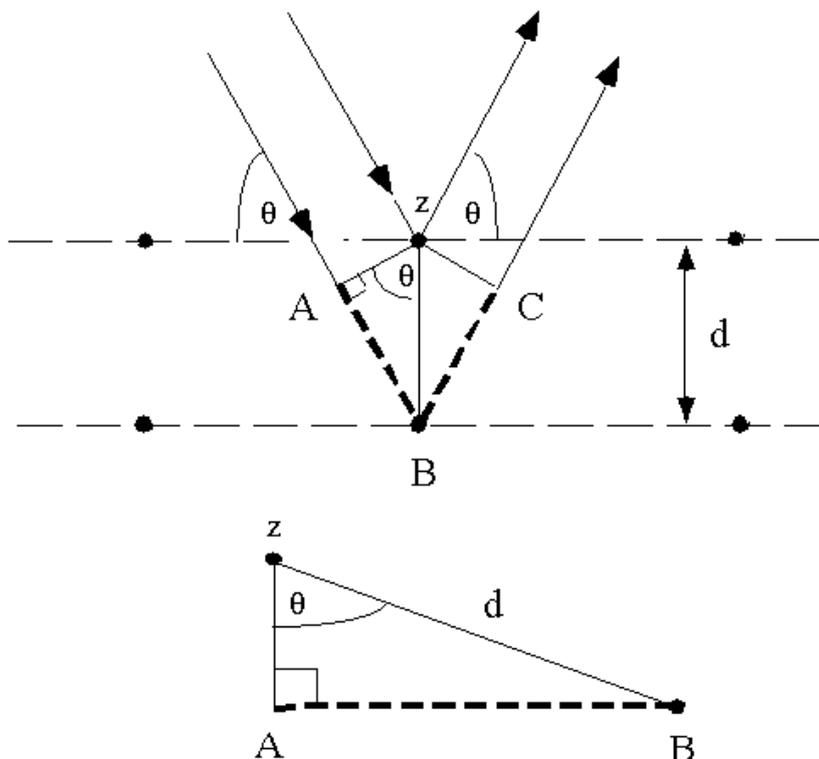
Per determinare la struttura dei sistemi cristallini si utilizza quella che viene chiamata *diffrazione a raggi X (X-Ray Diffraction)* in cui si studiano e misurano gli effetti di interazione tra un fascio di raggi X e il materiale analizzato. Si tratta di una tecnica non distruttiva che sfrutta i raggi X, cioè radiazioni elettromagnetiche, con lunghezza d'onda compresa tra 0.01 nm e 1 nm. Nel caso di film sottili questo metodo è utilizzato per:

- Valutare gli stress interni;
- Stimare le dimensioni cristallografiche;
- Analizzare la trama cristallina

Un fascio monocromatico di raggi X che attraversa un minerale è spostato dagli atomi che costituiscono il minerale stesso; tale fenomeno è noto con il nome di diffrazione e può essere rappresentato come una riflessione del fascio di raggi X sul piano degli atomi, o più in generale come la modifica del comportamento dell'onda stessa causata dall'interazione con un corpo.

Complessivamente il processo di assorbimento e riflessione di onde elettromagnetiche è detto scattering; se in questo fenomeno non vi è differenza di energia tra onda incidente e onda riflessa, allora si parla di scattering elastico, viceversa, se si ha perdita di energia, di scattering anelastico.

In generale due onde che viaggiano insieme possono avere interferenza costruttiva (intensità risultante maggiore delle singole intensità) o distruttiva (intensità risultante minore delle singole intensità) in funzione della posizione relativa dei massimi e dei minimi. La diffrazione è l'interferenza che subisce la radiazione elettromagnetica che diffonde da un oggetto posto sul cammino della radiazione, quindi se si considera un reticolo cristallino colpito da essa, la riflessione non è sempre possibile, ma è limitata a determinate relazioni angolari tra direzione di incidenza e piani cristallini.



**Figura 4.3** – Modello di Bragg per la diffrazione a raggi X

La Figura 4.3 mostra che i due raggi incidenti sono sempre in fase tra loro fino a quando il raggio superiore non incontra l'atomo  $z$  del primo strato e successivamente viene deviato; il raggio inferiore

invece continua il suo cammino fino a quando non incontra l'atomo  $B$  del secondo strato per poi essere deviato anch'esso.

La condizione che si deve verificare affinché l'interferenza tra i raggi diffratti sia di tipo costruttivo è che la distanza compiuta in più dal raggio inferiore e pari a  $AB + BC$  sia un multiplo intero  $n$  della lunghezza d'onda  $\lambda$  dei due raggi:

$$AB + BC = n\lambda \quad (4.1)$$

Osservando la Figura 4.6, i due segmenti  $AB$  e  $BC$  altro non sono che i cateti maggiori di due triangoli rettangoli congruenti e quindi possono essere scritti nella forma:

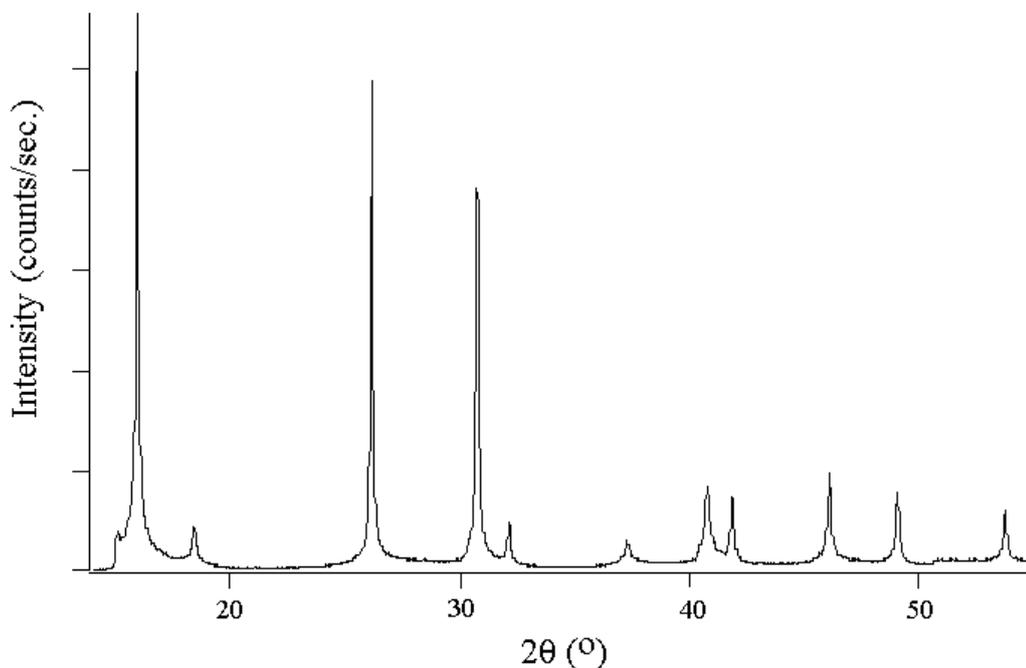
$$AB = BC = d \sin \theta \quad (4.2)$$

dove  $d$  è la distanza tra i due piani reticolari adiacenti, nonché l'ipotenusa dei triangoli rettangoli;  $\theta$  è l'angolo di incidenza tra i raggi e i piani del cristallo.

Da tutto ciò si ricava la *legge di Bragg*:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (4.3)$$

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 in cui l'interferenza è di tipo costruttivo; ogni piano cristallografico presente nella struttura interna del materiale infatti dà luogo alla diffrazione solo per un determinato angolo di incidenza. Dall'analisi dello spettro di diffrazione è possibile determinare la struttura cristallina e avere anche un'idea della sua componente amorfa, la quale tende a far allargare ed appiattire i picchi stessi, a differenza di una struttura perfettamente cristallina i cui picchi hanno larghezza quasi nulla. A tutto questo si aggiunge il rumore di fondo dovuto all'interazione tra i raggi X e l'aria.



**Figura 4.4** – Esempio di uno spettro di diffrazione

Il numero e la posizione dei picchi dipendono dalla classe del cristallo e dalla lunghezza d'onda utilizzata, mentre la loro intensità dipende dagli atomi e dalle loro posizioni nel reticolo.

### 4.2.1 Diffratometro a raggi X

Lo strumento utilizzato per l'analisi ai raggi X sia di polveri (pigmenti, terre, o campioni materici ridotti in polvere) che di materiali coerenti (cristalli, metalli, pietre, ceramiche, intonaci e altro) è il *diffratometro a raggi X*.

La figura 4.5 schematizza il principio di funzionamento e le varie parti che lo compongono.

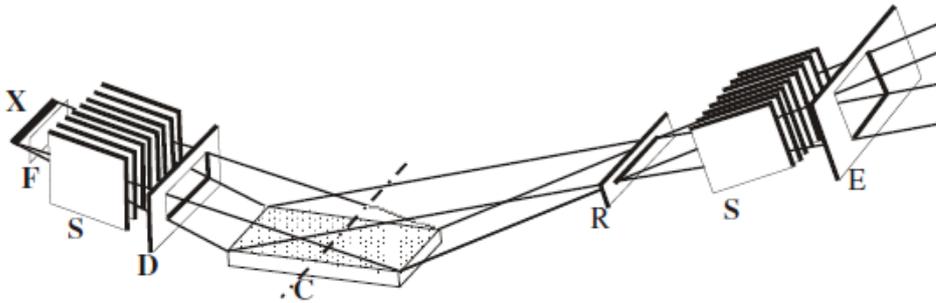


Figura 4.5 – Schema di un diffrattometro a raggi X

La sorgente X genera un fascio di elettroni ottenuto da un filamento percorso da corrente elettrica (dell'ordine di alcune decine di milliampere) e poi accelerato mediante l'applicazione di un'elevata tensione (dell'ordine di qualche decina di chilovolt). Successivamente il fascio passa attraverso il filtro F, viene poi modulato dalle fenditure di Soller S e, prima di giungere al campione C, passa attraverso la fenditura di divergenza D.

Il supporto su cui viene montato il campione da analizzare può essere di diversi tipi a seconda della geometria con la quale opera lo strumento; in genere si utilizzano dei supporti che permettono di variare l'inclinazione del campione stesso.

Il fascio riflesso dal campione passa attraverso la fenditura di focalizzazione R e viene nuovamente modulato dalle fenditure di Soller S, per poi superare la fenditura E che elimina la componente diffusa dei raggi X fino ad arrivare al rivelatore.

Nel suo funzionamento il diffrattometro varia continuamente l'inclinazione dei raggi incidenti sul campione ricorrendo ad una struttura basata sulla geometria *Bragg-Brentano*, la quale si divide in due sottocategorie:

- *Geometria Bragg-Brentano  $\theta$ - $\theta$*   
Il campione rimane sempre immobile mentre la sorgente ed il rivelatore ruotano di un certo angolo rispetto ad esso, con la stessa velocità.

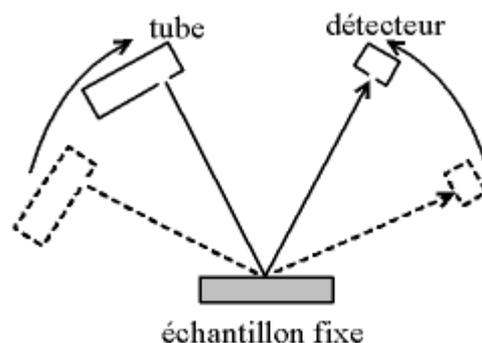


Figura 4.6 – Geometria Bragg-Brentano in configurazione  $\theta$ - $\theta$

- *Geometria Bragg-Brentano  $\theta$ - $2\theta$*   
Questa configurazione prevede che a restare ferma sia la sorgente mentre il campione ruota variando l'angolo di incidenza dei raggi; per fare in modo che l'angolo tra campione e rivelatore sia costantemente pari a  $\theta$ , bisogna che il rivelatore formi un angolo pari a  $2\theta$  con il raggio incidente. Ciò comporta che esso si muova ad una velocità doppia rispetto a quella campione.

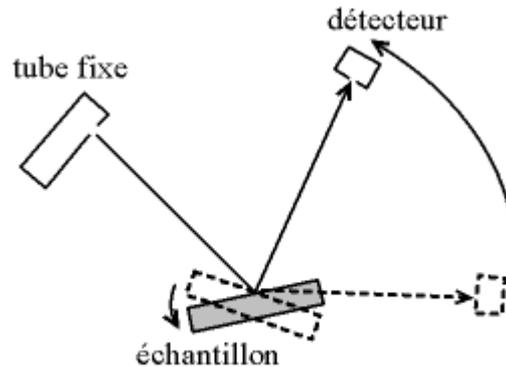


Figura 4.7 – Geometria Bragg-Brentano in configurazione  $\theta$ - $2\theta$

### 4.3 Microscopio a scansione elettronica (SEM)

Il microscopio a scansione elettronica o SEM (*Scanning Electron Microscopy*) fa parte della famiglia degli SPM (*Scanning Probe Microscopy*) e permette l'osservazione di campioni con ingrandimenti di un fattore 100000 e risoluzioni fino a 2 nm. Esso non sfrutta la luce come sorgente di radiazioni, ma un fascio collimato di elettroni di energia dell'ordine dei keV (in particolare il range varia tra 1–40 keV) nel vuoto (circa  $10^{-2}$  Pa); dunque un fascio elettronico ben collimato tramite un sistema di ottiche elettromagnetiche, viene mandato sul campione, la cui risposta può assumere diverse forme:

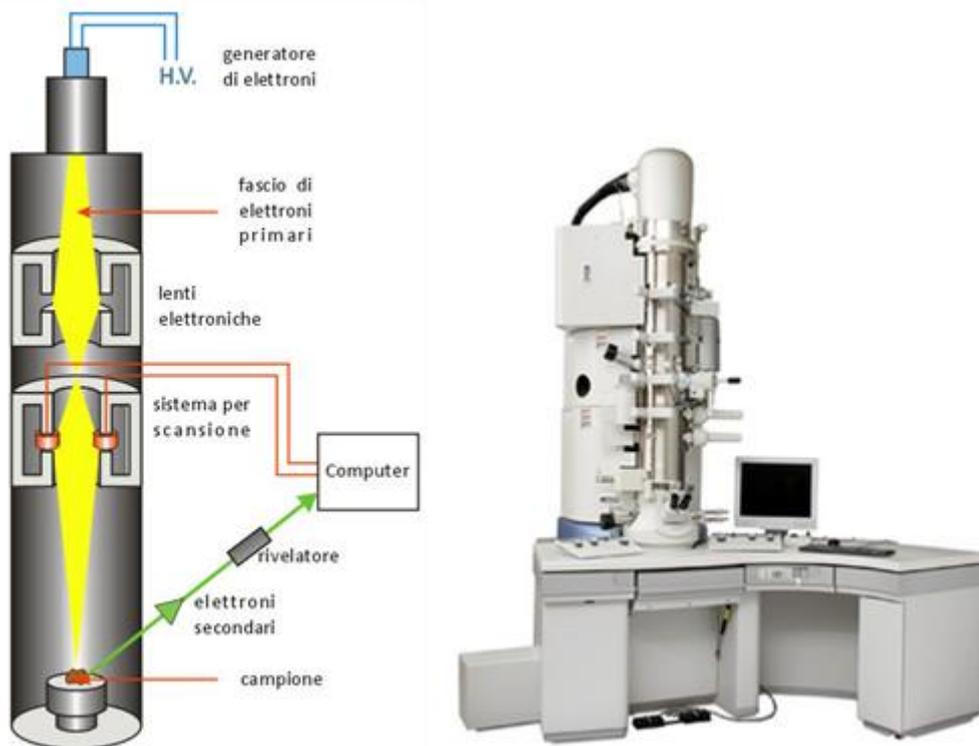
- Emissione di *elettroni retro diffusi*: si tratta di elettroni appartenenti al fascio primario che subiscono una collisione elastica all'interno del materiale e vengono "rimbalzati" all'esterno con una energia prossima a quella iniziale. Essi consentono di valutare la composizione del campione e le sue caratteristiche cristallografiche.
- Emissione di *elettroni secondari*: sono elettroni appartenenti al campione che vengono espulsi in seguito all'eccitazione provocata dagli elettroni sonda. La loro emissione viene sfruttata per indagini topografiche e morfologiche della superficie analizzata.
- Emissione di *raggi X*: dei rilevatori dedicati alla loro lettura, consentono di risalire alla composizione chimico-fisica del materiale in esame.

L'interazione tra il fascio di elettroni ed il campione dà vita a vari segnali che vengono acquisiti da opportuni rilevatori per poi essere elaborati fino a formare un'immagine a livelli di grigio, caratterizzata da un'alta profondità di campo. Le informazioni ricavabili riguardano la morfologia della superficie di un solido, la sua composizione chimico-fisica, le proprietà elettriche e magnetiche.

Le parti principali che costituiscono il microscopio a scansione elettronica sono:

- *Sorgente del fascio*: può essere ad emissione termoionica o ad emissione di campo. La prima consiste in un filamento di tungsteno riscaldato a temperature tali da far espellere gli elettroni dal materiale per l'energia acquisita; la seconda richiede un monocristallo di tungsteno sottoposto all'azione di un campo elettrico intenso che causa l'emissione di elettroni.

- *Lenti elettromagnetiche*: sono costituite da un nucleo cilindrico di ferro dolce contenente un avvolgimento sempre in ferro; al passaggio di corrente si genera un campo parallelo all'asse della lente che devia il moto del fascio di elettroni e ne riduce il diametro.
- *Bobine di deflessione*: permettono la scansione riga per riga del fascio elettronico lungo una determinata area del campione. Il sistema prevede due coppie di bobine: una deflette il fascio lungo un determinato asse e l'altra lo deflette lungo un altro asse. Infine un tubo a raggi catodici fornisce l'immagine finale.
- *Sistema di rilevazione*: comprende rilevatori diversi, ognuno dei quali raccoglie informazioni da un tipo specifico di emissione da parte del campione.



**Figura 4.8** – Scheme e foto di un sistema SEM

## 5. La piezoelettricità

### 5.1 Cenni storici

La piezoelettricità è la proprietà di molti materiali di sviluppare, se sottoposti a forze meccaniche, cariche elettriche sulla superficie (effetto piezoelettrico diretto) o, viceversa, di esibire una deformazione meccanica (effetto piezoelettrico inverso) se sottoposti ad un campo elettrico.

La prima dimostrazione sperimentale della connessione tra i fenomeni piezoelettrici macroscopici e la struttura cristallografica è stata pubblicata nel 1880 da Pierre e Jacques Curie, i quali misurarono la carica superficiale che compariva su cristalli opportunamente preparati (tormalina, quarzo e sale di Rochelle) sottoposti a sforzo meccanico. La prima reale applicazione della piezoelettricità è stata realizzata durante la prima guerra mondiale da Langevin, che costruì la prima sorgente ultrasonora subacquea (sonar), con elementi piezoelettrici di quarzo interposti fra piastre d'acciaio. Il successo del sonar stimolò un'intensa attività di sviluppo sui vari tipi di dispositivi piezoelettrici.

Il controllo della frequenza del cristallo divenne essenziale per la crescente industria della radio-diffusione e radio-comunicazione. La maggior parte delle applicazioni classiche di materiali piezoelettrici (microfoni, accelerometri, trasduttori ultrasonori, attuatori ad elemento flettente, pick-up di fonografi, filtri di segnale, ecc.) è stata concepita fra le due guerre mondiali. Tuttavia i materiali allora disponibili (principalmente monocristalli) spesso limitavano le prestazioni del dispositivo e, di conseguenza, il suo sfruttamento commerciale a causa delle basse proprietà piezoelettriche. La scoperta, durante la seconda guerra mondiale, della possibilità di indurre la piezoelettricità in particolari ossidi metallici sinterizzati tramite l'applicazione di un forte campo elettrico permise nuove applicazioni dando il via ad un'intensa ricerca sui piezoceramici. Le principali direzioni di studio in questi tempi sono indirizzate verso:

- sviluppo di ceramici piezoelettrici a base di bario titanato e, successivamente, di piombo zirconato titanato (PZT);
- sviluppo di cristalli a struttura essenzialmente perovskitica e comprensione della correlazione tra struttura e attività elettro-meccanica;
- sviluppo di un sistema razionale di drogaggio di queste due famiglie di materiali ceramici, volto ad implementare le caratteristiche desiderate (costante dielettrica, costante elastica, facilità di polarizzazione ecc.).

Le ricerche, seppure svolte in tutto il mondo, videro la supremazia di gruppi industriali statunitensi, che si assicurarono la leadership del settore con un'intensa attività brevettuale. Questa supremazia americana, fu ben presto messa in discussione dalla nascita di industrie giapponesi, generate dall'attiva cooperazione tra industria e università e comparse per la prima volta sul mercato mondiale nel 1951. Queste industrie presero ben presto il sopravvento, sviluppando nuovi materiali, applicazioni, processi ed aprendo nuovi segmenti di mercato.

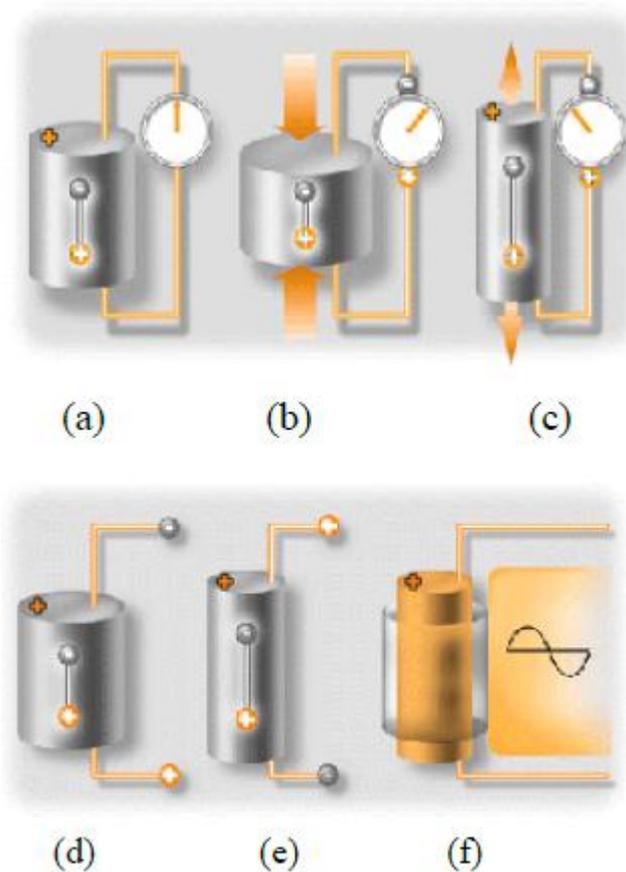
L'accoppiamento dell'energia elettrica e meccanica rende i materiali piezoelettrici utili per una vasta gamma di applicazioni, raggruppabili nelle seguenti classi:

- sensori – sfruttano l'effetto diretto (sensori di pressione);
- attuatori – sfruttano l'effetto indiretto (motori ultrasonici);
- risonanza – sfruttano sia l'effetto diretto che quello indiretto (idrofoni, filtri);
- conversione di energia – conversioni intensive di energia meccanica in energia elettrica (generatori di tensione ad elevato valore).

### 5.2 L'effetto piezoelettrico

Gli effetti piezoelettrici, diretto ed inverso, che si generano in un cristallo piezoelettrico sottoposto a tensioni di tipo meccanico o elettrico sono schematizzati in Figura 5.1.

Affinché un cristallo esibisca l'effetto piezoelettrico è necessario che la sua struttura non abbia un centro di simmetria. Uno stress (di trazione o di compressione) applicato a questi tipi di cristalli altera la separazione tra i siti contenenti le cariche positive e negative in ogni cella elementare, portando ad una polarizzazione netta sulle superfici esterne del cristallo (Figura 5.1a, b, c). L'effetto è praticamente lineare, ovvero la polarizzazione indotta varia proporzionalmente con lo stress applicato, ed è anche dipendente dalla direzione; secondo questo principio, stress di compressione o di trazione generano campi elettrici, e quindi tensioni, di opposta polarità.

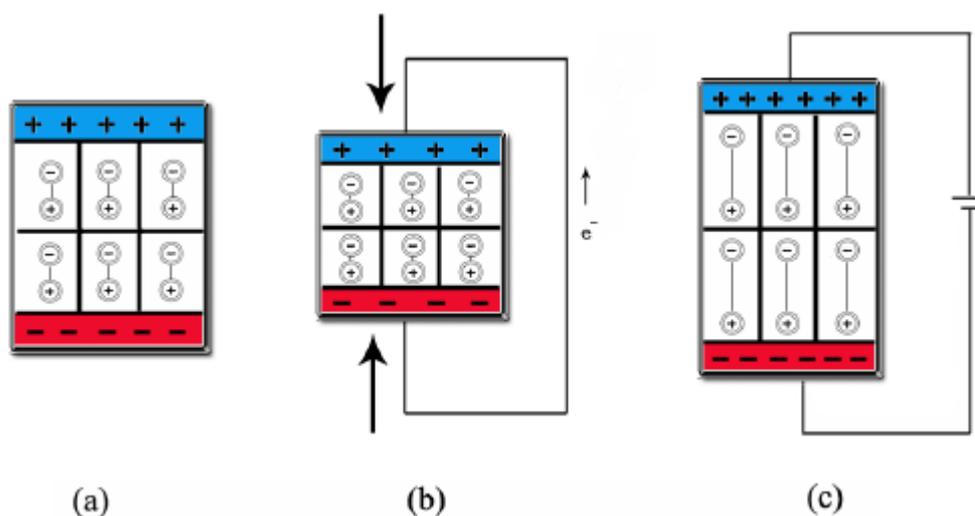


**Figura 5.1** - Cristallo piezoelettrico (a) a riposo; (b) sottoposto ad una compressione; (c) sottoposto ad una trazione; (d) sottoposto ad una tensione continua positiva; (e) sottoposto ad una tensione continua negativa; (f) sottoposto ad una tensione alternata.

Come già detto, il fenomeno è anche reciproco, così lo stesso cristallo, se invece di essere sottoposto ad una forza è esposto ad un campo elettrico, subirà una deformazione elastica che provoca un incremento o una riduzione della sua lunghezza, in accordo con la polarità del campo applicato (Figura 5.1d, e, f).

I ceramici piezoelettrici sono intrinsecamente costituiti da micro-domini, cioè da zone di piccole dimensioni, nelle quali i momenti di dipolo elettrici sono orientati allo stesso modo a causa delle mutue interazioni di tipo elettrico fra gli ioni del reticolo, che tendono ad allinearsi secondo precise direzioni. A causa dell'orientazione casuale dei domini all'interno del materiale, la polarità risultante in un ceramico risulta nulla. Per ottenere proprietà piezoelettriche è quindi necessario applicare un campo elettrico esterno secondo un processo comunemente denominato polarizzazione (poling). L'applicazione di un campo elettrico costante, in condizione di temperatura e tempo note, permette l'allineamento dei dipoli dei singoli domini lungo direzioni preferenziali che danno origine ad un dipolo netto totale (e quindi una polarità) non più nulla. Poiché una ceramica piezoelettrica ha una elevata costante dielettrica, il momento di dipolo rimane pressoché invariato una volta eliminato il campo elettrico applicato.

Dopo il trattamento di polarizzazione il ceramico policristallino è assimilabile, agli effetti del comportamento elettrico, ad un cristallo piezoelettrico che presenta un momento di dipolo netto in condizioni di non distorsione. Si può avere una spiegazione intuitiva della piezoelettricità analizzando i circuiti riportati in Figura 5.2.



**Figura 5.2** - Fenomeno piezoelettrico: (a) ceramico a riposo; (b) ceramico sottoposto a compressione; (c) ceramico sottoposto ad un campo elettrico.

In Figura 5.2a sono rappresentate diverse celle unitarie di un cristallo piezoelettrico a riposo, nelle quali le distanze fra i baricentri delle cariche sono volutamente esagerati; la presenza nella struttura di cariche non coincidenti provoca l'accumulo di cariche di segno opposto su ogni superficie del materiale. Qualora si comprime la struttura cristallina (Figura 5.2b), si provoca una riduzione della distanza fra i centri delle due cariche dei dipoli ed una conseguente diminuzione del momento dipolare, che genera una modifica delle cariche esterne: se le due superfici sono collegate, si verifica un flusso di elettroni da quella negativa a quella positiva oppure, nel caso siano isolate, si ha una diminuzione della differenza di potenziale fra le due facce. Questa ultima variazione può essere rilevata ed amplificata mediante un circuito elettrico.

Il processo meccanico-elettrico può essere compiuto in senso opposto, imponendo dall'esterno una differenza di potenziale tra le due facce (Figura 5.2c). Le cariche esterne si accumulano sulle facce costringendo i dipoli a "distendersi" entro le celle unitarie, che a loro volta si allungano come fossero sollecitate a trazione. Invertendo la polarità del circuito esterno si ottiene naturalmente una compressione della cella, mentre una corrente alternata può produrre una vibrazione meccanica, utilizzata, per esempio, nei generatori di ultrasuoni. La piezoelettricità (elettricità da pressione) si manifesta attraverso due effetti:

- ❖ effetto diretto: è il fenomeno in cui la carica elettrica -vale a dire la polarizzazione- è generata da una sollecitazione meccanica
- ❖ effetto inverso: è associato al movimento meccanico generato dall'applicazione di un campo elettrico

All'inizio si è detto che la specifica simmetria della cella unitaria determina la possibilità di comparsa o meno della piezoelettricità nel cristallo, ma come si valuta la simmetria? Esaminando la presenza di centro di simmetria, assi di rotazione, piani di riflessione, combinazione dei precedenti. Ricorrendo a questi elementi di simmetria tutti i cristalli possono essere suddivisi in 32 classi, le quali sono considerate come suddivisione di 7 sistemi: triclinico, monoclinico, ortorombico, tetragonale, romboedrico, esagonale, cubico (vedi § 3.x).

Come si vede dalla Figura 5.3, di queste 32 classi cristalline 20 hanno proprietà piezoelettriche ed ogni sistema cristallino contiene almeno una classe di cristalli piezoelettrici.

L'assenza di un centro di simmetria è fondamentale per l'esistenza della piezoelettricità. Infatti una sollecitazione uniforme è centrosimmetrica e può dare luogo ad un effetto asimmetrico solo se manca

un centro di simmetria; il conseguente spostamento relativo degli ioni positivi e negativi a seguito di una sollecitazione meccanica provoca la comparsa di un dipolo elettrico (polarizzazione). Nella piezoelettricità questo fenomeno è lineare e reversibile.

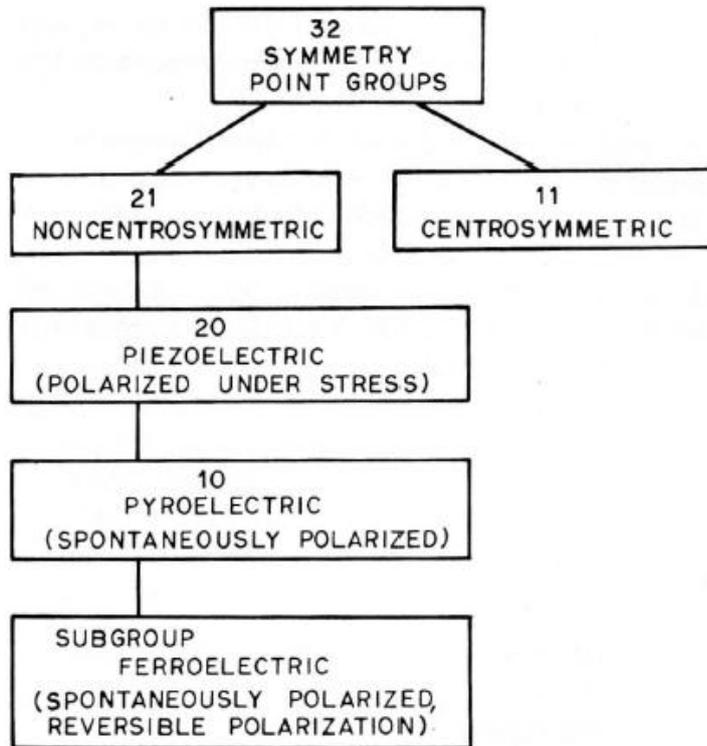


Figura 5.3 – Suddivisione delle classi cristalline in base alle proprietà

Le proprietà piezoelettriche sono descritte tramite i parametri:

- **D** spostamento elettrico [ $C/m^2$ ]
- **E** campo elettrico [ $V/m$ ]
- **T** sollecitazione meccanica [ $N/m^2$ ]
- **S** deformazione (variazione di lunghezza per unità di lunghezza) [adim.]

Le relazioni fondamentali, relative rispettivamente all'effetto piezoelettrico diretto ed a quello inverso, sono le seguenti:

$$\mathbf{D} = \mathbf{d}\mathbf{T} + \boldsymbol{\varepsilon}^T\mathbf{E} \quad (5.1)$$

$$\mathbf{S} = \mathbf{s}^E\mathbf{T} + \mathbf{d}\mathbf{E} \quad (5.2)$$

dove:

- d** = coefficiente piezoelettrico [ $m/V$ ] = [ $C/N$ ],
- s<sup>E</sup>** = cedevolezza meccanica (inverso della rigidità) a campo costante [ $m^2/N$ ],
- ε<sup>T</sup>** = permittività dielettrica a sollecitazione costante [ $F/m$ ].

Nello studio delle proprietà dei piezoelettrici ceramici si usano coefficienti standardizzati, i tensori, ed un sistema di assi riferito all'asse di polarizzazione.

Per capire meglio il fenomeno piezoelettrico è necessario approfondire le proprietà della piroelettricità e la ferroelettricità, che sono strettamente legate ai parametri strutturali del materiale.

### 5.3 La piroelettricità

L'effetto piroelettrico corrisponde ad una variazione dello stato di polarizzazione nel materiale ( $\Delta P$ ) sottoposto ad una variazione di temperatura ( $\Delta\theta$ ), in assenza di un campo elettrico esterno. Il coefficiente piroelettrico,  $p_i$  è espresso come:

$$\Delta P = p_i \cdot \Delta\theta \quad (5.3)$$

Il fenomeno piroelettrico riguarda i cristalli che presentano un asse polare (e quindi un momento di dipolo elettrico) in condizioni di non distorsione. Tutti i cristalli polari non-centrosimmetrici sono piezoelettrici. D'altra parte non tutti i piezoelettrici mostrano un momento di dipolo a riposo, e quindi non tutti i materiali piezoelettrici sono piroelettrici. Nelle applicazioni piezoelettriche, la piroelettricità è un fenomeno di disturbo, tuttavia, operando con un particolare modo di funzionamento piezoelettrico o shear mode, l'effetto piroelettrico può essere eliminato.

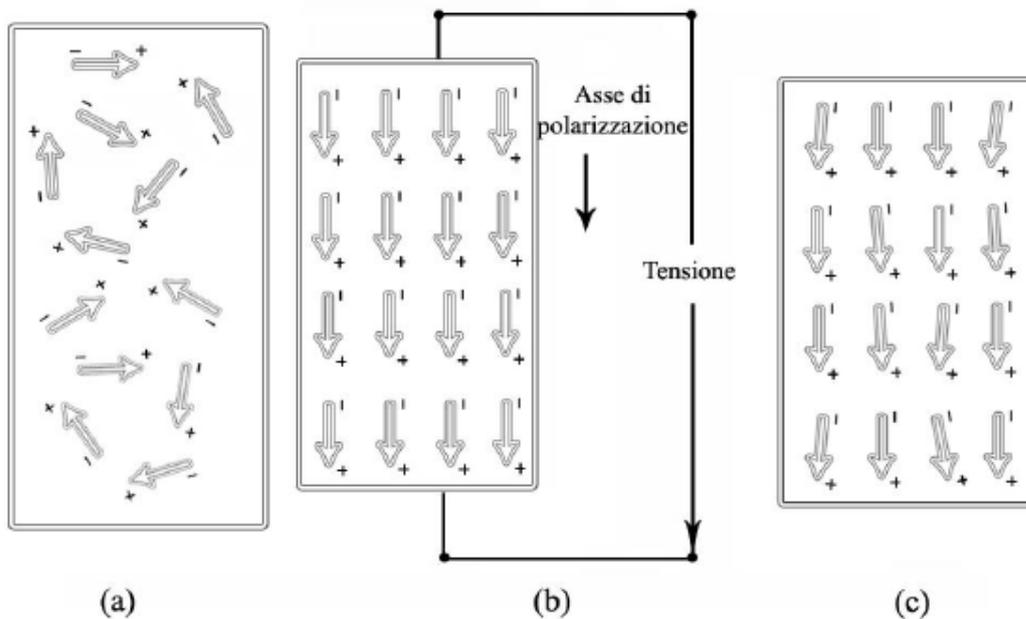
### 5.4 La ferroelettricità

Si definisce ferroelettricità la capacità di un cristallo polare di invertire reversibilmente il proprio dipolo elettrico sotto l'applicazione di un campo elettrico di intensità opportuna. La presenza di un momento di dipolo in condizioni di non distorsione è essenziale per la ferroelettricità e quindi i materiali non piroelettrici non possono essere anche ferroelettrici. La presenza del dipolo non è sempre sufficiente per avere la ferroelettricità, poiché il campo elettrico da applicare per ottenere la sua inversione potrebbe essere di intensità tale da provocare la disgregazione del materiale oppure la disposizione degli atomi potrebbe essere asimmetrica, ma l'orientazione irreversibile. La ferroelettricità è quindi la proprietà che permette il processo di polarizzazione dei ceramici piezoelettrici.

Come già detto, l'esistenza di domini con orientazione casuale all'interno di una ceramica piezoelettrica, rende la polarità risultante nulla. È possibile rendere i materiali ceramici ferroelettrici piezoelettricamente attivi applicando un campo elettrico con una forza sufficiente per allineare il vettore di polarizzazione di ogni dominio con la direzione cristallografica più simile alla direzione del campo applicato. Questo processo è chiamato polarizzazione ed è possibile solo in materiali ferroelettrici. Per questa ragione, i materiali piezoelettrici non ferroelettrici possono essere usati solo come cristalli singoli.

Con la polarizzazione la ceramica può essere resa piezoelettrica in una delle direzioni consentite della struttura cristallina mediante l'esposizione ad un forte campo elettrico ad una temperatura leggermente inferiore alla temperatura di Curie, temperatura cioè al di sopra della quale il materiale da ferroelettrico diventa paraelettrico. Il processo è illustrato in Figura 5.4: il campo elettrico provoca l'allineamento dei domini (Figura 5.4b). In base a quanto detto in precedenza, durante questa fase il materiale si allunga lungo la direzione del campo elettrico.

Il valore del campo elettrico da applicare e il tempo di permanenza sotto tensione necessari per avere una corretta polarizzazione del campione ceramico senza rotture dipendono fortemente dalla composizione: per esempio, due composizioni commerciali di PZT che differiscano solo per una piccola aggiunta di drogante, potrebbero polarizzarsi in pochi secondi a 2 kV/mm o richiedere diversi minuti con un'intensità di campo circa doppia. Ci sono altre ceramiche che addirittura si polarizzano a temperatura ambiente in qualche microsecondo. Questo evidenzia che i parametri ottimali per la buona riuscita della polarizzazione si ricavano dall'esperienza pratica, mediante una continua sperimentazione, analizzando ogni composizione con accuratezza.

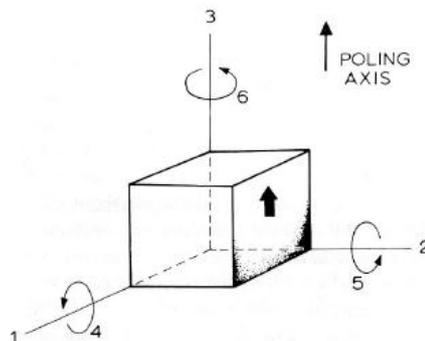


**Figura 5.4** - Momenti di dipolo elettrico e polarizzazione: (a) prima della polarizzazione; (b) durante la polarizzazione; (c) dopo la polarizzazione.

Dopo il trattamento di polarizzazione, il ceramico policristallino è assimilabile, agli effetti del comportamento elettrico, ad un cristallo piezoelettrico. Presenta infatti un momento di dipolo netto in assenza di deformazione, che risponde linearmente ad un campo elettrico applicato o alla pressione meccanica. Di solito questo processo è il passo finale del lungo procedimento di fabbricazione di un ceramico piezoelettrico.

### 5.5 Proprietà fisiche e costanti piezoelettriche

La complessità dello studio dell'effetto piezoelettrico risiede nella presenza simultanea di più fenomeni diversi, sia meccanici che elettrici. Per poter interpretare la correlazione esistente tra i vari fenomeni presenti è necessario introdurre alcune definizioni delle grandezze coinvolte. Le ceramiche piezoelettriche sono anisotrope, perciò tutte le loro costanti fisiche sono quantità di tipo tensoriale. In prima approssimazione si possono considerare solo alcune direzioni fondamentali tra loro ortogonali; per convenzione si assume che la direzione della polarizzazione coincida sempre con l'asse Z di un sistema ortogonale di assi cartesiani. 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 5.5** – Sistema di riferimento ortogonale di assi cartesiani

L'asse 3 coincide con la direzione della polarizzazione. I coefficienti hanno quindi doppi pedici, ad esempio  $d_{31}$ : il primo indica che la tensione applicata o la carica prodotta è diretta lungo 3, il secondo che la sollecitazione meccanica applicata o la deformazione prodotta è diretta lungo 1.

- Coefficiente piezoelettrico di deformazione  $d$

Nel caso di effetto piezoelettrico inverso esso è il rapporto fra la deformazione meccanica prodotta e il campo elettrico applicato:

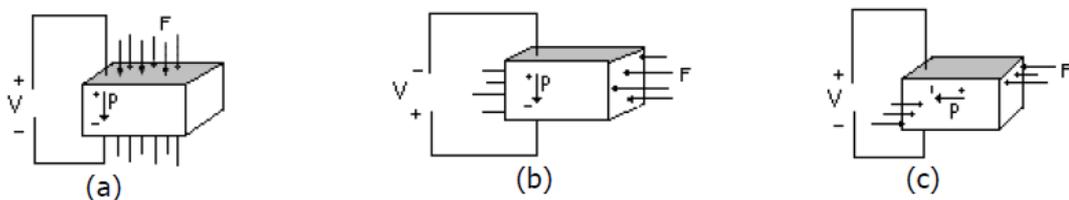
$$d = \frac{\text{deformazione sviluppata}}{\text{campo elettrico applicato}} \quad \frac{[\text{adim.}]}{\left[\frac{V}{m}\right]} = \frac{[m]}{[V]}$$

Nel caso di effetto piezoelettrico diretto esso è il rapporto fra la carica raccolta agli elettrodi e la sollecitazione meccanica applicata:

$$d = \frac{\text{densità di carica}}{\text{sollecitazione applicata}} \quad \frac{\left[\frac{C}{m^2}\right]}{\left[\frac{N}{m^2}\right]} = \frac{[m]}{[V]}$$

I coefficienti  $d$  sono differenti a seconda del tipo di deformazione:

- $d_{33}$  (longitudinale) forza diretta lungo l'asse 3 che è asse di polarizzazione, carica raccolta sulla stessa superficie su cui è impressa la forza (a)
- $d_{31}$  (trasversale) forza diretta lungo l'asse 1, perpendicolare alla carica che viene raccolta sulla superficie 3 (b)
- $d_{14}$  (taglio) forza applicata di taglio e carica raccolta sulla superficie 1 (c)



**Figura 5.6** – Schematizzazione di tre tipi di deformazione: (a) longitudinale, (b) trasversale, (c) taglio

Altri coefficienti che si utilizzano sono i seguenti:

- Coefficiente piezoelettrico di tensione  $g$

Nel caso di effetto piezoelettrico diretto esso è il rapporto tra il campo elettrico prodotto a circuito aperto e la sollecitazione meccanica:

$$g = \frac{\text{campo elettrico a circuito aperto}}{\text{sollecitazione meccanica applicata}} \quad \frac{\left[\frac{V}{m}\right]}{\left[\frac{N}{m^2}\right]} = \frac{[m^2]}{[C]}$$

Nel caso di effetto piezoelettrico inverso esso è il rapporto fra la deformazione sviluppata e la densità di carica applicata:

$$g = \frac{\text{deformazione sviluppata}}{\text{densità di carica applicata}} \quad \frac{[\text{adim.}]}{\left[\frac{C}{m^2}\right]} = \frac{[m^2]}{[C]}$$

- Coefficiente di accoppiamento elettromeccanico  $k$

Indice della conversione di energia da elettrica a meccanica e viceversa; rappresenta l'efficienza del dispositivo piezoelettrico. Essendo un rapporto tra energie è adimensionale.

$$k = \sqrt{\frac{\text{energia elettrica accumulata}}{\text{energia meccanica fornita}}} \quad \text{effetto diretto}$$

$$k = \sqrt{\frac{\text{energia meccanica accumulata}}{\text{energia elettrica fornita}}} \quad \text{effetto inverso}$$

### 5.5.1 Osservazione

In generale la deformazione di un materiale, anche meccanicamente duro, dipende dal cambiamento dei parametri di stato, come la temperatura, che determina espansioni o contrazioni. Nello specifico l'applicazione di un campo elettrico può causare deformazioni; ciò prende il nome di deformazione indotta dal campo elettrico. Generalmente parlando si usa la parola elettrostrizione in senso ampio per descrivere la deformazione indotta dal campo elettrico, e quindi implica frequentemente anche l'effetto piezoelettrico inverso che, nella teoria dello stato solido, è definito come un effetto di accoppiamento elettromeccanico primario, ovvero la deformazione è proporzionale al campo elettrico, mentre l'elettrostrizione è un accoppiamento secondario in cui la deformazione è proporzionale al quadrato del campo elettrico. I due fenomeni sono quindi distinti tuttavia gli effetti sono collegati.

L'effetto piezoelettrico è quindi composto da due termini:

➤  $x = dE$

associabile ad una molla morbida che si espande e comprime a seconda del verso del campo ed indica l'effetto piezoelettrico inverso;

➤  $x = ME^2$

associabile ad una molla rigida che esegue piccoli spostamenti indipendenti dal verso del campo applicato ed indica il fenomeno dell'elettrostrizione.

Con + si è indicata la deformazione indotta con il campo elettrico applicato E.

## 5.6 Il Nitruro di Alluminio (AlN)

### Generalità

- Nome: IUPAC
- Formula molecolare: AlN
- Massa molecolare: 40.988 g/mol
- Densità: 3.26 g/cm<sup>3</sup>
- Temperatura di fusione: 2473 °C
- Temperatura di ebollizione: 2790 °C
- Temperatura di auto ignizione: non infiammabile



Figura 5.7 – Aspetto del nitruro di alluminio

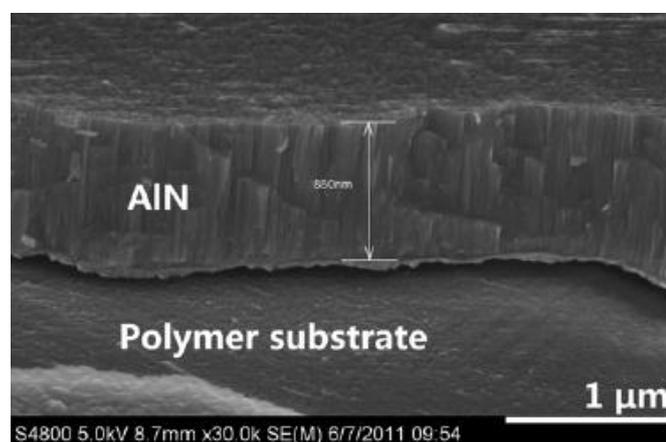
Il nitruro di alluminio è un composto binario formato da alluminio e azoto, contenente lo ione nitruro. Ha un ampio bandgap pari a 6.2 eV che lo rende un materiale isolante con potenziale applicazione nell'optoelettronica ultravioletta. E' stato sintetizzato per la prima volta nel 1877 ma il suo potenziale impiego nell'optoelettronica come materiale ad elevata conducibilità termica e nel campo piezoelettrico come materiale con particolari caratteristiche elettriche, fu compreso solo negli anni 80. Questo materiale rappresenta inoltre un'interessante alternativa non tossica al berillio. Il nitruro di alluminio è un materiale legato prevalentemente in modo covalente ed ha una struttura cristallina esagonale in cui l'atomo di alluminio Al costituisce la struttura esagonale mentre l'atomo di azoto N occupa la metà delle posizioni tetraedriche della struttura. Esso è stabile ad alte temperature se mantenuto in atmosfera inerte; all'aria infatti l'ossidazione superficiale avviene a circa 700°C ed anche a temperatura ambiente sono state rilevate ossidazioni abbastanza significative. Questo strato ossidato protegge l'interno fino a 1370°C, temperatura oltre la quale avviene una ossidazione massiccia. L'AlN è stabile in atmosfera di idrogeno e diossido di carbonio, si scioglie in acidi minerali sotto l'attacco di granuli superficiali e si idrolizza lentamente in acqua. La sua principale applicazione trova spazio nel campo della conduttività elettrica in merito alle sue caratteristiche di piezoelettricità che negli ultimi anni sono state oggetto di numerose attenzioni da parte della comunità scientifica, oltre ad altre sue uniche proprietà quali l'elevata conduttività termica ( $260 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ), l'alto punto di fusione (2473°C), l'estrema durezza (circa  $2 \cdot 10^3 \text{ kgf mm}^{-2}$ ), l'elevata resistività elettrica ( $\rho = 10^9 \div 10^{11} \text{ }\Omega\text{m}$ ). Attualmente il nitruro di alluminio è uno dei materiali più importanti per la fabbricazione di sensori ed attuatori, surface acoustic wave devices e MEMS (Microelectromechanical systems). In tutti i settori in cui trova applicazione, l'AlN si trova nella forma di film sottile prodotto mediante diverse tecniche: CVD (Chemical Vapour Deposition), PVD (Physical Vapour Deposition), MBE (Molecular Beam Epitaxy), reactive sputtering. E' proprio la tecnica dello sputtering reattivo che sarà utilizzata in questo lavoro: il deposito sarà fatto su un substrato flessibile.

### Produzione e risultati ottenuti

I film di nitruro di alluminio possono essere realizzati attraverso diverse tecniche come lo sputtering reattivo, la tecnica laser, la deposizione chimica da fase vapore, l'epitassia da fasci molecolari, tuttavia tra queste la scelta migliore ricade nel magnetron sputtering reattivo, un sistema già illustrato in precedenza in cui è necessario miscelare il gas di processo (Argon) con l'Azoto in adeguate proporzioni.

Presso il laboratorio di Materiali micro/nano-strutturati del Dipartimento di Ingegneria Industriale, in passato è stato depositato il AlN su substrati rigidi come il vetro variando le condizioni di deposizione come la pressione, il rapporto tra i gas, ecc. al fine di ottenere una struttura il più possibile colonnare con direzione cristallografica prevalente di tipo (002), tale da garantire un elevato coefficiente piezoelettrico. L'obiettivo principale infatti è quello di ottenere una struttura colonnare con orientazione cristallografica diretta lungo l'asse c, ottenibile con lo sputtering che porta alla formazione del deposito atomo su atomo, come si vede dalla Figura 5.8.

In questo lavoro di tesi si è fatto il deposito di AlN su un substrato flessibile. Tale scelta è stata dettata da una maggiore possibilità di impiego, soprattutto nel settore dell'energy harvesting.



**Figura 5.8** – Immagine di un film di nitruro di alluminio al microscopio a scansione elettronica

L'attenzione particolare per questo materiale si basa sull'assenza di piombo al suo interno, che lo rende sostenibile dal punto di vista ambientale e sul fatto che non richiede una polarizzazione, come i ferroelettrici, oltre agli altri pregi citati nel precedente paragrafo.

Sulla base dei lavori presenti in letteratura, un substrato polimerico utilizzabile è il Kapton, per le sue proprietà che bene si adattano alle esigenze di produzione.

In linea generale si procede prima con la deposizione di uno strato di materiale elettricamente conduttivo che può essere usato come elettrodo inferiore del dispositivo, poi con la deposizione del film piezoelettrico vero e proprio.

I parametri che influiscono sulle caratteristiche del film sono:

- La pressione di deposizione;
- Il rapporto tra le quantità di gas;
- La potenza di sputtering;
- Lo spessore del substrato.

Nel caso di materiale piezoelettrico con cella esagonale e simmetria 6mm (come nel caso del nitrato di alluminio), di tutti i coefficienti piezoelettrici di deformazione  $d$ , sono non nulli solo tre termini:  $d_{31}$ ,  $d_{33}$  e  $d_{15}$ .

Nel processo di deposizione si tratta quindi di trovare i giusti valori di ciascun parametro al fine di massimizzare la risposta piezoelettrica del film, ovvero il coefficiente  $d_{33}$  che risulta essere prevalente rispetto al  $d_{31}$  e al  $d_{15}$  (presenti nei cristalli a cella esagonale come appunto il nitrato di alluminio) nel caso di pressione esercitata normalmente alla superficie del film. E' da tener presente che i valori massimi del coefficiente  $d_{33}$  ottenuti in vari lavori presenti in letteratura si aggirano intorno a 5 pC/N.

## 6. Realizzazione sperimentale del film sottile

### 6.1 Premessa

La fase sperimentale di questa tesi è stata caratterizzata dalla realizzazione di un film sottile di nitruro di alluminio su un substrato costituito da un nastro adesivo di alluminio, fissato ad un vetrino (con sopra un pezzo di Kapton) con l'unica funzione di supporto meccanico. Successivamente si è proceduto ad una prima caratterizzazione dal punto di vista elettrico in termini di carica estratta in funzione della pressione applicata.

Tutta l'esperienza ha avuto luogo presso il Dipartimento di Ingegneria Industriale (DII) dell'Università di Padova.

Di seguito sono riportate le caratteristiche del sistema magnetron presente nel laboratorio di Materiali micro/nano-strutturati del DII, e il procedimento per la realizzazione del deposito.

### 6.2 Il sistema magnetron sputtering

La realizzazione del deposito è stata fatta con il sistema magnetron sputtering in configurazione sbilanciata di tipo 2 presente in laboratorio; esso è costituito da una camera di deposizione, due catodi con magneti permanenti, un sistema di pompaggio per la realizzazione del vuoto, due vie di alimentazione del gas (Argon e Azoto), un sistema di raffreddamento, doppio sistema di alimentazione elettrica (DC e DC pulsato). Di seguito saranno spiegate nel dettaglio le varie parti.



Figura 6.1 – Sistema utilizzato in laboratorio

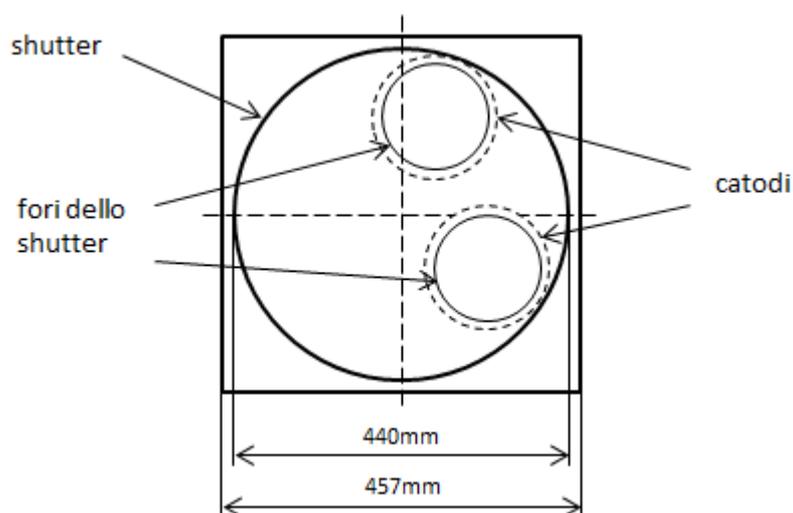
➤ Camera di deposizione

La camera di deposizione è un contenitore in acciaio inossidabile sostanzialmente a forma di parallelepipedo a base quadrata le cui dimensioni sono 457 mm x 457 mm x 612 mm, dotato di porta di accesso laterale per tutte le operazioni che coinvolgono parti interne alla camera; tale porta misura 527 mm x 612 mm ed è dotata di oblò in vetro per consentire di vedere all'interno. Non è presente un sistema di chiusura della porta in quanto si ottiene una chiusura automatica nel momento di aspirazione dell'aria e creazione del vuoto.

Sul fondo della camera trovano posto due catodi circolari sopra i quali giacciono due dischi di diametro 440 mm. Quello inferiore prende il nome di shutter, è dotato di due fori dal diametro di 155 mm e consente la copertura di uno, entrambi o nessuno degli elettrodi a seconda dell'operazione da eseguire; questa regolazione può essere fatta dall'esterno attraverso un meccanismo funzionante anche in condizioni di vuoto. Il disco superiore invece ha la funzione di sostenere il substrato, può essere regolato in altezza in modo da variare la distanza tra target e substrato fino ad un massimo di 150 mm.

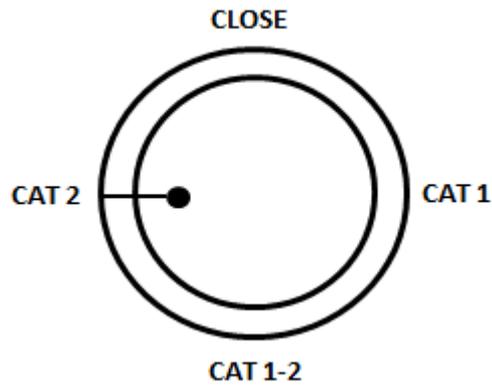
➤ Catodi e magneti permanenti

Alla base della camera, sotto il disco inferiore che prende il nome di shutter come già detto, sono posizionati i due catodi che vengono esposti verso il substrato a seconda della rotazione dello shutter stesso, illustrato in Figura 6.2. Essi sono di forma circolare, con i centri posti a 130 mm dall'intersezione degli assi della camera e disposti a 105° l'uno dall'altro.



**Figura 6.2** – Schema dello shutter con i relativi fori e i catodi sottostanti

Le configurazioni che si possono ottenere sono quattro (si veda Figura 6.3), regolabili attraverso una manopola esterna alla camera di sputtering, la quale consente il diverso posizionamento dei fori dello shutter rispetto ai catodi. Nello specifico possiamo avere entrambi i catodi coperti nella posizione close per la fase di pre-sputtering (pulizia del target), il catodo uno o il catodo due aperti rispettivamente nelle posizioni cat1 e cat2 per la deposizione semplice di film (oppure con la copertura alternata dei due catodi per la deposizione di film multistrato), entrambi i catodi aperti nella posizione cat1-2.



**Figura 6.3** – Sistema di regolazione dello shutter

Ognuno dei catodi consente di ospitare un target circolare di diametro 6 pollici (circa 15cm) ed è dotato di magneti permanenti sottostanti che sono immersi nel liquido di raffreddamento (acqua).

Modello	ANGSTROM ONYX-6
Potenza massima di sputtering in DC	3 kW
Potenza massima di sputtering in RF	1 kW
Forma del target	Circolare/planare
Diametro del target	6"/152.4 mm
Raffreddamento	Indiretto
Magneti	Permanenti in NdFeB
Peso	9.970 Kg
Diametro esterno	180.975 mm

**Tabella 6.1** – Dati di targa dei catodi



**Figura 6.3** – Interno della camera di sputtering

➤ Sistema di pompaggio

La realizzazione del vuoto, condizione essenziale per il processo, avviene attraverso l'utilizzo di due pompe che entrano in funzione in successione a seconda dei diversi gradi di vuoto da ottenere. In un primo momento viene azionata la pompa volumetrica rotativa che consente di raggiungere vuoti dell'ordine di  $10^{-3}$  mbar; essa ha le seguenti caratteristiche:

Modello	LEYBOLD TRIVAC D 16 B
Velocità di pompaggio	16.5 m <sup>3</sup> /h
Potenza del motore	750 W
Velocità nominale	1500 giri/min

**Tabella 6.2** – Dati di targa della pompa volumetrica rotativa

In un secondo momento viene messa in funzione la pompa turbo molecolare per il raggiungimento di vuoti molto spinti dell'ordine di  $10^{-7}$  mbar; essa ha le seguenti caratteristiche:

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 pompaggio minima della pompa di supporto	10 m <sup>3</sup> /h
Velocità di rotazione	60000 giri/min - 1000 Hz
Raffreddamento	Acqua, aria

**Tabella 6.3** – Dati di targa della pompa turbo molecolare

➤ Alimentazione

Il plasma necessario per il processo di sputtering si genera attraverso una scarica di due tipi a seconda del materiale da depositare: una scarica DC, utilizzando un alimentatore TruPlasma DC 3002; una scarica DC pulsata, utilizzando un alimentatore TruPlasma DC 4001. Entrambi i modelli di alimentatore sopra citati permettono all'operatore di impostare la potenza di sputtering ed i valori limite di tensione e corrente entro i quali eseguire il processo. Seguono le caratteristiche dei due alimentatori.

Tensione di ingresso	3X400 V AC ± 10%
Corrente di ingresso	5 A
Frequenza alimentazione	50 ÷ 60 Hz
Potenza massima in uscita	2 kW
Raffreddamento	Aria

**Tabella 6.4** – Dati di targa alimentatore TruPlasma DC 3002

Tensione di ingresso	3X400 V AC $\pm$ 10%
Corrente di ingresso	6 A
Frequenza alimentazione	50 $\div$ 60 Hz
Frequenza pulsazione	2 $\div$ 100 kHz
Potenza massima in uscita	1 kW
Raffreddamento	Aria

**Tabella 6.5** – Dati di targa alimentatore TruPlasma DC 4001

➤ Sistema di raffreddamento

Durante il processo, a partire dalla creazione del vuoto e in seguito della deposizione, si rende necessario un sistema di raffreddamento dei magneti permanenti e della pompa turbo molecolare al fine di evitare surriscaldamenti eccessivi. Ciò si ottiene utilizzando un sistema Euro Cold ACW-LP12 a circuito chiuso a riciclo di acqua refrigerata con potenza di 1500 W e portata variabile tra gli 8 e i 30 litri/min, in grado di mantenere una temperatura del fluido intorno ai 20 °C.

➤ Sistema di sicurezza

Il sistema di sicurezza viene in aiuto all'operatore ed evita di introdurre manovre errate che comporterebbero il danneggiamento anche serio del macchinario; nel sistema di laboratorio sono presenti degli interblocchi che consentono di passare all'operazione successiva solo se si sono verificate determinate condizioni in precedenza. Nello specifico, è consentita l'alimentazione della pompa turbo molecolare solo se si sono raggiunti determinati livelli di vuoto con la pompa rotativa ed è stato avviato il sistema di raffreddamento. Infine è presente un interruttore di emergenza che stacca l'alimentazione delle parti attive in qualsiasi momento.

### 6.3 Realizzazione del deposito

Nei paragrafi seguenti sono illustrate nel dettaglio tutte le fasi che hanno portato alla realizzazione del film di nitruro di alluminio su cui poi saranno eseguite le prove.

#### 6.3.1 Preparazione del substrato

Questa fase ha inizio con la rimozione del materiale dalle sbarrette di supporto in alluminio del precedente deposito mediante una spugna abrasiva. I supporti vengono poi puliti con acetone di tipo commerciale per rimuovere le parti più grossolane di sporco e successivamente con alcool etilico puro per le parti più piccole e meno visibili come le impronte delle dita ad esempio. Per fare questo viene usata una particolare carta che non rilascia residui.

Si prende poi un vetrino commerciale del tipo da microscopio di misure 26 x 76 mm e si pulisce con solo alcool.

Si taglia un pezzo di Kapton con le caratteristiche specificate in tabella, della stessa larghezza del vetrino ma più lungo in modo da ripiegarlo sotto da un lato e lo si pulisce solo con alcool etilico in quanto l'acetone ha un effetto corrosivo sui materiali plastici.

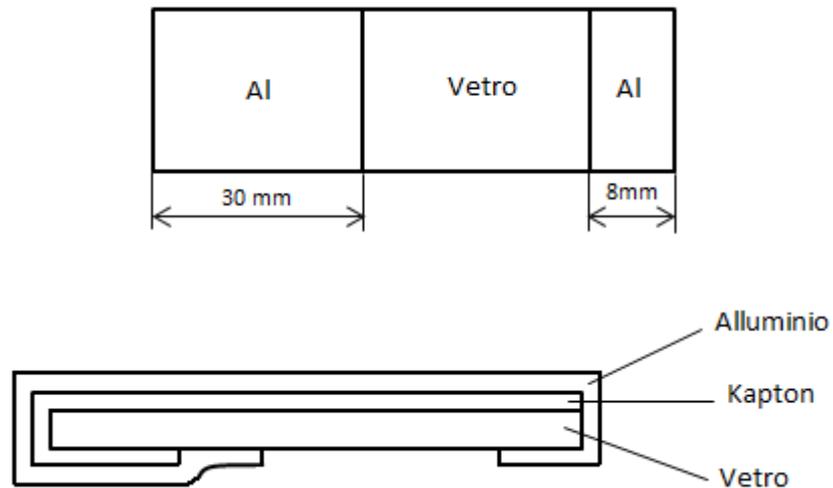
Tipo	DuPont Kapton® HN
Spessore	75 µm
Resistenza alla trazione	231 MPa a 23 °C 139 MPa a 200 °C
Allungamento massimo ottenibile	82% a 23 °C 83% a 200 °C
Stress necessario per ottenere un allungamento del 5%	90 MPa a 23 °C 61 MPa a 200 °C
Densità	1.42 g/cm <sup>3</sup>
Resistenza all'urto	78 N·cm a 23 °C
Coefficiente di frizione statico	0.63
Coefficiente di frizione dinamico	0.48
Coeff. di dilatazione termica lineare	20 ppm/°C
Conducibilità termica	0.12 W/m·K
Calore specifico	1.09 J/g·K
Rigidità dielettrica	205 kV/mm
Costante dielettrica relativa	3.5
Resistività elettrica	1.4·10 <sup>17</sup> Ω·m

**Tabella 6.6** – Dati tecnici film di Kapton

Si applica poi del nastro adesivo di alluminio con le caratteristiche specificate in tabella, che ricopre tutto il Kapton e si ripiega sotto il vetrino lungo i due lati corti in modo da fissarlo ad esso, come illustrato in Figura 6.4. Il motivo di una maggiore lunghezza del nastro di alluminio rispetto al vetrino è legato al fatto di avere l'accessibilità a quello che poi sarà l'elettrodo inferiore del film. Si esegue infine una pulizia dell'alluminio con acetone ed alcool.

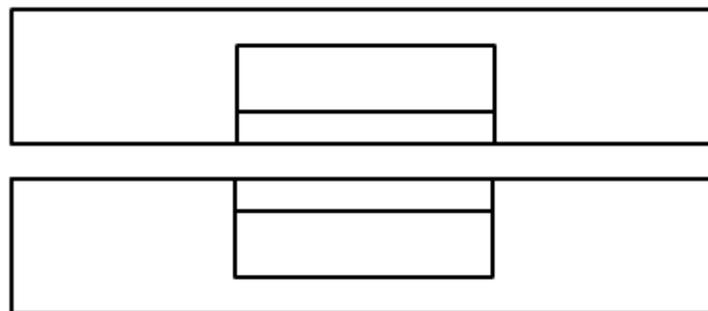
Tipo	3M™ Metal Foil Tapes n° 431
Materiale	Alluminio
Spessore alluminio	48.3 µm
Spessore totale	78.7 µm
Adesivo	Acrilico
Adesione all'acciaio	45 N/100 mm
Resistenza alla trazione	338 N/100 mm
Range di temperatura di applicazione	da -54 a 149 °C

**Tabella 6.7** – Dati tecnici nastro adesivo di alluminio



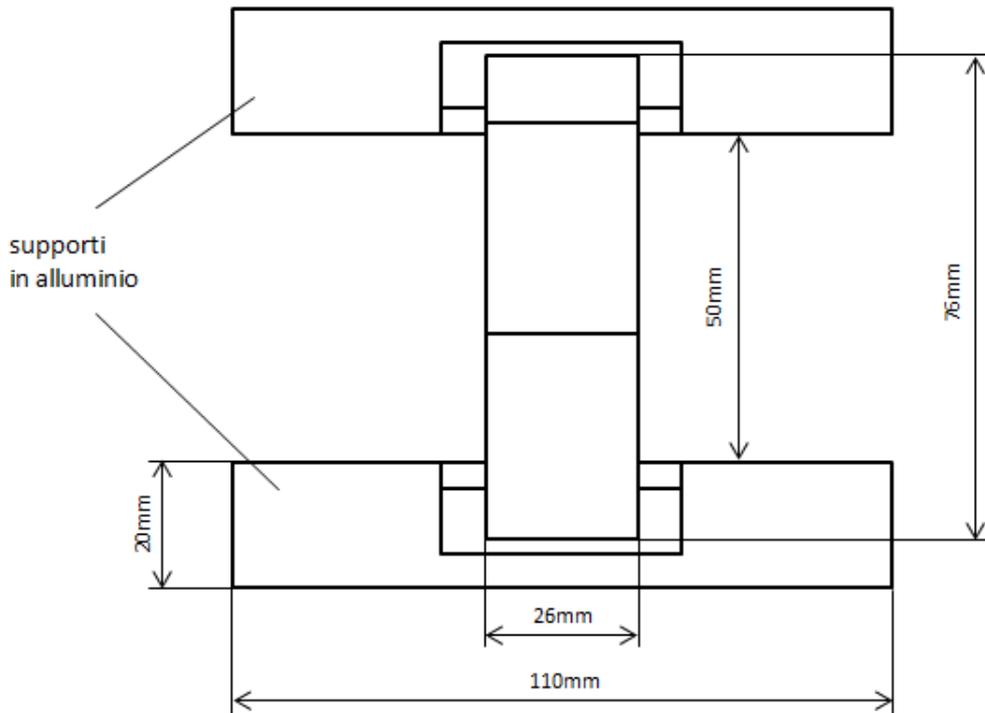
**Figura 6.4** – Schematizzazione del substrato vista da sotto e di lato

Viene poi applicato del nastro di Kapton in due pezzi sulle sbarrette di supporto nella posizione in cui poggierà il vetrino in modo da garantire l'isolamento elettrico, come mostra la Figura 6.5.



**Figura 6.5** – Schematizzazione dei supporti con nastro di Kapton visti dall'alto

Infine si fissa il substrato alle sbarrette con nastro di Kapton in modo da avere una parte attiva su cui eseguire il deposito di lunghezza paria a 5 cm, come illustrato in Figura 6.6.



.Figura 6.6 – Schematizzazione del sistema substrato-sbarrette di supporto visto dall'alto

### 6.3.2 Realizzazione del vuoto

- Il campione viene posizionato in camera e si alimenta il sistema per la realizzazione del vuoto; si fa quindi partire la pompa rotativa fino ad una pressione dell'ordine di  $10^{-2}$  mbar. Per raggiungere tale pressione sono sufficienti pochi minuti; a questo punto è necessario avviare la pompa turbo molecolare per il raggiungimento di un vuoto spinto (il suo azionamento è vincolato dall'accensione del sistema di raffreddamento a circuito chiuso ad acqua). Tale pompa raggiunge la velocità di 60000 giri/min e funziona insieme alla rotativa per circa 24 ore fino al raggiungimento di una pressione dell'ordine di  $10^{-7}$  mbar.

### 6.3.3 Pre-sputtering

- Sul sistema di monitoraggio del magnetron sputtering si legge una pressione di  $2.5 \times 10^{-7}$  mbar; si posiziona lo shutter su close.

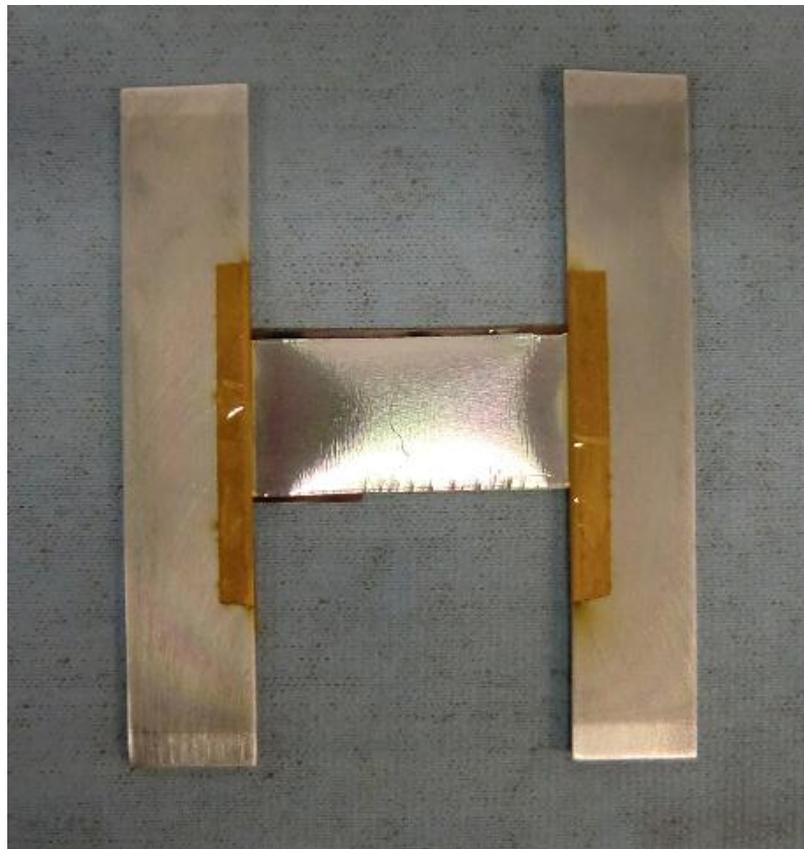
- Si esegue una fase di pre-sputtering di 10 minuti in DC con lo scopo di pulire il target di alluminio avendo impostato la potenza a 200W, i limiti superiori di tensione e corrente rispettivamente a 800 V e 1.5 A, la quantità di Argon a 30 sccm. Durante il processo si legge una pressione di  $3,8 \times 10^{-3}$  mbar.

- Si avvia quindi un'altra fase di pre-sputtering di 10 minuti sempre con shutter close, questa volta in DC pulsato con frequenza 50 kHz e presenza di Azoto. I limiti impostati sono la potenza di 200 W, i limiti superiori di tensione e corrente rispettivamente di 800 V e 1.5 A, le quantità di Argon e Azoto entrambe di 16 sccm. Durante il processo si legge una pressione di  $3,95 \times 10^{-3}$  mbar.

### 6.3.4 Sputtering

- Si avvia la fase di sputtering in DC pulsato con frequenza 50 kHz dopo aver posizionato lo shutter su cat2 (ovvero si apre il target di alluminio). I valori impostati sono la potenza di 600 W, i limiti superiori di tensione e corrente rispettivamente a 800 V e 2.25 A, le quantità di Argon e Azoto entrambe pari a 16 sccm. Durante il processo si legge una pressione di  $3,75 \times 10^{-3}$  mbar.
- Si arresta il processo; dopo 40 minuti, per ottenere uno spessore del deposito di circa  $1 \mu\text{m}$ , secondo precedenti esperienze realizzate con gli stessi parametri impostati.
- Si spegne quindi la pompa turbo molecolare, la quale si arresta dopo circa 40 minuti.

Dopo aver fatto entrare aria in camera aprendo un'apposita valvola, il campione viene estratto e si presenta come nella foto sotto.



**Figura 6.7** – Foto del sistema substrato-sbarrette di supporto dopo il deposito

Il campione viene poi liberato dalle sbarrette di supporto togliendo il nastro di Kapton che lo teneva attaccato ad esse ed infine viene tolto anche il vetrino che lo sosteneva; una volta eseguite queste operazioni, il campione si presenta come nella foto sotto. A questo punto si può procedere con la prova dopo aver studiato un adeguato setup.

Realizzazione di film sottile di materiale piezoelettrico e misure preliminari



**Figura 6.8** – Foto del substrato con deposito dopo la rimozione delle sbarrette di supporto e del vetrino

## 7. Misure preliminari

### 7.1 Setup di misura presenti in letteratura

L'esecuzione delle misure richiede un adeguato setup che comprenda strumenti e componenti adeguati. Nel caso di un campione di materiale piezoelettrico le valutazioni preliminari possono essere fatte sfruttando l'effetto piezoelettrico inverso o quello diretto, comportando l'uso di sistemi diversi.

#### Effetto inverso

In questo caso si applica una tensione alternata tra i due elettrodi la quale provoca un'oscillazione del film alla stessa frequenza della tensione applicata; l'espansione (contrazione) e il campo esterno sono entrambi paralleli all'asse  $c$  o asse di polarizzazione, per cui il coefficiente misurabile sarà il  $d_{33}$ . Per eseguire tale misura si ricorre ad un PFM (Piezoresponse Force Microscopy) in cui la deformazione indotta dal campo è valutata da un AFM (Atomic Force Microscopy) la cui punta è portata in contatto con l'elettrodo superiore e segue i movimenti variando la riflessione di un raggio laser. Tale variazione è captata da un fotodiodo. Le relazioni che legano il campo applicato alla deformazione tramite il coefficiente  $d_{33}$  sono le seguenti:

$$d_{33} = \frac{S_3}{E_3} = \frac{\Delta t}{V} \quad S_3 = \frac{\Delta t}{t} \quad E_3 = \frac{V}{t} \quad (7.1)$$

dove:

$t$  = spessore del film  
 $\Delta t$  = variazione di spessore del film  
 $V$  = tensione applicata

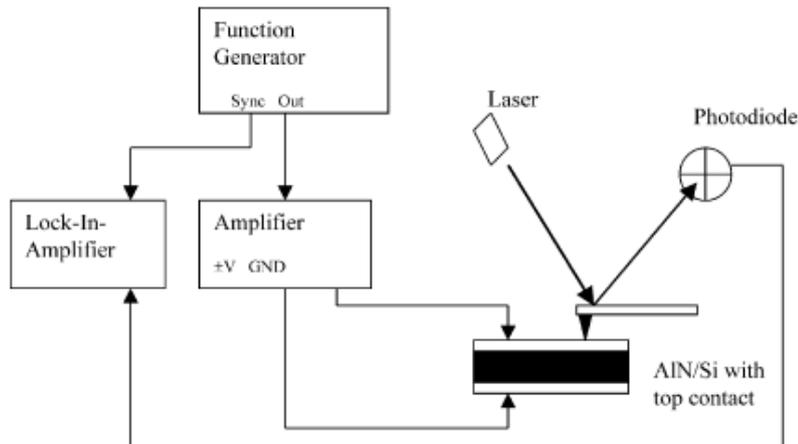
Nelle classiche applicazioni però il film è rigidamente vincolato al substrato che lo costringe nei movimenti quindi quello che si misura è un  $d_{33eff}$  più piccolo del  $d_{33}$  reale, per questo si ricorre ad un termine correttivo come segue:

$$d_{33eff} = d_{33} - 2 \left( \frac{d_{31}S_{13}}{S_{11}+S_{12}} \right) \quad (7.2)$$

dove:

$S_{xy}$  = cedevolezza elastica

Il setup risultante è rappresentato in Figura 7.1.



**Figura 7.1** – Setup di misura PFM

Effetto diretto

L'obiettivo di questo sistema è quello di estrarre della carica dal film piezoelettrico in seguito ad una pressione esercitata su di esso; tale carica viene poi accumulata su un condensatore di adeguata capacità, ai capi del quale sarà misurata una tensione con un voltmetro o un oscilloscopio, come in Figura 7.2. La carica generata  $Q$  sarà proporzionale alla pressione  $P$  e all'area  $A$  sottoposta a pressione secondo la relazione

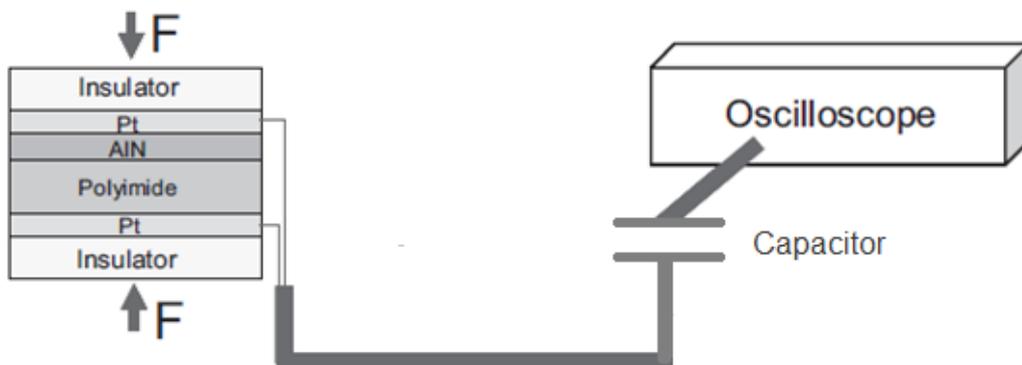
$$Q = d_{33}PA \quad (7.3)$$

oppure si può ricavare secondo la nota relazione  $Q = VC$ , nota la capacità. Mentre per il calcolo del  $d_{33}$  vale la seguente relazione:

$$d_{33} = \frac{D_3}{T_3} = \frac{Q}{F} = \frac{C_m V_m}{F} \quad (7.4)$$

dove:

- $D_3$  = densità superficiale di carica
- $T_3$  = stress applicato
- $C_m$  = capacità del condensatore
- $V_m$  = tensione misurata
- $F$  = forza applicata
- $Q$  = carica estratta



**Figura 7.2** – Setup di misura con oscilloscopio

Tra le due possibilità illustrate sopra, la scelta è stata quella di eseguire le prime prove sfruttando l'effetto piezoelettrico diretto, soprattutto per la facilità di realizzazione del setup di misura che richiede l'uso di strumenti come l'oscilloscopio, di facile reperibilità nei laboratori a differenza di un microscopio a forza atomica.

## 7.2 Misure in laboratorio

L'attrezzatura utilizzata è composta da:

- Oscilloscopio

Marca	YOKOGAWA
Serie	DL9140
Modello	701310
Frequenza di campionamento	5 GS/s
Frequenza massima	1 GHz
Canali di ingresso	4
Impedenza di ingresso	1 M $\Omega$ /20 pF $V \leq 150$ Vrms 50 $\Omega$ $V \leq 5$ Vrms, 10 Vpk

**Tabella 7.1** – Caratteristiche tecniche dell'oscilloscopio



**Figura 7.3** – Oscilloscopio YOKOGAWA di laboratorio

- Sonda passiva di tensione

La sonda utilizzata è data in dotazione con l'oscilloscopio quindi viene riconosciuta subito dallo strumento.

Marca	YOKOGAWA
Modello	701943
Lunghezza	1.5 m
Connettore	BNC
Resistenza di ingresso	10 M $\Omega$ $\pm$ 2%
Capacità di ingresso	14 pF
Rapporto di attenuazione	1/10
Larghezza di banda	DC fino a 500 MHz
Tensione massima	600 V (DC+AC picco) o 424 Vrms

**Tabella 7.2** – Caratteristiche tecniche sonda passiva di tensione

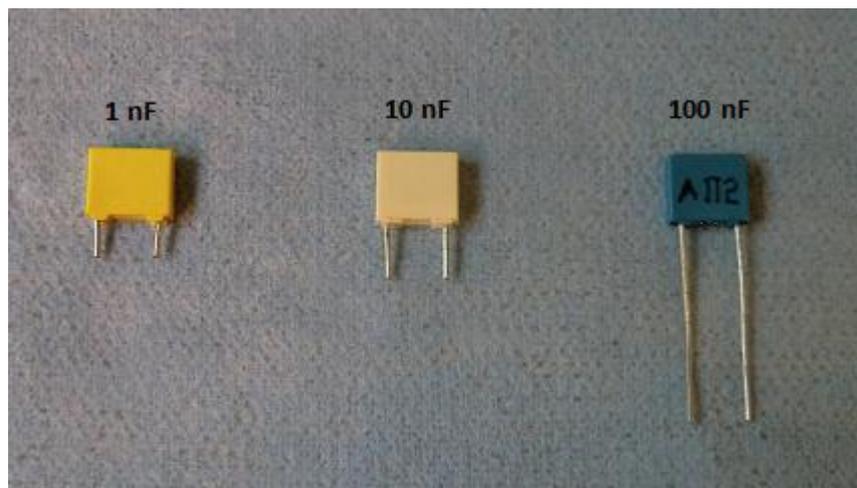
I valori della resistenza e della capacità di ingresso sono validi se la sonda è attaccata ad un oscilloscopio con impedenza di ingresso pari a 1 M $\Omega$ .



**Figura 7.4** – Sonda passiva di tensione YOKOGAWA di laboratorio

➤ Condensatori

Nella realizzazione delle misure sono stati utilizzati condensatori di tre valori diversi di capacità, secondo un calcolo illustrato successivamente.



**Figura 7.5** – Condensatori usati nelle prove

### 7.3 Realizzazione dell'apparato di misura

Una volta scelto il setup di misura, si è posto il problema di come costituire i contatti tra condensatore e film sottile, e di come realizzare l'elettrodo superiore del film dal momento che quello inferiore è già presente e facilmente accessibile (nastro di alluminio su cui è stato fatto il deposito).

Per quanto riguarda l'elettrodo superiore si è pensato di utilizzare un pezzo di comune foglio di alluminio da cucina di dimensioni adeguate, applicato sopra semplicemente per pressione.

Per quanto riguarda invece il condensatore, è stato necessario prolungare i terminali mediante saldatura a stagno di un cavetto perché troppo corti per le nostre necessità; a questo punto la prima ipotesi è stata quella di saldare a stagno i due terminali prolungati rispettivamente all'elettrodo inferiore (nastro di alluminio su cui è depositato l'AlN) e all'elettrodo superiore (foglio di alluminio). La saldatura sul foglio di alluminio è riuscita bene, tuttavia quella sul nastro, nonostante numerosi tentativi, non ha dato esito positivo, per cui la soluzione è stata di effettuare il contatto per pressione con l'uso di un coccodrillo.

Il collegamento tra il condensatore e l'oscilloscopio è fatto mediante una sonda passiva di tensione.

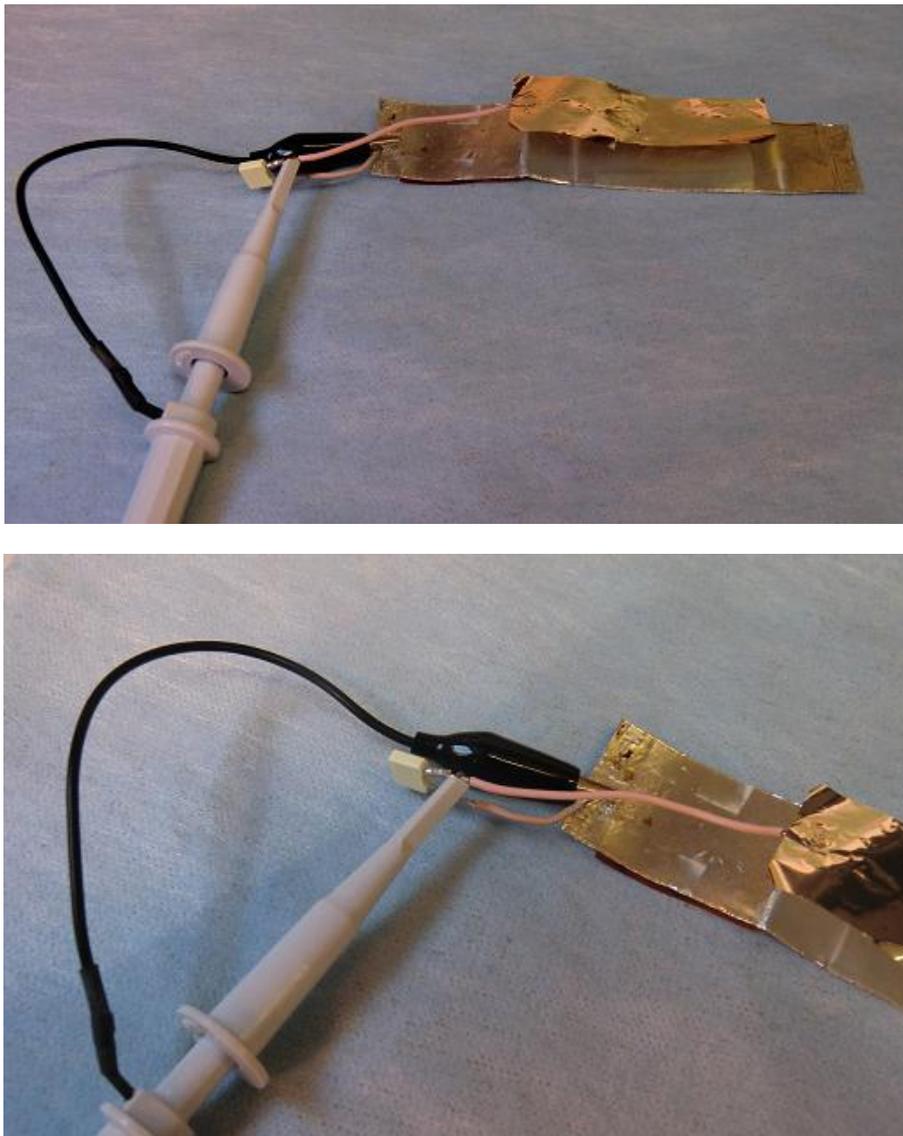
#### *La scelta del condensatore*

La scelta della capacità del condensatore richiede di formulare l'ipotesi che il film depositato abbia un  $d_{33}$  pari a 5 pC/N, coerente con quanto riportato in letteratura, in modo da prevedere in prima approssimazione il valore di carica estratta e quindi la tensione che si avrà ai capi del condensatore al variare della sua capacità. Ipotizzando di applicare una pressione con un dito di circa 40 N/cm<sup>2</sup> su una superficie di 1.5 cm<sup>2</sup> si ottiene una carica che, secondo la relazione x.y, risulta essere pari a 300 pC. Quindi applicando un condensatore da 10 nF, note la carica e la capacità, risulta una tensione ai suoi capi che dovrebbe essere intorno ai 30 mV. In questo calcolo molto approssimativo va tenuto conto che è di difficile valutazione la pressione eseguita con il dito e il suo mantenimento allo stesso valore nelle varie prove.

Al variare del valore della capacità ci si aspetta una variazione inversa delle tensione.

#### *Descrizione del circuito*

Le foto riportate mostrano il campione di materiale piezoelettrico, ad una estremità del quale è attaccato a pressione uno dei due terminali del condensatore mediante il coccodrillo della sonda; l'altro terminale è saldato ad un foglietto di alluminio che viene poi premuto sulla superficie del deposito. Ai terminali del condensatore viene poi attaccata la sonda di tensione che è connessa ad un canale d'ingresso dell'oscilloscopio. Va posta particolare attenzione a non creare un corto circuito tra gli elettrodi nel lato dove questi sono attaccati al condensatore.



**Figure 7.6-7.7** – Setup di misura (condensatore, sonda, film)

## 7.4 I risultati ottenuti

Le varie prove sono state eseguite esercitando una pressione col dito ortogonale alla superficie dell'elettrodo superiore interponendo un isolante (nello specifico un pezzetto di foglio di plastica); tale pressione, una volta applicata con una certa velocità, è stata mantenuta costante per tempi dell'ordine di qualche secondo al massimo e poi tolta. Le visualizzazioni sullo schermo dell'oscilloscopio rappresentano quindi l'andamento della tensione ai capi del condensatore in seguito ad ogni perturbazione sul materiale piezoelettrico; nelle prove sono stati utilizzati tre condensatori di capacità 1 nF, 10 nF e 100 nF.

### Pressione esercitata con un dito

- Condensatore  $C = 10 \text{ nF}$

L'andamento della tensione ottenuto sullo schermo dell'oscilloscopio è quello della Figura 7.8, in cui compare un picco positivo nel momento di applicazione della pressione, poi si ha tensione nulla finché viene mantenuta costante la pressione ed infine un picco negativo nel momento in cui viene tolta. In termini qualitativi si nota che la tensione sale rapidamente per poi decrescere con andamento

tipico della scarica del condensatore; il fenomeno si ripete in maniera speculare rispetto all'asse dei tempi, anche se con valori di tensione più alti in modulo, quando viene tolta la pressione.

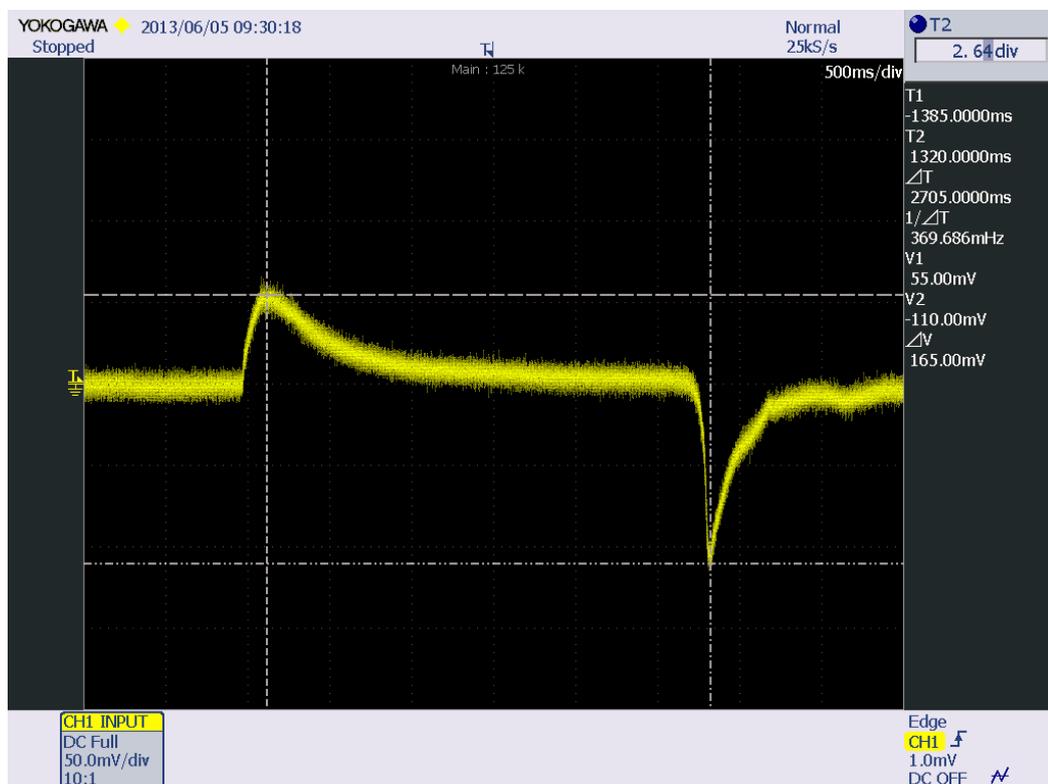
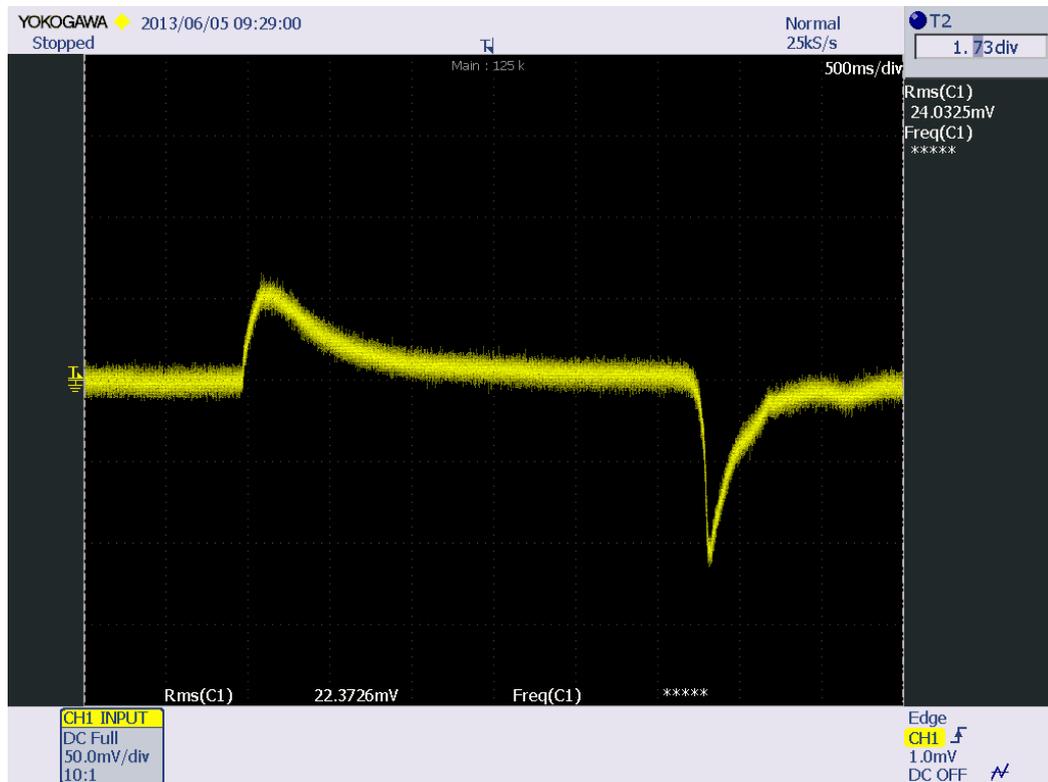


Figure 7.8-7.9 – Andamento della tensione con  $C = 10 \text{ nF}$ , senza e con valori numerici

In termini quantitativi la tensione raggiunge un massimo positivo di 55 mV e un minimo negativo più grande in modulo e pari a 110 mV; la pressione sul campione è mantenuta per più di 2.5 secondi, avendo impostato 500 ms/div sulla scala dei tempi.

Un aspetto che si nota è che, all'esaurimento della scarica, la tensione resta nulla pur essendoci applicata una pressione pari a quella iniziale.

➤ Condensatore  $C = 1 \text{ nF}$

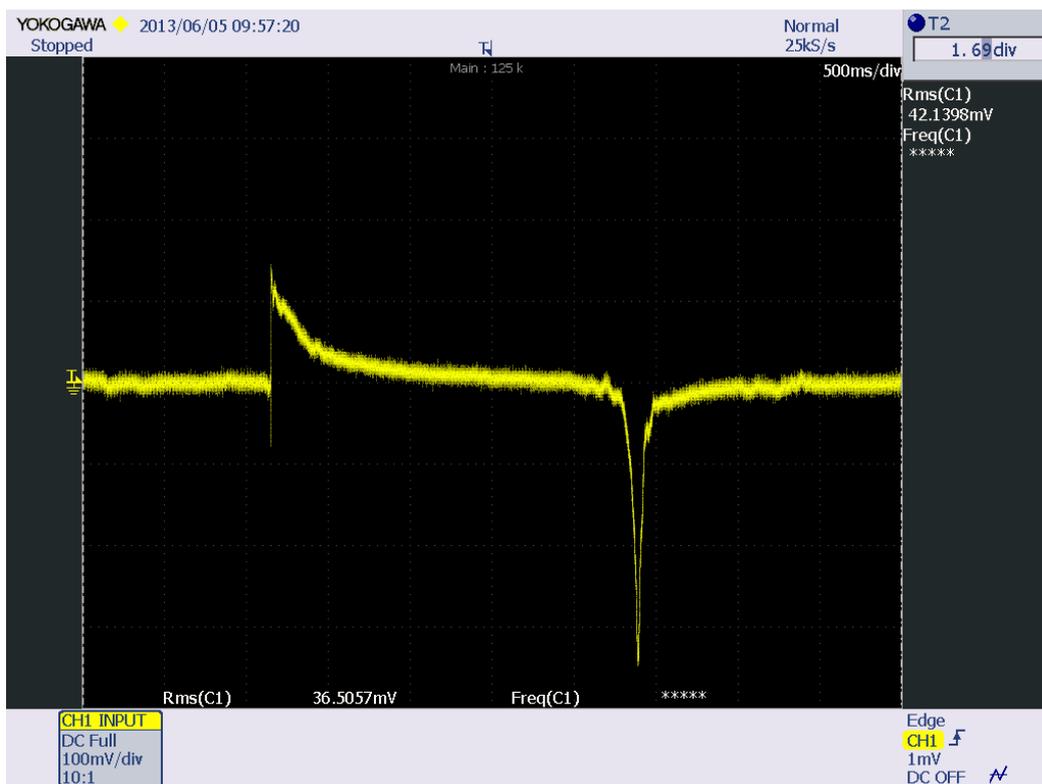
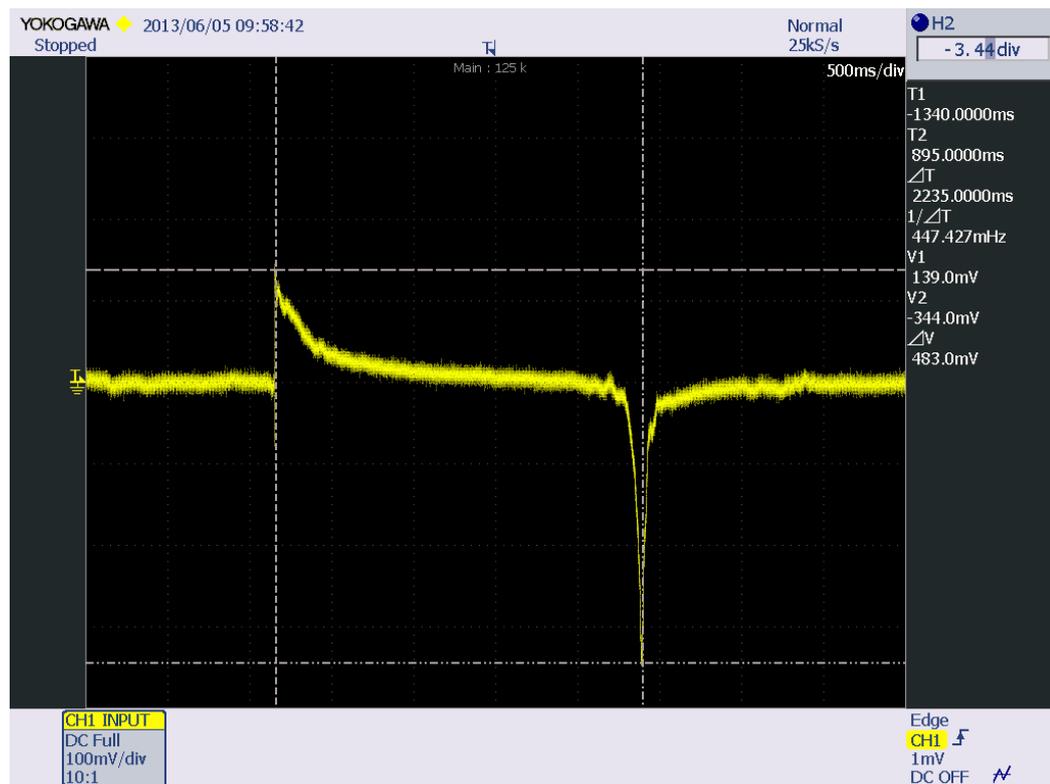


Figura 7.10 – Andamento della tensione con  $C = 1 \text{ nF}$ , senza valori numerici

Rispetto al caso precedente con capacità di 10 nF, l'uso di un condensatore da 1 nF comporta un andamento molto più ripido della tensione di carica, mentre la scarica resta pressoché invariata. Anche ora si verifica che il picco negativo raggiunge valori più alti in modulo rispetto al picco positivo; nello specifico il primo è di 344 mV a differenza del secondo che si ferma a 139 mV. Ancora una volta all'esaurimento della scarica la tensione resta nulla pur essendo applicata una pressione pari a quella iniziale per un tempo di circa 2.2 secondi.

I valori di tensione molto più alti rispetto al caso precedente a parità di pressione applicata (la capacità è diminuita di un ordine di grandezza), richiedono un restringimento della scala verticale a 100 mV/div.



**Figura 7.11** – Andamento della tensione con  $C = 1$  nF, con valori numerici

➤ Condensatore  $C = 100$  nF

L'andamento della tensione rilevato con il condensatore da 100 nF innanzitutto si nota che è simmetrico rispetto all'asse dei tempi, a differenza dei due casi precedenti, tuttavia la traccia risulta essere molto sporca a causa del rumore presente avendo impostato la scala verticale a 20 mV/div, quindi molto sensibile. Si nota poi una carica, non certo rapida come con il condensatore da 1 nF ma molto più simile a quella col condensatore da 10 nF, e la successiva scarica più lunga rispetto ai casi precedenti, in quanto la scala dei tempi è impostata a 1 s/div.

Come detto sopra, la simmetria della traccia non comporta grandi differenze dei valori assoluti di tensione tra picco positivo e negativo, che raggiungono rispettivamente i 16.8 mV e i 17.8 mV. Ancora un volta all'esaurimento della scarica la tensione resta nulla pur essendo applicata una pressione pari a quella iniziale per un tempo superiore a 4.8 secondi.

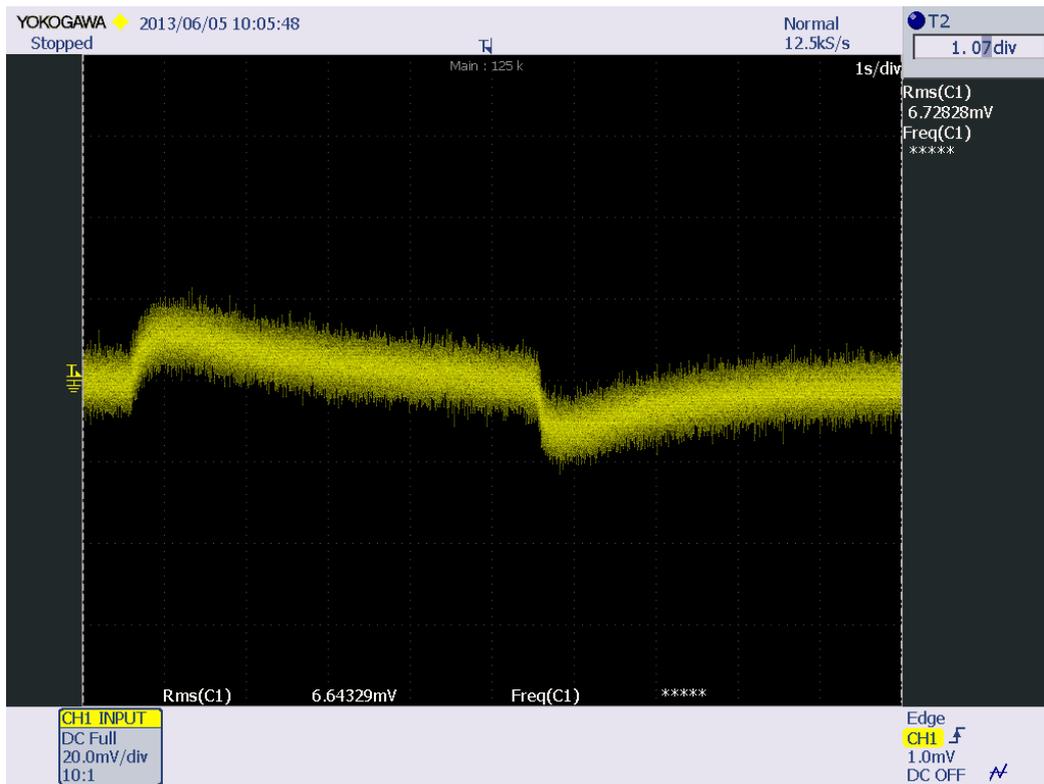


Figura 7.12 – Andamento della tensione con  $C = 100$  nF, senza valori numerici

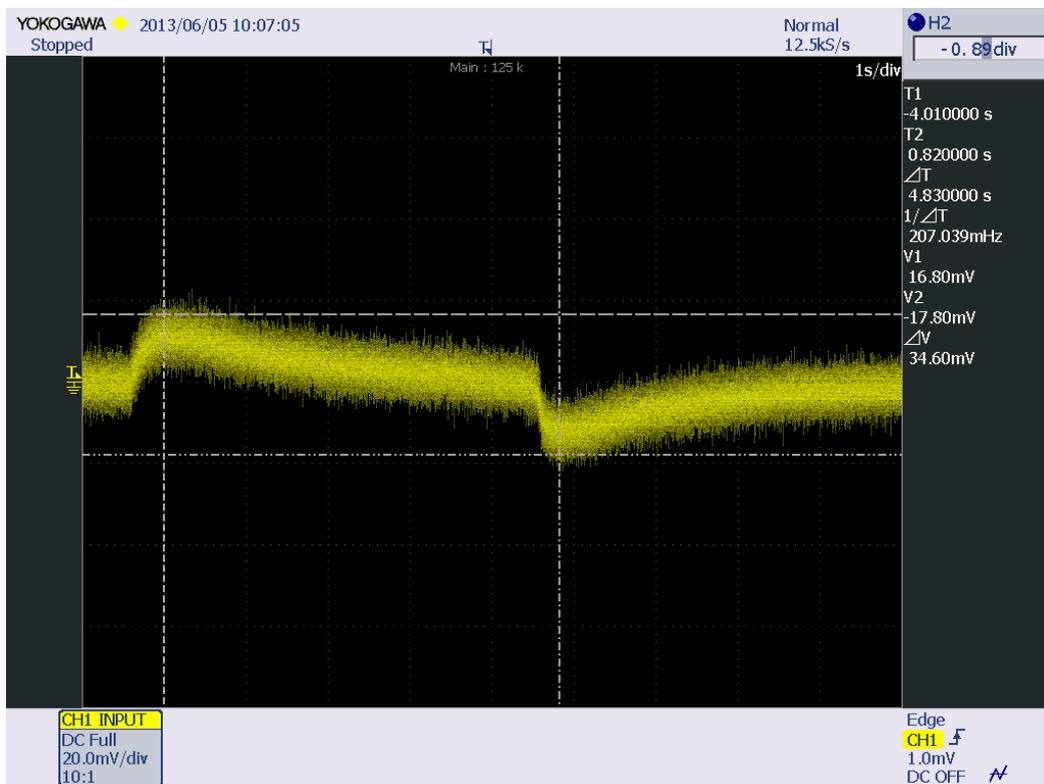


Figura 7.13 – Andamento della tensione con  $C = 100$  nF, con valori numerici

### Pressione esercitata con due dita

- Condensatore  $C = 10 \text{ nF}$

Nei casi elencati in precedenza la pressione è sempre stata esercitata con un dito, in questo caso invece si è pensato di premere con due dita in modo da circa raddoppiare la superficie premuta ed ottenere un corrispondente aumento dei valori di tensione rilevati.

Dalla figura si riconosce che l'andamento non è variato rispetto allo stesso caso con la pressione di un dito, tuttavia i valori in modulo sono più grandi e raggiungono gli 89 mV per il picco positivo ed i 309 mV per il picco negativo (se confrontati con il corrispondente caso ad un dito, si raggiungevano rispettivamente i 55 mV e i 110 mV).

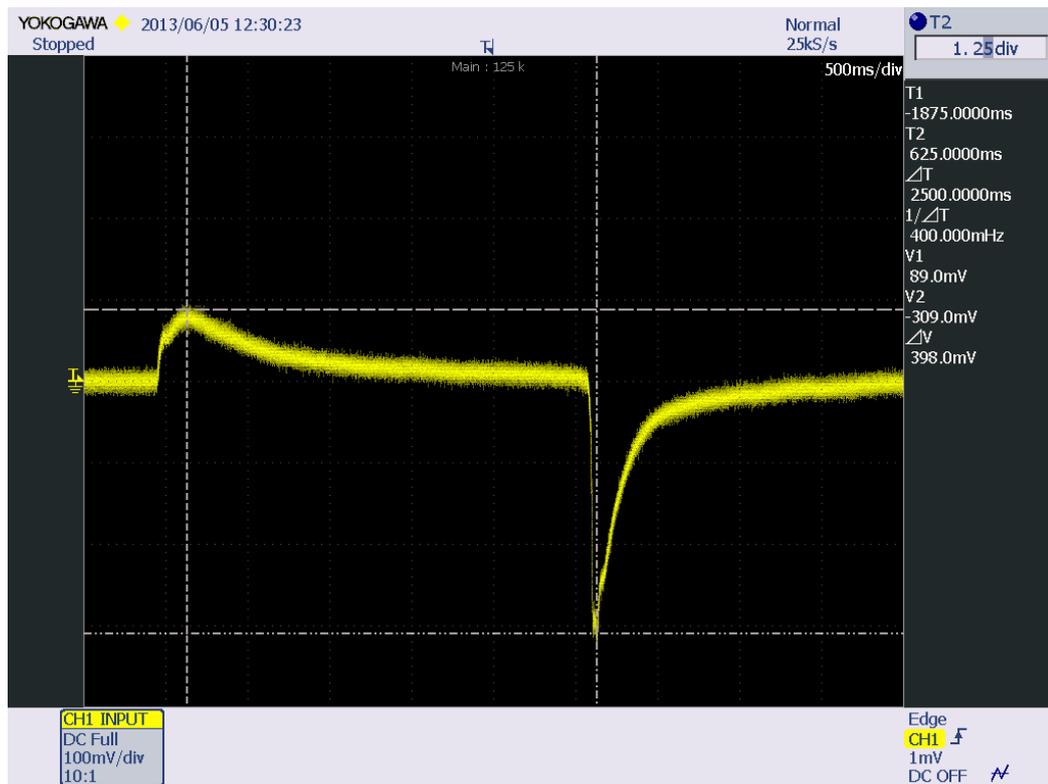
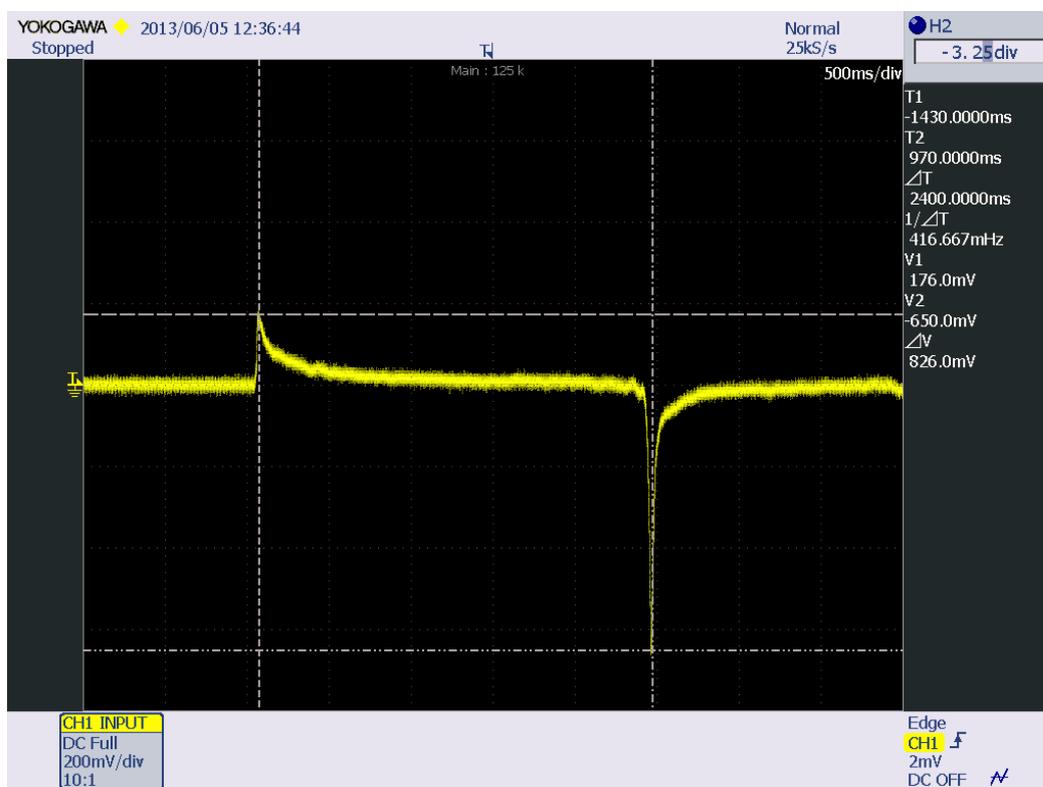


Figura 7.14 – Andamento della tensione con  $C = 10 \text{ nF}$ , con valori numerici

- Condensatore  $C = 1 \text{ nF}$



**Figura 7.15** – Andamento della tensione con  $C = 1 \text{ nF}$ , con valori numerici

Anche per questo caso vale quanto detto nel precedente: la pressione esercitata con due dita consente di aumentare i valori in modulo della tensione, che nello specifico arriva a 176 mV per il picco positivo e 650 mV per il picco negativo. Se confrontati con il corrispondente caso ad un dito in cui si raggiungevano i 139 mV e i 344 mV: la tensione è aumentata, mantenendo pressoché uguale l'andamento della curva.

Di seguito una tabella riassuntiva dei valori di tensione ottenuti nelle varie prove.

Capacità	Vmax	Vmin
1 nF (un dito)	139 mV	-344 mV
1 nF (due dita)	176 mV	-650 mV
10 nF (un dito)	55 mV	-110 mV
10 nF (due dita)	89 mV	-309 mV
100 nF (un dito)	16.8 mV	-17.8 mV

**Tabella 7.3** – Valori di tensione rilevati nelle varie prove

## Conclusioni

Il lavoro di questa tesi ha avuto come scopo principale la realizzazione di un film sottile piezoelettrico in nitruro di alluminio mediante la tecnica del magnetron sputtering in DC pulsato alla frequenza di 50 kHz in atmosfera reattiva di Argon e Azoto, e le successive misure elettriche preliminari volte ad una prima comprensione del fenomeno della piezoelettricità.

L'attività di misura ha visto l'utilizzo di un oscilloscopio e della relativa sonda di tensione passiva.

In prima battuta si è potuto constatare la difficoltà di reperire informazioni in letteratura riguardanti la realizzazione dei contatti sul film per l'estrazione delle cariche, motivo per cui si è ricorsi ad un sistema artigianale pensato ad hoc ma nel contempo funzionale per l'obiettivo fissato.

I risultati ottenuti da questa attività possono essere riassunti come segue:

- Gli stress di pressione generano una tensione positiva mentre gli stress di decompressione una tensione negativa ai capi del condensatore;
- Le cariche estratte dal film dipendono dalla pressione applicata, per cui ai capi del condensatore si vede una tensione che raggiunge un massimo dovuto all'intensità di tale pressione, e successivamente si ha la scarica del condensatore nonostante sia ancora presente la pressione iniziale, poiché sono già state estratte tutte le cariche dal materiale corrispondenti a quello stress (per ottenere ulteriori cariche sarebbe necessario aumentare la pressione). Nel momento in cui viene meno la pressione si assiste allo stesso fenomeno con segno opposto.
- Il picco negativo di tensione dovuto all'espansione del materiale è sempre maggiore di quello positivo dovuto alla sua compressione nei casi con  $C = 1\text{nF}$  e  $C = 10\text{ nF}$ , mentre è circa uguale per  $C = 100\text{ nF}$ .

Tali risultati, coerenti con le aspettative della teoria, confermano la piezoelettricità del film di nitruro di alluminio e consentono una prima analisi del fenomeno, aprendo le porte ad uno studio approfondito delle caratteristiche strutturali ed elettriche del materiale che porti ad una sua applicazione pratica nell'ambito dell'energy harvesting.

I prossimi lavori potrebbero concentrare gli sforzi sulle forme d'onda ricavate, le costanti di tempo di carica e scarica, i valori di tensione e un possibile sistema di accumulo dell'energia ricavata.



## Ringraziamenti

Il momento dei ringraziamenti indica sempre che si è giunti al termine, quando però la stanchezza si lascia vincere dalla gioia e dalla soddisfazione di aver concluso un lavoro che in questo caso è lungo anni e coincide con il periodo degli studi universitari. Nei ringraziamenti si corre sempre il rischio di dimenticare qualcuno; prometto che farò il possibile per evitarlo ma se non dovessi riuscirci confido nella vostra comprensione.

Vorrei iniziare ringraziando il Prof. Desideri, il quale in questi mesi ha saputo trasmettermi con la pratica il significato del lavoro scientifico e mi ha accompagnato nel passaggio fondamentale dalla didattica all'applicazione, soprattutto in alcuni momenti di dubbio.

Il grazie più grande va alla mia famiglia, alla quale non ho mai manifestato direttamente la mia gratitudine per il mio carattere introverso; grazie perché ha sempre saputo sostenermi in questi anni senza farmi mai mancare nulla, lasciandomi libero di scegliere le strade che preferivo. Grazie anche ai nonni, a quelli che ci sono e a quelli che non ci sono più; so che nella loro discrezione mi hanno sempre appoggiato.

Ringrazio anche la parrocchia di Caselle, alla quale in questi anni ho dedicato col cuore parecchio tempo ed energie negli innumerevoli impegni in cui sono stato coinvolto; farei fatica ad immaginare gli anni passati, così come quelli futuri, senza le tante esperienze con le persone incontrate. A tal proposito ringrazio i ragazzi, in particolare quelli del mio gruppo del '97, che in questi anni ho visto crescere e cambiare, perché anche loro mi hanno accompagnato, magari inconsapevolmente, nei tanti momenti passati insieme. Spero di essere riuscito a trasmettere loro qualcosa di buono.

Infine un grazie speciale ai miei amici, con i quali ho condiviso tutto: divertimento, lavoro in parrocchia, fatiche, soddisfazioni; vi porterò sempre nel cuore insieme alle esperienze vissute, certo che il futuro ce ne riserverà tante altre ancora.



## Bibliografia

- [1] Donald M. Mattox, *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing: film formation, adhesion, surface preparation and contamination control*, New Jersey, Noyes Publications, 1998.
- [2] Zuo-Guang Ye, *Handbook of advanced dielectric, piezoelectric and ferroelectric materials: synthesis, properties and applications*, Cambridge, Woodhead publishing limited, 2008.
- [3] G. Belloni, G. Bernasconi, *Sforzi, deformazioni e loro legami*, Milano, Spigel, 1998.
- [4] W. F. Smith, J. Hashemi, *Scienza e tecnologia dei materiali*, Milano, McGraw-Hill, 2008.
- [5] G. Marchesi, *Lezioni di materiali per l'ingegneria elettrica*, Padova, Libreria Progetto, 1999.
- [6] G. Marchesi, slides *Materiali piezoelettrici*, Corso di materiali per l'ingegneria elettrica, Università di Padova, A.A. 2009/2010.
- [7] D. Dimitrova, D. Manova, T. Paskova, T. Uzunov, N. Ivanov, "Aluminium nitride thin films deposition by reactive DC magnetron sputtering", *Vacuum*, vol.51, n.4, pp.161-164, 1998.
- [8] H. Jin, J. Zhou, S.R. Dong, B. Feng, J.K. Luo, D.M. Wang, W.I. Milne, C.Y. Yang, "Deposition of c-axis orientation aluminum nitride films on flexible polymer substrates by reactive direct-current magnetron sputtering", *Thin solid films*, n.520, pp.4863-4870, 2012
- [9] M.A. Moreira, I. Doi, J.F. Souza, J.A. Diniz, "Electrical characterization and morphological properties of AlN films prepared by dc reactive magnetron sputtering", *Microelectronic Engineering*, vol.88, pp.802-806, 2011.
- [10] K. Wasa, S. Hayakawa, *Handbook of sputter deposition technology: principles, technology and applications*, New Jersey, Noyes Publications, 1992.
- [11] E.V. Barnat, Toh-Ming Lu, *Pulsed and pulsed bias sputtering*, Boston, Kluwer, 2003.
- [12] M. Akiyama, Y. Morofuji, T. Kamohara, K. Nishikubo, Y. Ooishi, "Preparation of Oriented Aluminum Nitride Thin Films on Polyimide Films and Piezoelectric Response with High Thermal Stability and Flexibility", *Advanced functional materials*, vol.17, pp.458-462, 2007.
- [13] Tesi di laurea di G. De Vito, *Realizzazione di film sottili in rame mediante magnetron sputtering*, relatore Prof. D. Desideri, Università di Padova, A.A. 2009/2010.
- [14] Tesi di laurea di D. Pinato, *Caratterizzazione di film sottili di rame su vetro e kapton*, relatore Prof. D. Desideri, Università di Padova, A.A. 2010/2011.
- [15] K. Uchino, *Ferroelectric devices*, Florida, Taylor & Francis, 2010.
- [16] K. Lefki, G.J.M. Dorman, "Measurement of piezoelectric coefficients of ferroelectric thin films", *Journal of applied physics*, vol.76, n.3, pp.1764-1767, 1994.
- [17] M. Al Ahmad, R. Plana, "Piezoelectric Coefficients of Thin Film Aluminum Nitride Characterizations Using Capacitance Measurements", *IEEE microwave and wireless components letters*, vol.19, n.3, pp.140-142, 2009.

- [18] C.M. Lueng, H.L.W. Chang, C. Surya, C.L. Choy, “Piezoelectric coefficient of aluminum nitride and gallium nitride”, *Journal of applied physics*, vol.88, n.9, pp.5360-5363, 2000.
- [19] Diffrazione a raggi X, slides Università di Catania,  
[http://studium.unict.it/dokeos/2012/courses/1003109C1/document/XRD\\_new.pdf](http://studium.unict.it/dokeos/2012/courses/1003109C1/document/XRD_new.pdf)
- [20] Tesi di dottorato di E. Mercadelli, *Multilaminati piezoelettrici a gradiente funzionale*, relatore Prof. A. Vaccari, Università di Bologna, 2010.
- [21] Tesi di laurea di M. Siciliano, *Realizzazione e caratterizzazione di film sottili in alluminio*, relatore Prof. D. Desideri, Università di Padova, A.A. 2011/2012.
- [22] Manuale alimentatore TruPlasma DC 3002
- [23] Manuale alimentatore TruPlasma DC 4001
- [24] Manuale Oscilloscopio Yokogawa DL9140 e sonda passiva di tensione in dotazione
- [25] Manuale sistema di raffreddamento Euro Cold ACW-LP
- [26] Datasheet DuPont Kapton e 3M Metal Foil Tapes