

Indice

Sommario	p. 3
Introduzione	p. 5
1. ELEMENTI DI CRISTALLOGRAFIA	p. 7
1.1. Introduzione	p. 7
1.2. I reticoli cristallini	p. 7
1.3. Direzioni e indici di Miller	p. 11
2. LA PIEZOELETTRICITA'	p. 13
2.1. Introduzione	p. 13
2.2. L'effetto piezoelettrico	p. 14
2.3. Materiali piezoelettrici, piroelettrici e ferroelettrici	p. 15
2.4. Le costanti piezoelettriche	p. 17
3. TECNICHE DI REALIZZAZIONE DEI FILM SOTTILI	p. 21
3.1. Introduzione sui film sottili	p. 21
3.2. Deposizione chimica da vapore (CVD)	p. 22
3.3. Deposizione fisica da fase vapore (PVD)	p. 24
3.4. Tecniche di evaporazione di una sorgente	p. 24
3.5. Tecniche di sputtering di una sorgente	p. 25
3.5.1. Modello Townsend per la generazione di un plasma	p. 26
3.5.2. Grado di ionizzazione ed efficienza di sputtering	p. 28
3.5.3. Fattori di influenza	p. 29
3.5.4. Configurazione dei processi di sputtering	p. 30
3.5.5. Magnetron sputtering DC	p. 31
3.5.6. Configurazioni magnetron	p. 32
3.5.7. Magnetron sputtering pulsed DC	p. 34
3.5.8. Sputtering reattivo	p. 35
4. CARATTERIZZAZIONE DEI FILM SOTTILI	p. 37
4.1. Introduzione	p. 37
4.2. Crescita del film sottile	p. 37
4.3. Difetti nei cristalli	p. 38
4.3.1. Difetti puntuali	p. 38
4.3.2. Difetti di linea	p. 38

4.3.3. Difetti di superficie	p. 39
4.4. Profilometro	p. 40
4.4.1. Problematiche relative alla misura con profilometro	p. 41
4.5. Diffrattometro a Raggi X (XRD)	p. 42
5. ENERGY HARVESTING DA VIBRAZIONI	p. 47
5.1. Introduzione	p. 47
5.2. Raccoglitori di energia cinetica	p. 47
5.2.1. Convertitori elettromeccanici	p. 47
5.2.2. Modello per i meccanismi di conversione elettromeccanica	p. 50
5.2.3. Potenza di un convertitore elettromeccanico	p. 52
6. REALIZZAZIONE SPERIMENTALE DI FILM IN NITRURO DI ALLUMINIO	p. 55
6.1. Premessa	p. 55
6.2. Il nitrato di alluminio	p. 55
6.3. Il sistema magnetron sputtering di laboratorio	p. 58
6.4. Realizzazione del deposito	p. 62
6.4.1. Preparazione del substrato	p. 62
6.4.2. Realizzazione del vuoto	p. 63
6.4.3. Pre-sputtering	p. 63
6.4.4. Sputtering	p. 63
Conclusioni	p. 73
Bibliografia	p. 75

Sommario

La tecnologia dei film sottili è oggi materia di ricerca di varie discipline, dall'ingegneria alla chimica, dalla fisica alle scienze dei materiali, coprendo vari ambiti industriali, dal fotovoltaico ai circuiti elettronici integrati a semiconduttori, dai rivestimenti protettivi a quelli ottici e decorativi.

Un altro settore fortemente in via di sviluppo è quello dell'energy harvesting, ossia il recupero dell'energia cinetica dalle vibrazioni ambientali, per convertirla in energia elettrica. Un possibile dispositivo già presente in laboratorio è il cantilever, una trave a sbalzo con un film di materiale piezoelettrico.

Il lavoro di questa tesi riguarda la realizzazione di depositi di film sottili su di un materiale piezoelettrico (nitruro di alluminio), realizzati su di un substrato di vetro, mediante magnetron sputtering, per poter poi utilizzare il film 'migliore' su di un cantilever da realizzare in laboratorio.

Introduzione

In questo lavoro di tesi vengono realizzati depositi di film sottile di un materiale piezoelettrico, il nitruro di alluminio, con la tecnica del magnetron sputtering, tecnica di deposizione fisica di depositi di film sottile da fase gassosa, che risulta rapida ed adattabile alle varie richieste per ottenere il film con le qualità desiderate.

Nel primo capitolo si sono presentati alcuni elementi di cristallografia, descrivendo prima i vari tipi di reticoli cristallini, e poi alcune tecniche per identificare le direzioni di un reticolo stesso.

Nel secondo capitolo si è discusso il fenomeno della piezoelettricità, sia diretta che inversa, con una descrizione generale delle cause che la generano e degli effetti che essa causa, anche dal punto di vista matematico, riportando alcune equazioni che stanno dietro a questo processo.

Nel terzo capitolo si è parlato delle tecniche di realizzazione dei film sottili, prima con una introduzione generale, e poi approfondendo la tecnica da deposizione fisica da vapore e, in particolare, il sistema magnetron sputtering.

Il quarto capitolo riporta alcune tecniche di caratterizzazione del film sottile, sia dal punto di vista dello spessore e della rugosità, attraverso l'uso del profilometro, sia dal punto di vista strutturale, tramite l'uso del diffrattometro a raggi X (XRD).

Il quinto capitolo introduce l'energy harvesting da vibrazioni, presentando i principi di funzionamento dei convertitori elettromeccanici, che consentono di convertire l'energia meccanica da vibrazione in energia elettrica, e mostrando un modello semplice di applicazione generale.

Infine, nel sesto capitolo viene descritta la parte sperimentale di questa tesi, ovvero la realizzazione di depositi di materiale piezoelettrico (nitruro di alluminio), variando alcune condizioni operative; i depositi di film sottile sono stati suddivisi a seconda del flusso totale della miscela di gas (argon e azoto) immesso in camera durante le fasi di pre-sputtering (prima) e sputtering vero e proprio dopo, e a seconda della percentuale di miscela azoto-argon impiegata; si sono esaminati i risultati ottenuti dopo l'estrazione dei suddetti depositi dalla camera di sputtering, ipotizzando possibili risultati che dovranno essere confermati nella successiva fase di caratterizzazione dei film.

1. Elementi di cristallografia

1. Elementi di cristallografia

1.1 Introduzione

Gli stati di aggregazione della materia sono tre: solido, liquido e gassoso. Nei solidi, le cui caratteristiche peculiari sono l'incomprimibilità e la rigidità, gli atomi, molecole o ioni che li compongono occupano posizioni fisse, e la loro libertà di movimento è limitata a delle vibrazioni attorno alla loro posizione di equilibrio.

I solidi possono essere suddivisi in:

- Solidi amorfi
- Solidi cristallini

Nei **solidi amorfi**, le particelle all'interno sono disposte in modo disordinato, come nei liquidi: per questo possono essere considerati dei liquidi ad altissima viscosità. Di conseguenza i solidi amorfi presentano proprietà fisiche (meccaniche, ottiche, elettriche, e così via) uguali in tutte le direzioni, cioè sono isotropi.

I solidi amorfi, inoltre, non hanno una ben precisa temperatura di fusione: le loro proprietà fisiche variano infatti all'aumentare della temperatura, tendendo così a passare gradualmente dallo stato solido a quello liquido.

Un tipico esempio di solido amorfo è il vetro, tanto che lo stato di solido amorfo è chiamato anche stato vetroso.

I **solidi cristallini** sono caratterizzati da una struttura ordinata delle particelle che li costituiscono: come conseguenza, i solidi cristallini hanno proprietà fisiche che cambiano nelle diverse direzioni: per questo essi sono generalmente anisotropi.

Un'altra caratteristica dei solidi cristallini, a differenza di quanto detto per i solidi amorfi, è la presenza di una ben definita temperatura di fusione: infatti, se si scalda un cristallo, questo mantiene la sua struttura iniziale sino ad una ben determinata temperatura oltre la quale, all'improvviso, si ha il collassamento della struttura ordinata e il passaggio dallo stato solido a quello liquido.

Un solido cristallino raramente è formato da un singolo cristallo (ad esempio il diamante): molti solidi infatti si presentano come agglomerati di un gran numero di cristalli piccoli/microscopici, detti **cristalliti**; tali solidi vengono detti policristallini.

1.2 I reticoli cristallini

Un **reticolo spaziale** è un modello matematico che rappresenta una disposizione regolare di punti nello spazio in una, due o tre dimensioni; si parlerà quindi di reticolo mono-, bi- e tri- dimensionale.

Un materiale cristallino è definito come un materiale nel quale gli atomi o ioni sono disposti in una particolare struttura che si ripete in tutte e tre le dimensioni: per questo si focalizzerà l'attenzione sui reticoli tridimensionali.

Un esempio di reticolo tridimensionale è rappresentato in figura 1.1; per analizzarlo, si inizi da un punto (origine O) e si considerino tre vettori di traslazione non complanari (**a1**, **a2**, **a3**). I punti del reticolo sono tutti i punti identificati dal vettore:

$\mathbf{a}_{1,2,3} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$, con n_1, n_2, n_3 interi di valore arbitrario. Allo stesso modo si possono introdurre anche i casi di disposizione regolare di punti in due dimensioni (reticolo planare) o in una dimensione.

Si definisce **crystallo ideale** un crystallo la cui ripetizione periodica si estende all'infinito ad intervalli a_1, a_2, a_3 lungo tre direzioni non complanari di una **base**, ossia un gruppo di atomi e/o molecole e/o ioni.

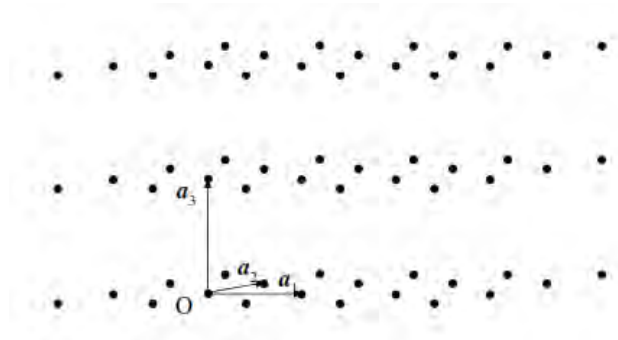


Figura 1.1: Esempio di reticolo nello spazio tridimensionale [10]

Il concetto di reticolo non si riferisce agli atomi e/o molecole e/o ioni del crystallo, ma esclusivamente ai punti dello spazio che lo rappresentano. Perciò una struttura cristallina è derivata da un reticolo, nel quale si hanno o un atomo o un gruppo di atomi associati con ogni punto di reticolo. In altre parole **un reticolo più una base danno una struttura cristallina**.

Si identificano strutture dette **celle elementari** o **celle unitarie**, che se ripetute nelle tre dimensioni occupano tutto lo spazio.

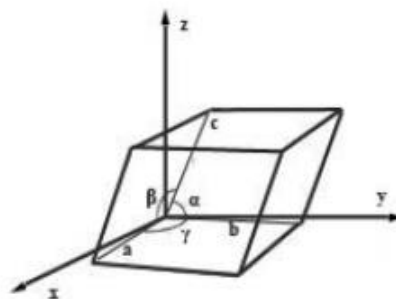


Figura 1.2: Cella elementare [8]

Come si vede dalla figura 1.2, una cella elementare è definita in uno spazio a tre dimensioni da tre vettori **a**, **b** e **c** e gli angoli α (tra i vettori **b** e **c**), β (tra i vettori **a** e **c**), γ (tra i vettori **a** e **b**). I vettori **a**, **b**, **c** identificano le direzioni della cella, e vengono definiti **assi cristallografici**: come si può notare nella stessa figura, non necessariamente i tre vettori coincidono con gli assi cartesiani **x**, **y** e **z**. Le lunghezze dei vettori **a**, **b** e **c**, rispettivamente a , b e c , e gli angoli α , β e γ , sono detti **costanti reticolari** o **parametri del reticolo**.

Si definisce **cella semplice** o **cella primitiva** una cella che contiene un solo punto del reticolo. I punti del reticolo che sono agli angoli di una cella vengono condivisi con le celle adiacenti.

Ad esempio, nel caso di reticolo planare, se la cella primitiva ha quattro punti di reticolo negli angoli, ciascun punto sarà condiviso fra quattro celle e pertanto ciascun punto appartiene alla cella primitiva soltanto per un quarto.

Al fine di descrivere un crystallo, è utile introdurre reticoli "*speciali*", che sono caratterizzati da proprietà specifiche, in particolare proprietà di simmetria: focalizziamo la nostra attenzione sulle **operazioni di simmetria puntuale**, ossia le operazioni di simmetria che, applicate in un punto del

1. Elementi di cristallografia

crystallo (e pertanto senza muovere quel punto), mappano il reticolo del crystallo su se stesso. Le operazioni di simmetria puntuale in tre dimensioni sono:

- **Rotazione** \Rightarrow intorno ad un asse di rotazione
- **Riflessione speculare** \Rightarrow rispetto a un piano
- **Inversione** \Rightarrow rispetto ad un centro di simmetria (o centro di inversione) \rightarrow cristalli **centrosimmetrici**
- **Rotoinversione** \Rightarrow combinazione di un'operazione di rotazione seguita da una di inversione

Le celle unitarie non sono sempre celle primitive: la scelta di una cella non primitiva deriva dal fatto che la cella scelta ha una relazione più chiara rispetto alla cella primitiva per quanto riguarda le operazioni di simmetria.

L'analisi cristallografica ha portato a riconoscere 14 reticoli cristallini che prendono il nome di **reticoli di Bravais**, che sono raggruppabili, in base alle loro caratteristiche di simmetria, in 7 **gruppi reticolari** (detti anche **sistemi cristallografici**).

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

Tabella 1.1: I sette sistemi reticolari [10]

In figura 1.3 vengono mostrate le 14 celle unitarie di Bravais con le seguenti notazioni:

- **P** \Rightarrow cella primitiva o semplice: atomi presenti solo sui vertici della cella
- **I** \Rightarrow cella a corpo centrato: atomi presenti sia sui vertici, sia al centro della cella
- **F** \Rightarrow cella a facce centrate: atomi presenti sia sui vertici, sia al centro di ogni faccia della cella
- **A/B/C** \Rightarrow cella a facce centrate A/B/C: atomi presenti sia sui vertici, sia al centro delle due facce in una stessa direzione

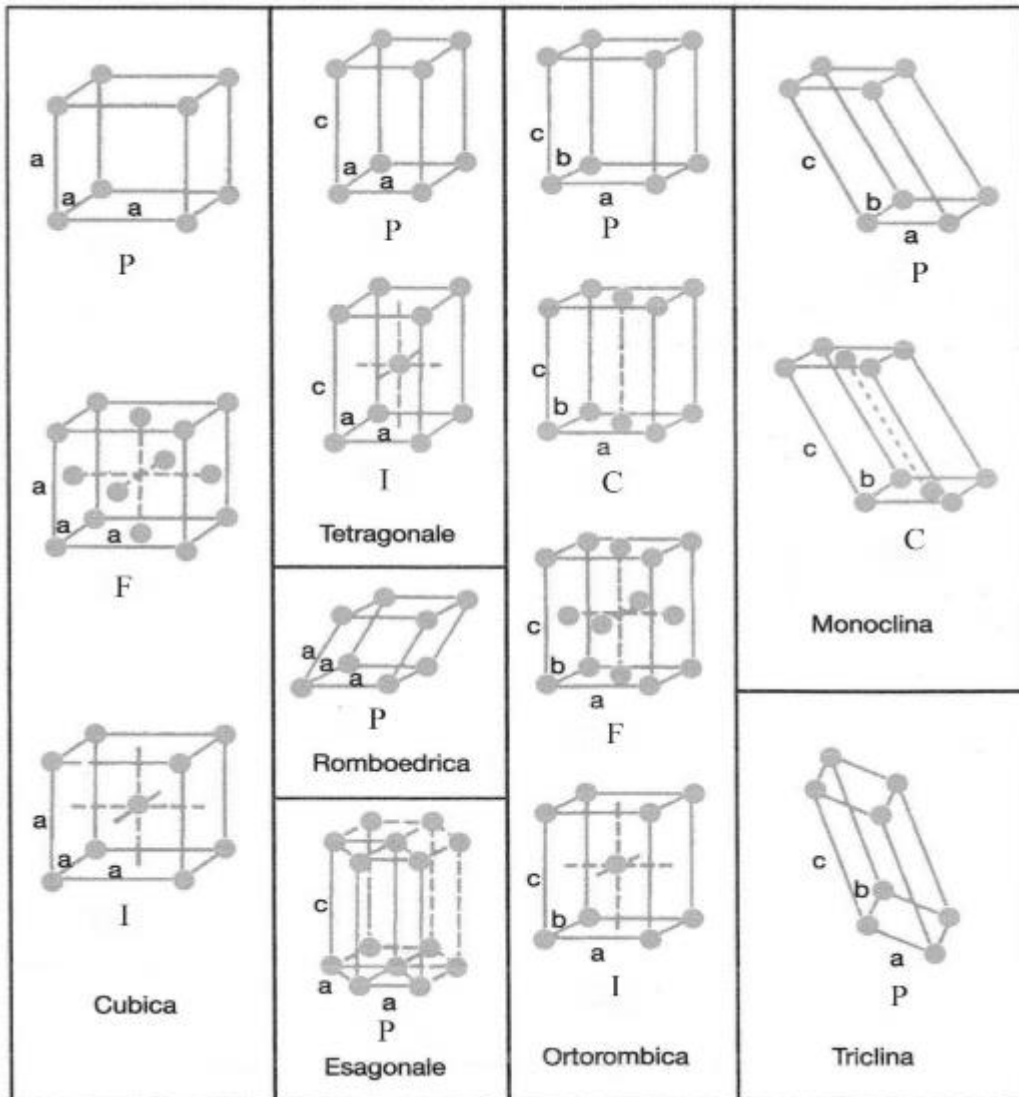


Figura 1.3: Le celle unitarie dei 14 reticoli di Bravais [18]

Viene chiamato **gruppo puntuale** un insieme di una o più operazioni di simmetria puntuale. In tre dimensioni sono stati identificati 32 gruppi puntuali; si è dimostrato inoltre che tutti i cristalli possono essere caratterizzati da uno di questi gruppi.

Questi gruppi puntuali tridimensionali identificano le **32 classi cristalline**, ciascuna caratterizzata da un simbolo. I 32 gruppi puntuali possono essere raggruppati in sette sistemi, chiamati i **7 sistemi cristallini**. I 7 sistemi cristallini e quelli reticolari non coincidono, come mostrato nella tabella 1.2.

Per avere una descrizione completa di tutte le possibili disposizioni nello spazio di oggetti tridimensionali, è possibile combinare ognuna delle 32 classi cristalline con operazioni di **traslazione**, ottenendo **230 gruppi spaziali** diversi tra loro.

Sistema cristallino	Gruppi puntuali #/ Classi cristalline #	Sistema reticolare
Triclino	# 2	Triclino
Monoclino	# 3	Monoclino
Ortorombico	# 3	Ortorombico
Tetragonale	# 7	Tetragonale
Esagonale	# 7	Esagonale
Trigonale	# 5	Romboedrico
		Esagonale
Cubico	# 5	Cubico
<i>totale #: 32</i>		

Tabella 1.2: Gruppi puntuali in 3 dimensioni [10]

1.3 Direzioni e indici di Miller

I cristalli sono materiali anisotropi, in quanto le loro proprietà variano a seconda della direzione: è importante quindi identificare le direzioni.

Si identifica il vettore traslazione tra due punti di reticolo; esso vale:

$$u \mathbf{a} + v \mathbf{b} + w \mathbf{c}$$

Se \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} sono vettori di traslazione primitivi, ossia vettori che descrivono una cella primitiva, i valori u , v , w sono degli interi. Se invece si utilizzano vettori di traslazione non primitivi, u , v , w sono dei numeri frazionari.

Le **direzioni** sono identificate proprio dai valori u , v e w , scritti nella seguente dicitura:

[uvw]

Le direzioni parallele sono chiaramente identificate dallo stesso simbolo.

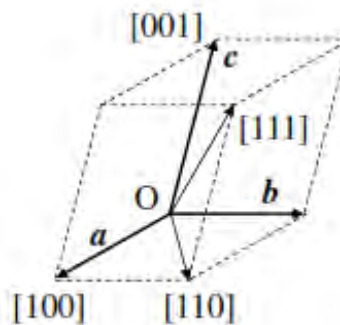


Figura 1.4: Direzioni cristallografiche [10]

Ad esempio la direzione identificata dall'asse \mathbf{a} è [100], [010] dall'asse \mathbf{b} , [001] dall'asse \mathbf{c} .

Una direzione opposta richiede valori negativi: un valore negativo è indicato con una barra sopra il valore.

1. Elementi di cristallografia

Ad esempio la direzione negativa dell'asse a è identificata dal simbolo $[\bar{1}00]$. $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ indica invece l'opposto della direzione $[111]$

In cristallografia è altrettanto importante individuare i piani cristallografici. Un piano è identificato da tre punti che non giacciono sulla stessa linea. Si considera in quali punti un determinato piano interseca i tre assi cristallografici. I punti di intersezione con gli assi sono dati dalle coordinate $(m_1, 0, 0)$, $(0, m_2, 0)$ e $(0, 0, m_3)$. Se non c'è intersezione con uno degli assi, si usa il simbolo ∞ .

Un piano cristallografico è pertanto determinato da tre nodi, e viene definito attraverso gli **indici di Miller**, ossia tre numeri scritti nel seguente modo:

(hkl)

Essi si ottengono prendendo i reciproci di m_1, m_2, m_3 , rispettivamente $1/m_1, 1/m_2$ e $1/m_3$, e moltiplicandoli per il loro minimo comun denominatore. Si ottengono così tre numeri interi, h, k e l, che vengono scritti tra parentesi tonde e senza virgole di separazione.

Alcuni esempi di piani cristallografici, con relativa denominazione, vengono indicati in figura 1.5.

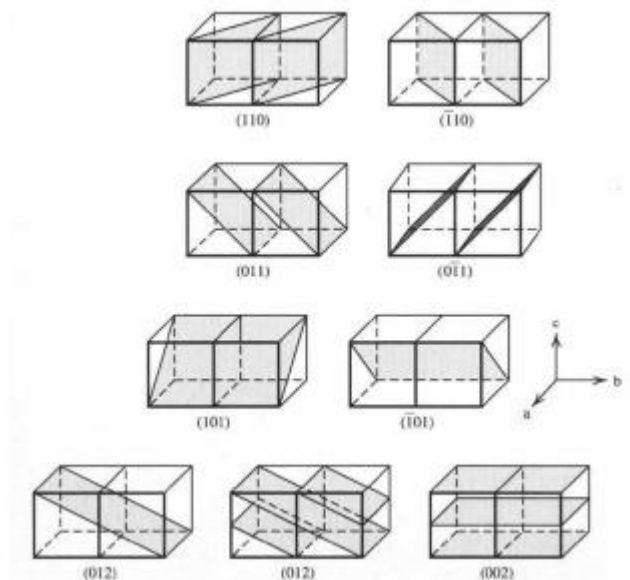


Figura 1.5: Rappresentazione di vari piani cristallografici [7]

Se il piano interseca un asse nel lato negativo, di nuovo si utilizza la notazione con una barretta sopra l'indice positivo.

2. La piezoelettricità

2.1 Introduzione

La piezoelettricità, il cui significato letterale è “elettricità da pressione”, risulta essere la proprietà di alcuni materiali cristallini di polarizzarsi generando una differenza di potenziale quando sono soggetti ad una deformazione meccanica (**effetto piezoelettrico diretto**), e allo stesso tempo di deformarsi in maniera elastica quando sono sottoposti ad un campo elettrico (**effetto piezoelettrico inverso**). Il processo è quindi reversibile.

La prima dimostrazione sperimentale della connessione tra i fenomeni piezoelettrici e la struttura cristallografica risale al 1880, quando i fratelli Pierre e Jacques Curie misurarono la carica superficiale di diversi cristalli, quali tormalina, quarzo e sale di Rochelle, e permisero loro di scoprire prima l'effetto piezoelettrico diretto, e successivamente, grazie alla deduzione matematica di Lippmann, l'effetto piezoelettrico inverso.

La prima reale applicazione della piezoelettricità è stata realizzata durante la prima guerra mondiale, quando si costruì la prima sorgente sonora subacquea, il sonar, con elementi di quarzo interposti tra piastre di acciaio.

La maggior parte delle applicazioni più diffuse per materiali piezoelettrici (microfoni, trasduttori ultrasonori, accelerometri, pick up di fonografi, filtri di segnale) furono realizzate per la prima volta tra le due guerre mondiali. Tuttavia i materiali a quell'epoca disponibili (soprattutto monocristalli) non consentivano grandi prestazioni per queste nuove applicazioni, a causa delle scarse proprietà piezoelettriche. La scoperta successiva della possibilità di indurre la piezoelettricità in alcuni ossidi metallici sinterizzati tramite applicazione di un forte campo elettrico, permise nuove scoperte, in particolare fu concentrata la ricerca sui **materiali piezoceramici**.

Queste ricerche portarono alla realizzazione di ceramiche piezoelettriche a base di bario titanato e, in seguito, di **piombo zirconato titanato (PZT)**. Il PZT è una soluzione solida di PbTiO_3 (52-54%) e PbZrO_3 (48-46%) dalla struttura cristallina denominata “perovskite”, che conserva la cella elementare a struttura tetragonale non simmetrica fino alla temperatura di Curie (T_c) di 220-350 °C, per poi passare a una struttura cubica simmetrica per temperature superiori a T_c . Il PZT può essere facilmente realizzato in laboratorio, tramite sintesi delle polveri perovskitiche e successiva densificazione.

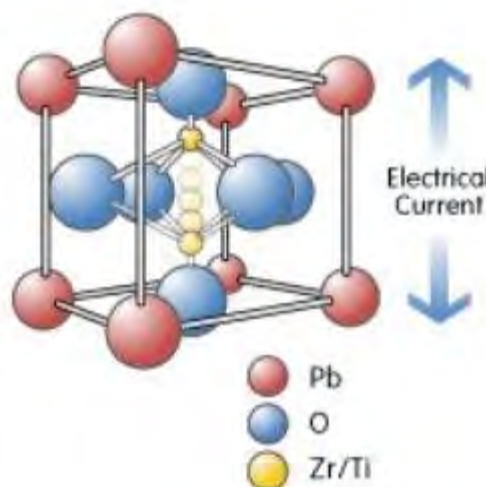


Figura 2.1: Struttura cristallina del PZT [23]

Al giorno d'oggi i materiali piezoelettrici si trovano in svariati settori, dalla componentistica elettronica (filtri, generatori di frequenza, trasformatori) alle telecomunicazioni, dai beni di consumo (accendini, stampanti a getto d'inchiostro, dischi rigidi per computer, macchine fotografiche) al settore automobilistico (sistemi di iniezione, sistemi di controllo delle vibrazioni), dalla sensoristica (accelerometri, celle di carico, microfoni) ai sistemi di attuazione (attuatori lineari, motori), fino a dispositivi usati in campo medico (sonde ecografiche, litotritori).

2.2 L'effetto piezoelettrico

Come accennato nell'introduzione, si possono distinguere due tipi di effetti piezoelettrici:

- **Effetto piezoelettrico diretto** \Rightarrow applicando uno sforzo meccanico sul materiale si ottengono delle cariche superficiali sul materiale stesso (polarizzazione)



Figura 2.2: Effetto piezoelettrico diretto [12]

- **Effetto piezoelettrico inverso** \Rightarrow applicando un campo elettrico si ottiene una deformazione sul materiale

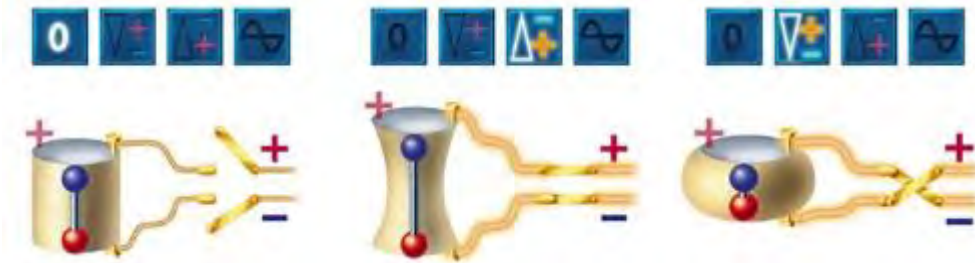


Figura 2.3: Effetto piezoelettrico inverso [12]

Da un punto di vista microscopico, si faccia riferimento al modello rappresentato in figura 2.4 (a). Sui vertici di due triangoli equilateri sono disposte rispettivamente tre cariche positive e tre cariche negative, sfasate di 120° tra loro; il baricentro O è lo stesso per entrambi i triangoli. Il campo elettrico nel baricentro è nullo. Come accennato nell'introduzione il fenomeno è reversibile, motivo per cui da ora si focalizza l'attenzione al solo effetto piezoelettrico diretto.

Applicando una forza meccanica di compressione verticale al materiale, come schematizzato in figura 2.4 (b), la compressione provoca una deformazione meccanica nel materiale stesso; sempre dalla stessa figura si può osservare che sulla destra c'è un eccesso di cariche positive, sulla sinistra invece un eccesso di cariche negative.

Il movimento delle cariche ha causato un momento di dipolo elettrico \vec{p} .

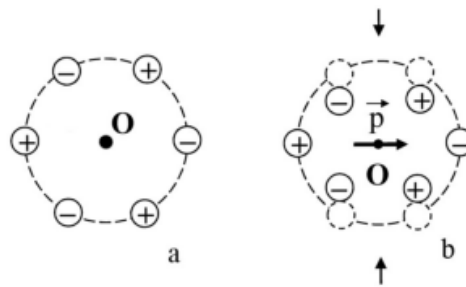


Figura 2.4: Modello di materiale piezoelettrico a riposo (a) e in compressione (b) [10]

Se si ripettesse questa analisi molte volte, si otterrebbe per questo semplice modello il risultato di figura 2.5 (a). Sommando i momenti di dipolo, e sostituendoli con il vettore polarizzazione, si ottiene la figura 2.5 (b). Si ipotizzi che sia presente una polarizzazione uniforme: risulta una carica superficiale di polarizzazione equivalente al vettore polarizzazione.

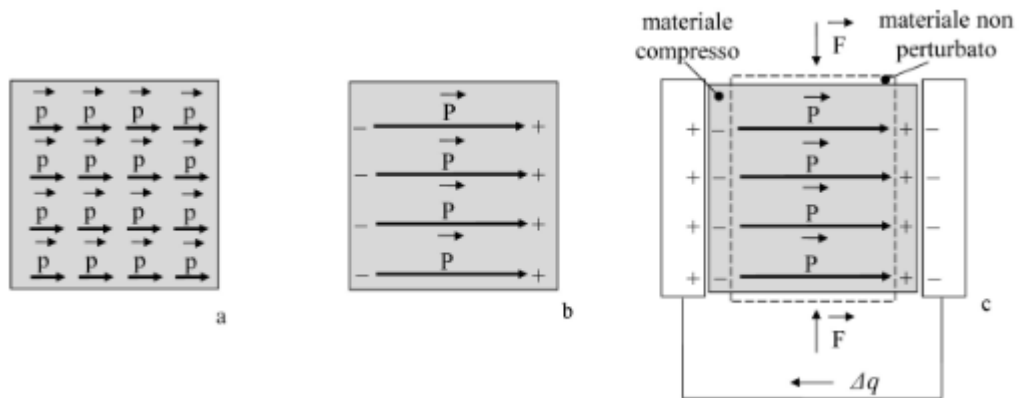


Figura 2.5: Modello semplice di polarizzazione [10]

Si colleghino ora due piatti metallici alle due estremità: si avrà una separazione di carica per induzione elettrostatica tra i due elettrodi. Si applichi ora al materiale piezoelettrico una forza: in presenza di uno sforzo, si induce una deformazione del corpo e si ha una carica superficiale equivalente di polarizzazione. Se poniamo adesso in corto circuito i due elettrodi, si avrà una circolazione di corrente legata al moto di carica Δq , fino a quando è completata la separazione di carica, ossia fino al raggiungimento dell'equilibrio tra le cariche. Quando si toglie la forza, sparisce la polarizzazione e si avrà un eccesso di cariche positive sull'elettrodo di sinistra, e un eccesso di cariche negative sull'elettrodo di destra: si avrà ancora circolazione di corrente legata a Δq per ripristinare l'equilibrio, fino a ristabilire la configurazione iniziale non perturbata.

Questo modello semplificato descrive in maniera semplificata ciò che avviene all'interno di un materiale piezoelettrico.

2.3 Materiali piezoelettrici, piroelettrici e ferroelettrici

Affinchè in un materiale cristallino avvenga l'effetto piezoelettrico, è necessario che nella sua struttura non sia presente un centro di simmetria, ovvero che il cristallo sia **non centrosimmetrico**. L'assenza di un centro di simmetria è indispensabile perchè avvenga il fenomeno della piezoelettricità: infatti una sollecitazione uniforme è centrosimmetrica, e può dar luogo ad un effetto asimmetrico solo se manca un centro di simmetria; come conseguenza si avrà il movimento degli ioni positivi e negativi, descritto nel paragrafo precedente, e quindi la comparsa di un dipolo elettrico (polarizzazione).

2. La piezoelettricità

La simmetria di un cristallo si valuta esaminando la presenza di centri di simmetria, assi di rotazione, piani di riflessione, combinazione dei precedenti: come visto nel paragrafo 1.2, tutti i cristalli possono essere suddivisi in 32 classi cristalline. Queste 32 classi possono essere suddivise a loro volta in

- 11 classi centrosimmetriche \Rightarrow tutte non polari
- 21 classi non centrosimmetriche \Rightarrow 11 non polari, 10 polari

Nei cristalli che appartengono a 20 delle 21 classi non centrosimmetriche (10 classi non polari e 10 polari), quando vengono perturbati da una forza, si generano cariche positive e negative sulle superfici del cristallo. I materiali che soddisfano questa proprietà sono i **materiali piezoelettrici**.

Le dieci classi polari definiscono i cosiddetti **materiali piroelettrici**, detti così perchè i cristalli polari che li formano vengono detti anche cristalli piroelettrici.

La piroelettricità è la proprietà che hanno alcuni materiali di variare la propria polarizzazione se sottoposti ad una variazione di temperatura, in assenza di campo magnetico applicato all'esterno. Il coefficiente piroelettrico p_i è espresso come:

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

dove ΔP è la polarizzazione e $\Delta \theta$ è la differenza di temperatura.

Tra i cristalli piroelettrici rientra anche la categoria dei **materiali ferroelettrici**, ossia quei materiali in cui, applicando un campo elettrico sufficientemente alto, ma senza raggiungere la rottura del cristallo, si ha l'inversione della polarizzazione di una parte dei cristalli piroelettrici.

Riassumendo, il fenomeno piroelettrico riguarda i cristalli che presentano un asse polare (e quindi un momento di dipolo) in condizioni di non distorsione, ossia un momento di dipolo elettrico permanente. Tutti i cristalli polari non centrosimmetrici sono piezoelettrici, ma non tutti i piezoelettrici mostrano un momento di dipolo a riposo: di conseguenza non tutti i materiali piezoelettrici sono piroelettrici. 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 ferroelettrici. Tuttavia la presenza di un momento di dipolo permanente non è sempre sufficiente per garantire la ferroelettricità, ad esempio perchè il campo elettrico necessario per la sua inversione potrebbe risultare così elevato da provocare la rottura del materiale, motivo per cui non tutti i materiali piroelettrici sono anche ferroelettrici.

La ferroelettricità è dunque la proprietà che permette il processo di polarizzazione dei materiali piezoelettrici.

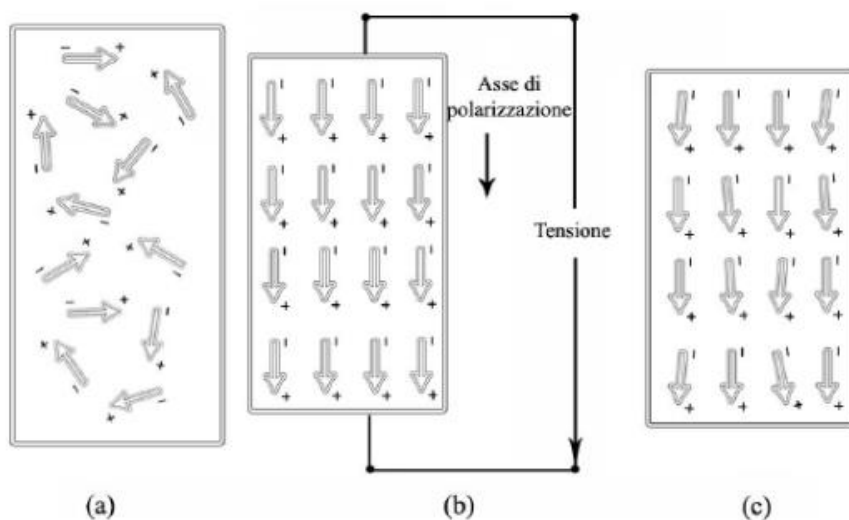


Figura 2.6: Momenti di dipolo elettrico e polarizzazione: Prima della polarizzazione (a), durante la polarizzazione (b) e dopo la polarizzazione (c) [7]

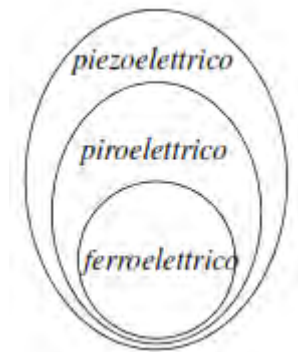


Figura 2.7: Insiemi di appartenenza dei materiali piezoelettrici, piroelettrici e ferroelettrici [10]

2.4 Le costanti piezoelettriche

Come si è visto nel paragrafo precedente, la complessità dell'analisi dell'effetto piezoelettrico risiede nella presenza contemporanea di diversi fenomeni, in particolare la circolazione di una corrente elettrica associata ad una sollecitazione del materiale.

Per poter interpretare i legami tra i vari fenomeni presenti, è necessario definire alcune grandezze coinvolte nel processo. I materiali piezoelettrici sono materiali anisotropi: si introduce quindi una notazione che permette di identificare le direzioni nelle quali avvengono le sollecitazioni meccaniche e le risposte elettriche, e viceversa.

Consideriamo solo alcune direzioni fondamentali tra loro ortogonali, X, Y e Z: per comodità di notazione vengono indicate rispettivamente con i numeri 1, 2 e 3, mentre le relative rotazioni attorno a questi assi cartesiani sono indicate con i numeri 4, 5 e 6.

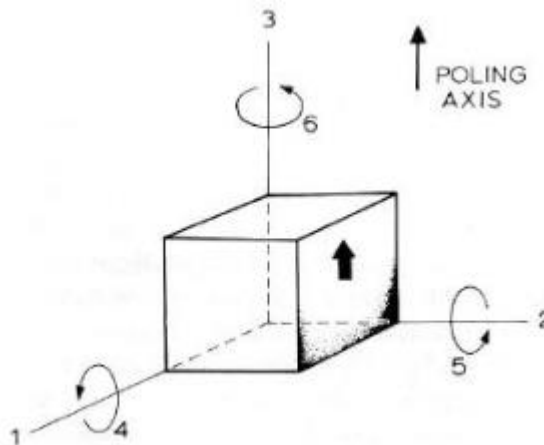


Figura 2.8: Notazione convenzionale degli assi [7]

Per convenzione si è assunto che la direzione di polarizzazione coincida con l'asse Z di un sistema di riferimento ortogonale di assi cartesiani.

Per quanto riguarda l'**effetto piezoelettrico diretto**, è stato visto che se si applica uno sforzo ad un materiale piezoelettrico, si ottiene una polarizzazione. Considerando un modello lineare si ha quindi proporzionalità tra **sforzo** σ [N/m²] e **polarizzazione** P [C/m²]:

$$\mathbf{P} = \mathbf{d} \bullet \boldsymbol{\sigma} \quad (2.4.1)$$

dove \mathbf{d} è la **costante piezoelettrica** [C/N]. Avendo a che fare con materiali anisotropi, tutte le loro costanti fisiche sono quantità di tipo tensoriale: nel nostro caso, lo sforzo è un tensore simmetrico di rango due (quantità fisica che ha nove elementi), mentre la polarizzazione è un tensore di rango uno (vettore di tre componenti). In notazione matriciale si ottiene:

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

Per quanto riguarda l'**effetto piezoelettrico inverso**, considerando un modello semplice, si ha invece proporzionalità tra **deformazione meccanica** $\boldsymbol{\varepsilon}$ (grandezza adimensionale) ed il **campo elettrico** \mathbf{E} [V/m], tramite la seguente relazione:

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \mathbf{d} \bullet \mathbf{E} \quad (2.4.2)$$

dove \mathbf{d} , per ragioni termodinamiche, è ancora la costante piezoelettrica. In notazione matriciale si deve ricordare che il campo elettrico è un vettore dato dalle sue tre componenti, e che la deformazione meccanica è un tensore di rango due. Si ottiene:

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

Per sforzi che non superano un certo valore, dalla teoria dell'elasticità, è noto che i materiali si deformano in modo reversibile, e ritornano alle condizioni iniziali quando viene a mancare lo sforzo.

Nel modello semplice appena accennato, esiste una proporzionalità tra sforzo e deformazione, ovvero:

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \mathbf{s} \bullet \boldsymbol{\sigma} \quad (2.4.3) \quad \text{oppure} \quad \boldsymbol{\sigma} = \mathbf{c} \bullet \boldsymbol{\varepsilon} \quad (2.4.4)$$

dove \mathbf{s} è la **cedevolezza** [m²/N] e \mathbf{c} è la **rigidezza** [N/m²]. La cedevolezza è il reciproco della rigidezza e viceversa. In notazione matriciale si ottiene che \mathbf{s} e \mathbf{c} sono due matrici quadrate 6x6. Utilizzando delle considerazioni energetiche si ottiene la simmetria delle due matrici quadrate di rigidezza e cedevolezza, riducendo da 36 a 21 il numero di elementi da conoscere. Inoltre nel caso particolare di materiale isotropo il numero di elementi da conoscere si abbassa ulteriormente, arrivando a dover conoscere solo due elementi: il modulo di Young E e il rapporto di Poisson ν . Il terzo termine presente

nella matrice s in questo caso particolare, il modulo di taglio G , è legato ad E e ν dalla seguente relazione:

$$G = E / 2(1+\nu)$$

E' utile introdurre il concetto che il vettore di polarizzazione P compare anche nell'equazione dello spostamento elettrico D [C/m^2]:

$$D = \epsilon \bullet E + P$$

dove ϵ adesso è la **permittività del materiale** [C^2/Nm^2], pari a:

$$\epsilon = \epsilon_0 \bullet \epsilon_r$$

Dove ϵ_0 è la **permittività del vuoto** ($\epsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12}$ [C^2/Nm^2]), ed ϵ_r risulta essere la **permittività relativa** del mezzo. In notazione matriciale, essendo i vettori campo elettrico e polarizzazione formati dalle rispettive tre componenti, ed essendo ϵ_0 uno scalare, il tensore permittività $[\epsilon]$ è una matrice quadrata 3×3 . Da considerazioni energetiche si può dimostrare che il tensore permittività è un tensore simmetrico.

Si combinino ora le relazioni riportate precedentemente per un materiale piezoelettrico, con l'ipotesi di essere a temperatura costante. Per semplicità si cominci con un modello con grandezze scalari, ossia considerando tensori di rango zero lo sforzo σ , la deformazione ϵ , lo spostamento elettrico D e il campo elettrico E : si prendano inoltre come variabili indipendenti lo sforzo e il campo elettrico, e come variabili dipendenti la deformazione e lo spostamento elettrico. Si ha:

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

Si utilizzi ora un modello semplice (lineare) e si considerino piccole variazioni attorno al punto di lavoro. Si ottiene:

$$\begin{aligned} \Delta \epsilon &= \frac{\partial \epsilon}{\partial \sigma} \Delta \sigma + \frac{\partial \epsilon}{\partial E} \Delta E \\ \Delta D &= \frac{\partial D}{\partial \sigma} \Delta \sigma + \frac{\partial D}{\partial E} \Delta E \end{aligned}$$

Da considerazioni di energia e termodinamiche, si ha che:

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

Ci sono tre derivate parziali del primo ordine da trovare, e considerando le relazioni 2.4.1, 2.4.2 e 2.4.3 si può scrivere:

$$\begin{aligned} \Delta \epsilon &= s^E \Delta \sigma + d \Delta E \\ \Delta D &= d \Delta \sigma + \epsilon_0 \epsilon_r^\sigma \Delta E \end{aligned}$$

dove la cedevolezza s^E indica il rapporto tra l'incremento della deformazione meccanica e l'incremento dello sforzo, mantenendo costante il valore di E : ecco perchè E compare come apice di s . Pertanto si ha:

$$s^E = \left. \frac{\partial \epsilon}{\partial \sigma} \right|_{\Delta E=0} \quad \text{oppure} \quad s^E = \left. \frac{\partial \epsilon}{\partial \sigma} \right|_{E=\text{cost.}}$$

2. La piezoelettricità

Per la permittività, analogamente, si ha: $\epsilon_0 \epsilon_r^\sigma = \frac{\partial D}{\partial E} \Big|_{\Delta\sigma=0}$ oppure $\epsilon_0 \epsilon_r^\sigma = \frac{\partial D}{\partial E} \Big|_{\sigma=\text{cost.}}$

La costante piezoelettrica, che è la stessa nelle due relazioni, è indicata come d .

Si integrino ora le relazioni ottenute, nell'ipotesi che se le variabili indipendenti σ , E sono uguali a zero, anche le variabili dipendenti ϵ , D sono uguali a zero. Si ottiene:

$$\begin{aligned}\epsilon &= s^E \sigma + d E \\ \mathbf{D} &= \mathbf{d} \sigma + \epsilon_0 \epsilon_r^\sigma E\end{aligned}$$

dove la prima formula rappresenta la relazione fondamentale dell'effetto piezoelettrico inverso, la seconda formula invece la relazione riguardante l'effetto piezoelettrico diretto.

In notazione matriciale si ha:

$$\begin{aligned}[\epsilon] &= [s^E][\sigma] + [d]^T[E] \\ [D] &= [d][\sigma] + \epsilon_0 [\epsilon_r^\sigma][E]\end{aligned}$$

Si può notare come nella relazione di elasticità è aggiunto il contributo alla deformazione dovuto all'effetto piezoelettrico inverso, mentre nella relazione del campo D è aggiunto il contributo alla polarizzazione dovuto all'effetto piezoelettrico diretto.

A seconda del tipo di studio che si sta effettuando, nella scrittura delle relazioni lineari per un materiale piezoelettrico è possibile attuare una scelta diversa delle variabili indipendenti.

Si è accennato prima il fatto che la direzione di polarizzazione coincide con l'asse 3: i coefficienti piezoelettrici hanno quindi doppi pedici. Analizziamo tre possibili tipi di conversione di energia:

- Effetto 33 \Rightarrow sforzo applicato in direzione 3 (sforzo trasversale), carica raccolta nella stessa direzione in cui è impressa la forza (caso a)
- Effetto 31 \Rightarrow sforzo applicato in direzione 1 (sforzo longitudinale), carica raccolta nella direzione 3 (caso b)
- Effetto 14 \Rightarrow sforzo applicato lungo direzione 4 (sforzo di taglio) e carica raccolta in direzione 1 (caso c)

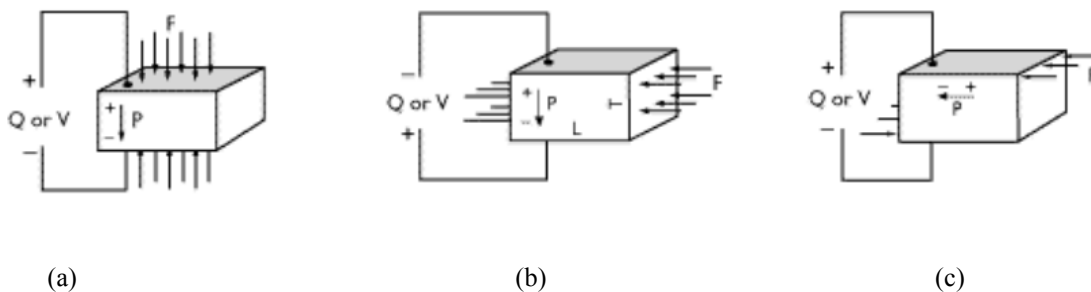


Figura 2.9: Tre tipi di conversione di energia: effetto 33 (a), effetto 31 (b) ed effetto 14 (c) [24]

3. Tecniche di realizzazione dei film sottili

3.1 Introduzione sui film sottili

Si definiscono film sottili degli strati di materiali spessi tra frazioni di nanometri e alcuni micrometri di spessore, ottenuti tramite un processo di deposizione sulla superficie di un dato materiale, detto **substrato**. Il materiale che va a formare il deposito prende il nome di **materiale sorgente (o target)** e può essere di natura metallica (rame, alluminio, argento, oro ecc.), di lega (Al/Si, Al/Cu, Fe/Ni ecc.), magnetica, isolante o semiconduttrice (silicio, germanio).

I film sottili vanno spesso a modificare e migliorare le caratteristiche e le prestazioni del materiale costituente il substrato sul quale vengono realizzati; presentano inoltre proprietà specifiche, differenti da quelle dello stesso materiale in forma massiva.

La prima applicazione risale al XVI secolo, quando i maestri vetrai a Murano utilizzavano uno strato sottile di metallo su di un substrato in vetro, per ottenere specchi.

Al giorno d'oggi la tecnologia a film sottile è utilizzata in numerosi ambiti, tra i quali:

- fotovoltaico (celle fotovoltaiche)
- elettrico ed elettronico (conduttori e isolanti)
- ottica e acustica (trasmissioni e riflessioni)
- magnetico (rivestimento lamierini motori)
- informatico (hard disc pc, CD)
- medico (protesi, utensili chirurgici)
- decorativo (specchi)

Per la deposizione di film sono utilizzate una grande quantità di tecniche: molte di queste tecniche si basano su processi che avvengono 'a pressione molto inferiore alla pressione atmosferica'; sarà così anche nel lavoro di questa tesi.

Questi processi si differenziano soprattutto in base allo stato fisico in cui si trova il materiale sorgente, e in particolare si possono distinguere tre grandi categorie:

- deposizione di film da **fase solida** (ad esempio metodi di precipitazione)
- deposizione di film da **fase liquida** (ad esempio le placcature)
- deposizione di film da **fase gassosa (o vapore)**

Queste tre tipologie di deposizione sono influenzate da diversi fattori, quali:

- velocità di deposizione richiesta (o growth rate)
- materiale da depositare (target) e sue caratteristiche chimiche e fisiche
- caratteristiche chimiche e fisiche del substrato
- caratteristiche del film sottile che si desidera ottenere \Rightarrow spessore, rugosità, aderenza, purezza ecc

La deposizione di film da fase gassosa, a sua volta, si suddivide in due tecniche, come indicato nella figura 3.1:

- **deposizione chimica da fase vapore (CVD)**
- **deposizione fisica da fase vapore (PVD)**

3. Tecniche di realizzazione dei film sottili

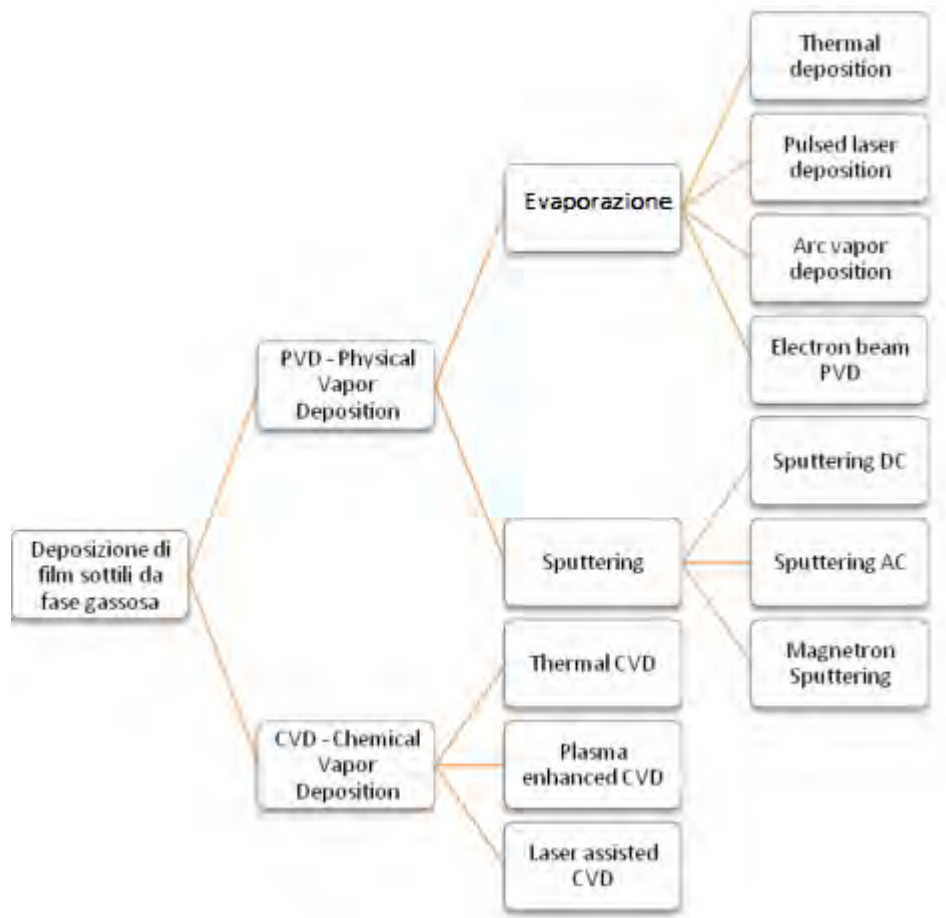


Figura 3.1: Tecniche di deposizione di film da fase gassosa [5]

Analizziamo ora in dettaglio le due tecniche di deposizione della fase gassosa, di maggior interesse nel lavoro di questa tesi.

3.2 Deposizione chimica da fase vapore (CVD)

La deposizione chimica da vapore (CVD) è una tecnica di sintesi (una serie di più reazioni chimiche consecutive) che permette di ottenere un deposito di un certo materiale, introdotto in forma gassosa, che va a decomporsi sulla superficie del substrato. Il trasporto di tali molecole di materiale, che prendono il nome di **precursore**, avviene attraverso un gas di processo (ossigeno, argon, idrogeno, azoto,...) con il quale il precursore può aver chimicamente reagito (per esempio azoto) oppure no (per esempio il gas inerte Argon). Il gas di processo costituisce quindi il mezzo di trasporto del precursore da depositare: il fenomeno avviene in un'apposita camera, detta **reattore**, e in esso gioca un ruolo fondamentale la temperatura, con la conseguenza che non tutti i rivestimenti possono essere applicati su qualsiasi substrato.

E' importante distinguere il processo di deposizione chimica da quello di deposizione fisica da fase vapore: mentre nel primo il materiale che va depositarsi sul substrato diventa parte integrante della nuova molecola formatasi, e quindi avviene una reazione chimica di legame, nel PVD le molecole di processo e substrato, pur formando un corpo omogeneo, restano ben distinte.

Sulla base del tipo di precursore, delle condizioni di deposizione e delle forme di energia introdotte per attivare le reazioni chimiche, sono stati ideati diversi tipi di reattori, come mostrato in figura 3.2.

3. Tecniche di realizzazione dei film sottili

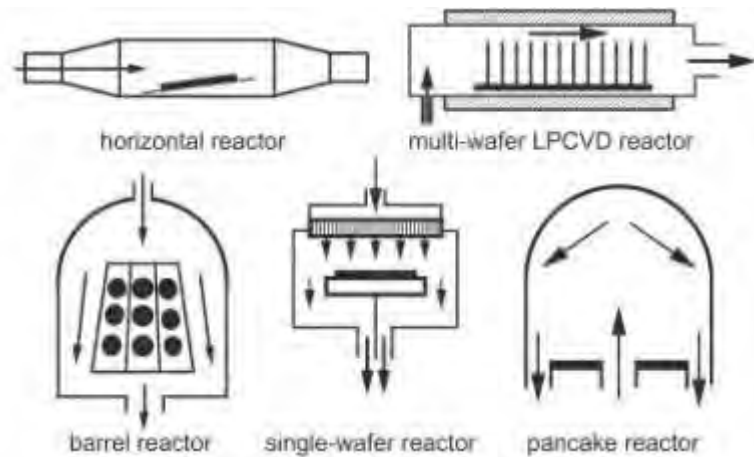


Figura 3.2: Varie tipologie di reattori per CVD [7]

I vantaggi della deposizione chimica da fase gassosa sono:

- realizzazione di strati di materiale con buona densità ed omogeneità anche su superfici non lisce
- gradi elevati di purezza
- processo semplice, versatile, adattabile, riproducibile ed economico

Gli svantaggi invece sono i seguenti:

- necessità di usare precursori di elevata qualità (uno dei principali campi di ricerca)
- necessità di complessi apparati strumentali di controllo
- basse velocità di deposizione \Rightarrow tempi elevati di realizzazione
- elevate temperature richieste al substrato \Rightarrow alterano proprietà materiali (in particolare metalli)
- presenza diffusa di gas corrosivi

Tra le tecniche utilizzate nel CVD si distinguono le seguenti tipologie:

- **CVD termico (semplice o assistito):** attraverso lampade o avvolgimenti elettrici, viene generato elevato calore che serve per riscaldare la superficie del substrato. Nella versione assistita, rispetto alla semplice, il plasma è generato all'interno della camera tramite una serie di reazioni chimiche, e quindi non direttamente fornito.

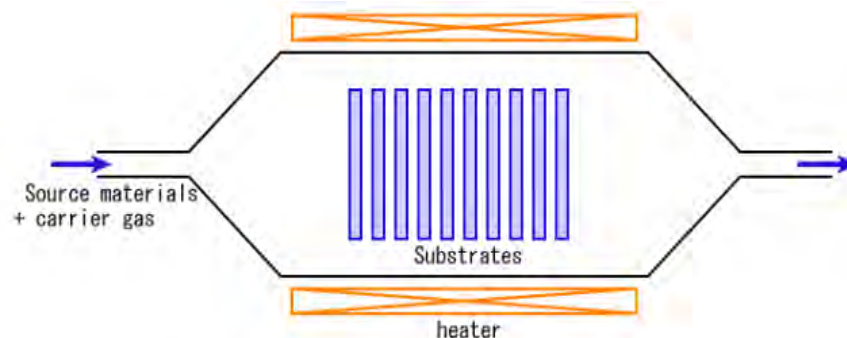


Figura 3.3: Schema CVD termico [5]

- **Plasma CVD:** le particelle volatili da depositare (precursore) si formano dalla scarica tra due elettrodi, ai quali è applicata una differenza di potenziale, e quindi grazie alla formazione di un plasma; tale metodo consente di lavorare a temperature inferiori.

3. Tecniche di realizzazione dei film sottili

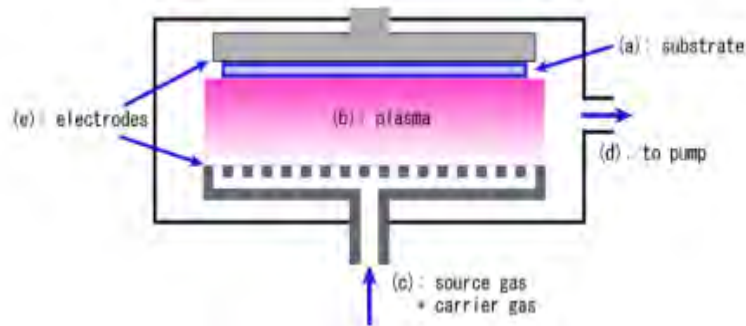


Figura 3.4: Schema plasma CVD [7]

- **CVD laser assistito (o fotochimico):** il precursore si deposita sul substrato tramite l'azione di un raggio laser che colpisce il gas di processo. Il raggio laser può avere direzione ortogonale (figura 3.5 (a)) oppure parallela rispetto al substrato (figura 3.5(b)), e ciò permette di variare e facilitare le condizioni di deposizione.

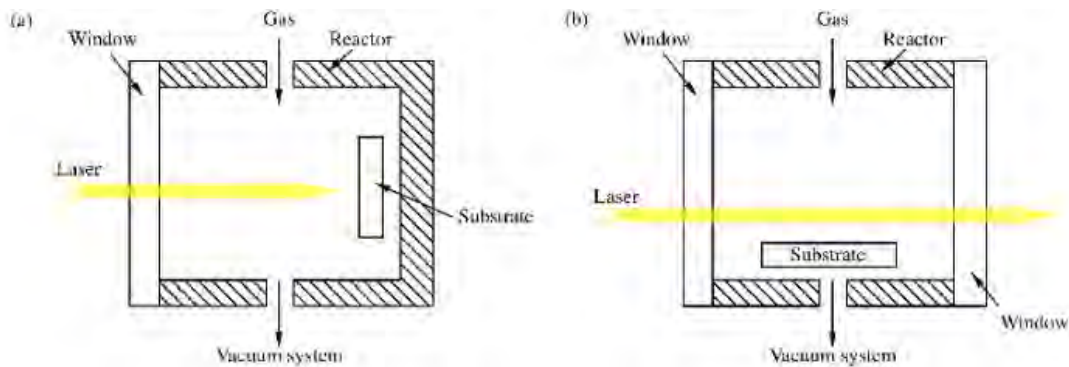


Figura 3.5: Schema CVD laser assistito [5]

3.3 Deposizione fisica da fase vapore (PVD)

La deposizione fisica da vapore è un metodo sottovuoto ed avviene grazie a tecniche di **evaporazione** o di **sputtering**. Il principio base di questo processo è la deposizione atomica, ossia la crescita atomo per atomo di un deposito sulla superficie di un substrato, in seguito all'evaporazione di una sorgente (target): tramite un plasma che trasporta il target sublimato verso il substrato, si realizza così la crescita cristallina del film sottile.

Si descrivono ora in dettaglio le tecniche di evaporazione e successivamente di sputtering di un materiale sorgente.

3.4: Tecniche di evaporazione di una sorgente

L'evaporazione del materiale sorgente da depositare può essere ottenuta con diversi sistemi: di seguito i principali.

- **PVD termico:** è il metodo più semplice: sfrutta l'effetto Joule (ad esempio una sorgente riscaldata per mezzo di una resistenza), in cui una corrente di una certa intensità attraversa un crogiolo metallico ad elevata temperatura di fusione (ad esempio tungsteno o molibdeno); all'interno del crogiolo è situato il materiale sorgente da evaporare. Il materiale sublima grazie al calore prodotto e, sotto forma di vapore, raggiunge la superficie del substrato.

- **PVD a cannone elettronico:** un fascio elettronico accelerato produce il calore necessario all'evaporazione del materiale nel crogiolo. Si parte da un filamento che, se riscaldato, produce una corrente elettronica; viene ora applicata una tensione elevata tra crogiolo e filamento, e tramite un campo magnetico il fascio viene indirizzato verso il crogiolo contenente il materiale da evaporare; qui l'energia cinetica del fascio viene dissipata in calore. Il materiale sublima localmente, lasciando il crogiolo ad una temperatura relativamente più bassa rispetto al caso di evaporazione termica; si ha quindi una minor contaminazione del film.
- **PVD ad arco:** è una tecnica molto simile alla precedente: si basa sull'esposizione di un elettrodo, costituito dal materiale sorgente da depositare, in prossimità di un arco elettrico. Il target genera una scarica elettrica che ionizza il gas di processo, generando un plasma attraverso il quale le particelle ionizzate del target sublimato possono essere attratte facilmente dal substrato, nel caso in cui quest'ultimo venga polarizzato in maniera opportuna.
- **PVD a impulsi laser:** la sorgente di evaporazione è costituita da un raggio laser di elevata potenza, che colpisce il materiale da depositare, vaporizzandolo. Una volta colpito il target, l'energia del raggio laser è prima convertita in eccitazione elettronica e poi in energia termica, meccanica e chimica, causando l'esfoliazione del target e l'emissione di particelle che investono la superficie del substrato. I vantaggi di questa tecnica sono l'elevata velocità di deposizione, la possibilità di utilizzare target di qualunque materiale e temperature più basse rispetto agli altri processi.

3.5: Tecniche di sputtering di una sorgente

Lo sputtering (letteralmente "spruzzamento") è un metodo che consente di depositare film sottili di natura isolante, metallica o semiconduttiva, mediante una rimozione fisica degli atomi da una superficie, detta **bersaglio** o **target**, tramite un bombardamento con un fascio di particelle, provenienti da un gas ionizzato, il **plasma**.



Figura 3.6: Rappresentazione del fenomeno dello sputtering [6]

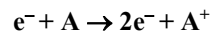
Il gas ionizzato viene prodotto in seguito ad una scarica tra due elettrodi (anodo e catodo), la quale provoca la dissociazione in ioni ed elettroni di un gas (tipicamente Argon); successivamente tali ioni sono accelerati verso il bersaglio, e per trasferimento di energia si liberano delle particelle (**adatom**) che si staccano dalla superficie del target e vanno a depositarsi sul substrato, formando il film. Gli adatom sono atomi neutri che non risentono del campo elettrico generato dalla scarica. Gli ioni di Argon devono possedere un'energia sufficiente per rompere i legami degli atomi del target; come si può vedere dalla figura 3.6 l'urto di uno ione incidente di Argon può avvenire con successo, scalzando

gli atomi del bersaglio, oppure no se l'energia in gioco non è sufficientemente elevata; in questo caso lo ione di Argon viene riflesso o assorbito dal target. Vi è anche l'emissione di **elettroni secondari** che, come si vedrà in seguito, sono fondamentali nel processo di deposizione del film.

3.5.1: Modello di Townsend per la generazione di un plasma

Se si fornisce ad un gas l'energia sufficiente da indurlo la dissociazione in ioni ed elettroni, si ottiene un plasma; questo è possibile grazie ad una scarica che si manifesta tra due elettrodi, ricorrendo a tensioni continue o alternate. Il fenomeno della scarica può essere studiato analizzando il **modello di Townsend**. Si consideri una camera a tenuta stagna riempita con il gas di processo (tipicamente Argon) e due elettrodi piani e paralleli al suo interno; si applichi una tensione dall'esterno ai due elettrodi: si avrà il passaggio di una corrente. Il numero di cariche prodotte e quindi la corrente aumenteranno in modo proporzionale con la tensione, fino a raggiungere un valore di saturazione; ciò è dovuto al fatto che una progressiva intensificazione del campo elettrico tra gli elettrodi fornirà agli elettroni energie sempre più elevate, sufficienti a ionizzare per urto atomi e molecole neutri del gas.

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



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

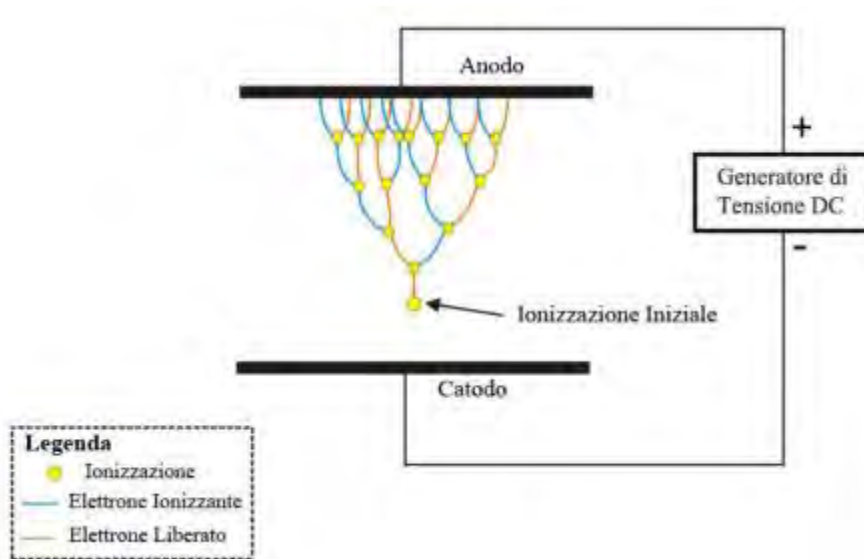


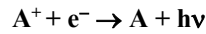
Figura 3.7: Processo di ionizzazione a cascata [8]

Oltre a questi urti ionizzanti, possono verificarsi altre tipologie di urti che danno inizio al processo di ionizzazione:

- urti atomo-fotone \Rightarrow i fotoni vengono emessi per equilibrare i bilanci energetici in virtù del principio di conservazione dell'energia
- termoionizzazione \Rightarrow 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:

3. Tecniche di realizzazione dei film sottili



dove h è la costante di Plank (6.626×10^{-34} [Js]) e ν è la frequenza [Hz] dell'onda elettromagnetica emessa; il prodotto $h\nu$ indica quindi l'energia emessa dal fenomeno di ricombinazione.

L'innesco della scarica, necessaria per creare il plasma, è ottenuto applicando agli elettrodi una tensione superiore ad un valore di soglia; la valutazione di questa tensione di innesco è descritta dalla **legge di Paschen**:

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

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

L'equazione (3.1) costituisce dunque la legge di Paschen e consente di tracciare, conoscendo i valori di A , B e γ per alcuni gas (tabella 3.1), le curve di figura 3.8.

Gas	A [m ⁻¹ Pa ⁻¹]	B [V m ⁻¹ Pa ⁻¹]	γ [adimensionale]
Elio	2.1	58	0.16
Neon	3.3	83.3	0.14
Argon	8.63	132	0.07
Idrogeno	3.6	102	0.015
Azoto	8.85	243.8	0.00093

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

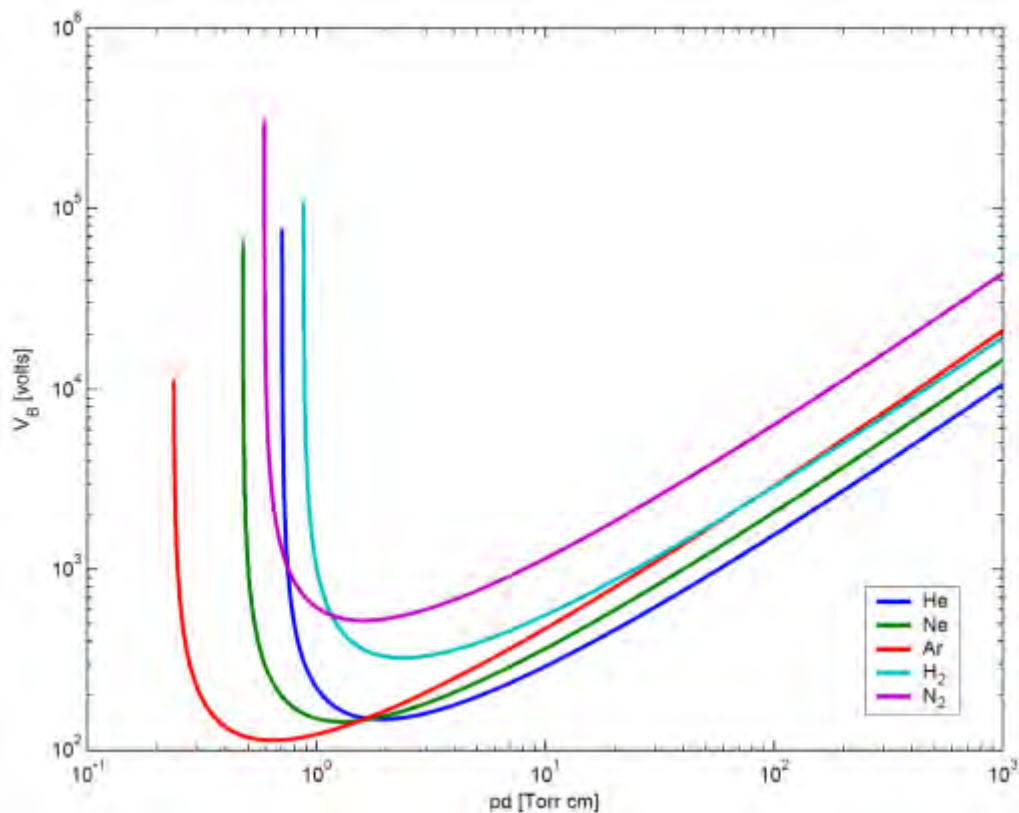


Figura 3.8: Curve di Paschen per Elio, Neon, Argon, Idrogeno e Azoto [4]

3. Tecniche di realizzazione dei film sottili

Osservando le curve di Paschen si può notare 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 permettere 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 necessari perciò elevati valori di tensione, dell'ordine di 10^5 volt, in modo tale da consentire alla scarica di autosostenersi; nelle zone intermedie, invece, è sufficiente una tensione più bassa, dell'ordine delle centinaia di volt.

3.5.2: Grado di ionizzazione ed efficienza di sputtering

Per **grado di ionizzazione** si intende la densità delle specie cariche all'interno del plasma. Si può esprimere come:

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

dove n è la densità di particelle cariche contenute nel plasma, ed n_0 la densità di particelle non ionizzate, ossia neutre. Si nota che :

- Se $n = 0 \Rightarrow \alpha = 0$: non si hanno atomi ionizzati
- Se $n_0 = 0 \Rightarrow \alpha = 1$: non si hanno particelle neutre, cioè il gas è completamente ionizzato

Di conseguenza: $0 \leq \alpha \leq 1$.

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

Un altro parametro importante è l'**efficienza di sputtering**, espresso con l'acronimo **SY** (sputtering yield):

$$SY = \frac{\text{n° adatomi emessi dal target}}{\text{ioni incidenti}}$$

Esso indica la velocità di erosione del bersaglio, causata dagli ioni che bombardano il target stesso. L'efficienza di sputtering dipende da:

- Traiettoria degli ioni incidenti
- Energia cinetica degli ioni incidenti, quindi massa e velocità
- Struttura cristallina della superficie del bersaglio
- Gas di processo

I processi di sputtering più utilizzati hanno generalmente un'efficienza di sputtering compresa tra 0.1 e 10.

Dei punti precedentemente elencati, si analizza innanzitutto l'influenza della traiettoria degli ioni incidenti sull'efficienza di sputtering. Geometricamente si può intuire come l'incidenza obliqua degli ioni sul target aumenti la resa di sputtering; infatti con un'incidenza non perpendicolare è più probabile che le collisioni trasmettano agli atomi una componente di velocità diretta verso l'esterno, facilitando in questo modo la liberazione degli adatomi per la deposizione del film.

Una formula descrive quanto appena detto:

$$\frac{E_t}{E_i} = \frac{4 M_t M_i \cos^2 \theta}{(M_t + M_i)^2} \quad (3.2)$$

dove:

- ⇒ E_t = energia della particella del target;
- ⇒ E_i = energia della particella incidente;
- ⇒ M_t = massa della particella del target;
- ⇒ M_i = massa della particella incidente;
- ⇒ θ = angolo di incidenza tra la direzione della particella incidente e la normale al target.

La figura 3.9 mostra l'angolo di incidenza θ , la velocità dello ione incidente V_i e la velocità dell'atomo del target V_t .

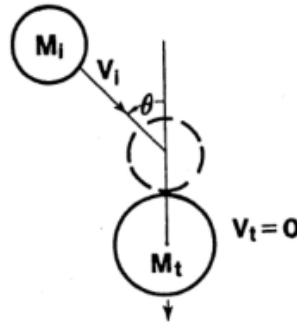


Figura 3.9: Angolo d'incidenza ione-target e relative velocità [8]

Dall'equazione 3.2 si può notare che la massima energia trasferita si ha quando $\cos \theta = 1$ (angolo di incidenza nullo) e $M_t = M_i$; infatti per garantire un urto più elastico possibile è opportuno che le due masse, della particella incidente e del target, siano confrontabili. Tuttavia essere nella condizione di massima energia trasferita non significa essere nella migliore condizione per togliere le particelle dal target; dalla figura 3.10 si nota infatti che la resa di sputtering in funzione dell'angolo aumenta all'aumentare dell'angolo, fino ad un certo θ_{max} , per poi decrescere rapidamente a causa della riflessione degli ioni stessi per angoli di incidenza prossimi a novanta gradi.

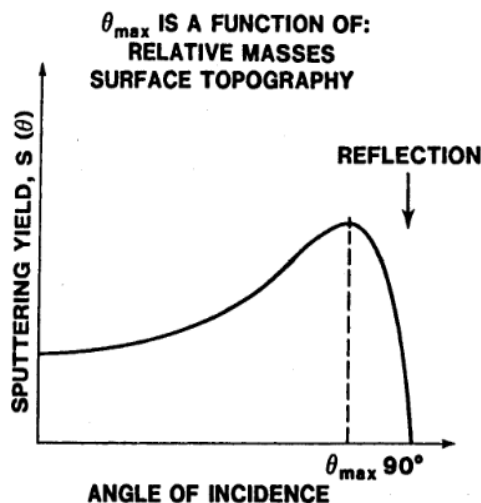


Figura 3.10: Efficienza di sputtering in funzione dell'angolo di incidenza degli ioni [6]

3.5.3 Fattori di influenza

Nel processo di deposizione di film sottili mediante la tecnica dello sputtering possono essere controllati vari parametri, i quali hanno effetto sulla qualità del processo stesso e sulle caratteristiche del film che si vogliono ottenere. I parametri regolati sono:

3. Tecniche di realizzazione dei film sottili

- Potenza (tensione e corrente) applicata agli elettrodi per la creazione del plasma
- Pressione del gas di processo
- Temperatura e polarizzazione del substrato
- Distanza target – substrato

Da notare che un aumento della potenza di alimentazione della scarica comporta un maggior flusso e una maggiore energia cinetica degli ioni, e quindi un incremento della velocità degli atomi; la conseguenza di ciò è un aumento dell'efficienza di sputtering e del tasso di deposizione, un aumento della cristallinità del film e una diminuzione della resistività dello stesso.

Anche la pressione del gas ionizzato influisce principalmente sulla mobilità degli ioni; all'aumentare della pressione si riduce il cammino libero delle particelle, essendo disturbate dalle collisioni sempre più frequenti all'interno del plasma; come conseguenza diminuisce il tasso di deposizione e la grandezza dei grani cristallini del film, mentre aumenta la resistività del film stesso.

La distanza tra target e substrato agisce invece in maniera proporzionale sul tasso di deposizione; più la distanza si riduce, più il tasso di deposizione aumenta.

3.5.4 Configurazione dei processi di sputtering

Per quanto riguarda le tecniche di sputtering esistono diverse configurazioni che generano la scarica per ionizzare il gas di processo, in base al tipo di sorgente di alimentazione applicata agli elettrodi.

Di seguito vengono elencate alcune tipologie di sputtering:

- **Sputtering DC a diodo:** questa tecnica, rappresentata in figura 3.11, è caratterizzata da un'alimentazione continua tra anodo e catodo (da 200 V fino a superare i 1000 V) dove, una volta raggiunti i desiderati livelli di vuoto, si crea la scarica a bagliore per l'effetto luminoso che si ha ionizzando il gas, generando così il plasma necessario al bombardamento del target del quale è rivestito il catodo stesso.

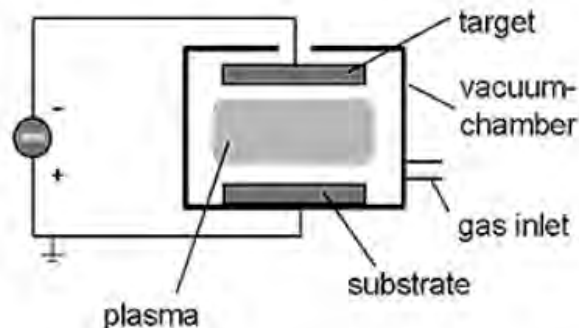


Figura 3.11: Rappresentazione di un modello di sputtering DC a diodo [7]

Il bersaglio metallico è collegato al polo negativo dell'alimentazione ed è ubicato sulla sommità, mentre il substrato è nella parte inferiore della camera, affacciato al target, per favorirne la deposizione di film sottile.

I processi di sputtering DC sono scarsamente impiegati in ambito industriale, sia a causa dei bassi tassi di deposizione, sia per il fatto che si possono effettuare deposizioni solo per target di materiali conduttori.

- **Sputtering DC a triodo:** è una variante dello sputtering DC a diodo; consente di usare un plasma separato, usando un filamento incandescente come sorgente elettronica, che funge da terzo elettrodo. La peculiarità di questa tecnica è che il plasma si può ottenere ad una pressione minore rispetto al caso più semplice di DC a diodo, ma la sua densità risulta non uniforme sulla faccia del target, a causa di una erosione disomogenea del plasma stesso. Questa configurazione, dopo l'avvento della tecnologia del **Magnetron Sputtering** (si veda paragrafo 3.5.5), è stata scarsamente impiegata.
- **Sputtering AC:** questa tecnica rappresenta il superamento del problema dell'uso di target dielettrici; infatti, a differenza dei casi precedenti in DC dove i bersagli

- potevano essere solo metallici, con questa tecnica è possibile depositare anche film di materiale isolante. La differenza sostanziale sta nel fatto che ora l'alimentazione della scarica viene effettuata in corrente alternata. E' noto che nel processo di sputtering una parte degli ioni incidenti rimane intrappolata nel target; se il materiale del bersaglio è conduttore gli ioni vengono neutralizzati e la scarica permane, mentre se è isolante gli ioni non vengono neutralizzati, portando a una progressiva scomparsa del target dal punto di vista elettrico, e quindi alla perdita della scarica. Per evitare questo problema si può alimentare la stessa configurazione vista per lo sputtering DC a diodo con una tensione AC a frequenza industriale, che consente, quando la tensione è negativa, di accelerare gli elettroni (e non gli ioni) verso il target, e di neutralizzare l'eccesso di carica positiva presente sulla superficie del bersaglio.
- **Sputtering a Radio-Frequenza (RF):** applicando tensioni a frequenze più elevate (dell'ordine di 1 - 50 MHz), gli ioni, essendo più pesanti e quindi meno mobili rispetto agli elettroni, non riescono ad inseguire le rapide variazioni del campo elettrico e quindi non fanno in tempo a passare dal plasma agli elettrodi; di conseguenza gli elettrodi assumono un potenziale negativo, rendendo non nulla la corrente di scarica media. Lo sputtering a radio-frequenza viene usato soprattutto per la deposizione di materiale non conduttivo, nonostante l'efficienza di sputtering sia bassa e le proprietà del film siano scarse.
- **Magnetron Sputtering:** è la tecnica che viene usata nel lavoro di questa tesi; tale configurazione viene descritta nel prossimo paragrafo.

3.5.5: Magnetron Sputtering DC

La tecnica del magnetron sputtering DC consiste essenzialmente in una variante del sistema sputtering DC che, come descritto nel paragrafo precedente, presenta molte limitazioni; in particolare ciò che si desidera ottenere è un deciso incremento dell'efficienza di sputtering, aumentando il grado di ionizzazione; in altre parole si vuole cercare di trattenere il più possibile gli elettroni di moto vagante nella camera da vuoto, in modo da aumentare il tempo e la lunghezza del loro tragitto prima che arrivino all'anodo.

Per ottenere questo viene realizzata una configurazione di campo magnetico in prossimità del catodo, detta **specchio magnetico** (o trappola magnetica); in questo modo infatti gli elettroni subiscono una variazione di traiettoria rispetto al caso senza magneti, a causa della **forza di Lorentz**, proporzionale alla carica dell'elettrone, al campo di induzione B e alla velocità ortogonale a B dell'elettrone. La forza di Lorentz tende a spingere la particella (positiva o negativa) nella zona in cui il valore dell'induzione magnetica è più basso, ossia al centro della figura 3.12 (come indicano le forze di Lorentz lungo l'asse zeta F_z). Gli elettroni sono perciò obbligati a rimanere confinati all'interno di una zona prossima alla superficie del target.

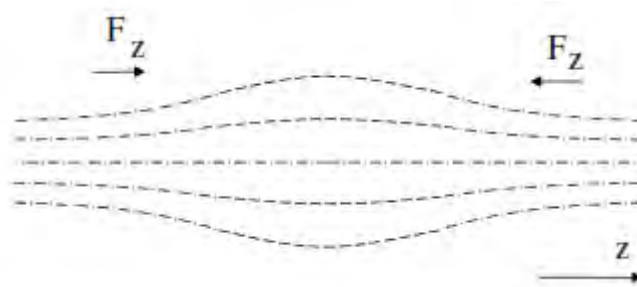


Figura 3.12: Configurazione di uno specchio magnetico [10]

La configurazione magnetica determina dunque un maggiore numero di elettroni sopra il target, rispetto al caso di assenza di campo magnetico, provocando quindi maggiori urti e un numero maggiore di ioni nel gas di scarica che colpiscono il target.

3. Tecniche di realizzazione dei film sottili

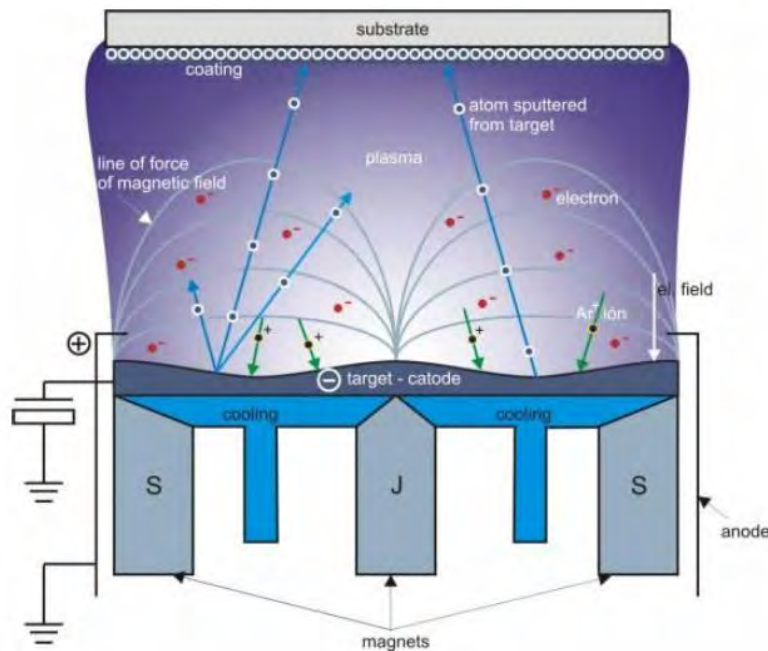


Figura 3.13: Effetti dell'inserimento del magnetron sputtering in un modello sputtering DC [25]

Questa configurazione viene generalmente realizzata disponendo dei magneti permanenti sotto il target, che generano il campo magnetico; in particolare si pone al centro del bersaglio un magnete con una certa polarità, e regolarmente, lungo il perimetro del target stesso altri magneti, con la stessa polarità ma opposta rispetto al magnete centrale. Data la delicatezza dei magneti permanenti e l'inevitabile innalzamento della temperatura dei magneti e del catodo, è necessario adottare un opportuno sistema di raffreddamento, in quanto temperature troppo alte possono portare alla smagnetizzazione dei magneti stessi.

In questa tecnica di sputtering svolgono un ruolo importante gli **elettroni secondari**: essi sono ioni ed elettroni che si formano dopo le collisioni tra particelle neutre del gas e le particelle rimaste confinate nel campo magnetico; in particolare gli elettroni vengono intrappolati dalle linee di campo magnetico, mentre gli ioni vengono accelerati verso il bersaglio. Gli elettroni secondari consentono quindi di incrementare le collisioni con le molecole del gas, il che a sua volta consente di poter lavorare a pressioni e a tensioni di scarica più basse rispetto alle configurazioni tradizionali.

La maggior resa di sputtering raggiunta grazie al sistema magnetron fa sì che questa tecnica sia la più utilizzata a livello produttivo.

Tornando alla figura 3.13, si può notare come ci siano due zone di avvallamento del target, proprio in corrispondenza della minima intensità di campo magnetico, ossia dove le linee sono più distanziate le une dalle altre. Questa affermazione trova riscontro su quanto detto riguardo lo specchio magnetico: infatti le zone di minima intensità di campo magnetico sono quelle dove sono maggiormente presenti le particelle confinate dalle linee di campo magnetico; in queste zone si avrà una densità di corrente J al bersaglio maggiore, che corrispondono alle zone dove il target verrà maggiormente bombardato.

3.5.6 Configurazioni magnetron

Il campo magnetico generato nella tecnologia magnetron può assumere diverse configurazioni, a seconda di quello che si vuole ottenere dal punto di vista delle caratteristiche del deposito; queste si distinguono in:

- configurazione di campo bilanciata
- configurazione di campo sbilanciata \Rightarrow tipo 1 e 2

- configurazione di campo mista

Una configurazione viene definita **bilanciata** quando il flusso del campo di induzione magnetica B , che passa per i magneti centrali (posti sotto il sistema catodo-target), si richiude totalmente per i magneti esterni della corona, come rappresentao in figura 3.14 (a). In questo sistema il plasma risulta essere fortemente confinato nella regione prossima al bersaglio, con la conseguenza che il substrato che sta all'esterno di questa regione è interessato da una bassa corrente ionica, non sufficiente per garantire un buon deposito. Una soluzione a questo problema potrebbe essere quella di polarizzare negativamente il substrato, per attrarre verso di se gli ioni, ma ciò comporta grossi svantaggi in termini di stress e difetti cristallini del film; si preferisce allora utilizzare altri tipi di configurazioni.

Con una configurazione **sbilanciata** si cerca di risolvere il problema appena descritto, permettendo ad alcuni elettroni di sfuggire dalla trappola magnetica e di intensificare quindi la densità del plasma anche in regioni lontane dal target, quindi vicine al substrato, generando così un aumento di bombardamento ionico sullo stesso, per ottenere una deposizione più efficiente.

In particolare in una configurazione **sbilanciata del primo tipo** il magnete centrale risulta con un flusso di induzione B maggiore rispetto a quello dei magneti esterni, perciò l'effetto risultante è che si hanno linee di campo che non si richiudono nei magneti esterni, ma risultano dirette verso le pareti della camera (figura 3.14 (b)). La conseguenza è un valore basso della densità sul substrato se esso si trova affacciato al target, e un aumento nel caso di substrati decentrati.

In una configurazione **sbilanciata del secondo tipo** si verifica invece la situazione opposta: come si può notare in figura 3.14 (c), stavolta sono i magneti esterni a generare un flusso maggiore rispetto a quello interno. La conseguenza è che alcune linee di campo si richiudono verso il substrato: adesso non è più necessaria una polarizzazione del substrato, essendoci degli elettroni che vanno a disporsi lungo queste linee di campo, che ne incrementano la densità di plasma al substrato stesso.

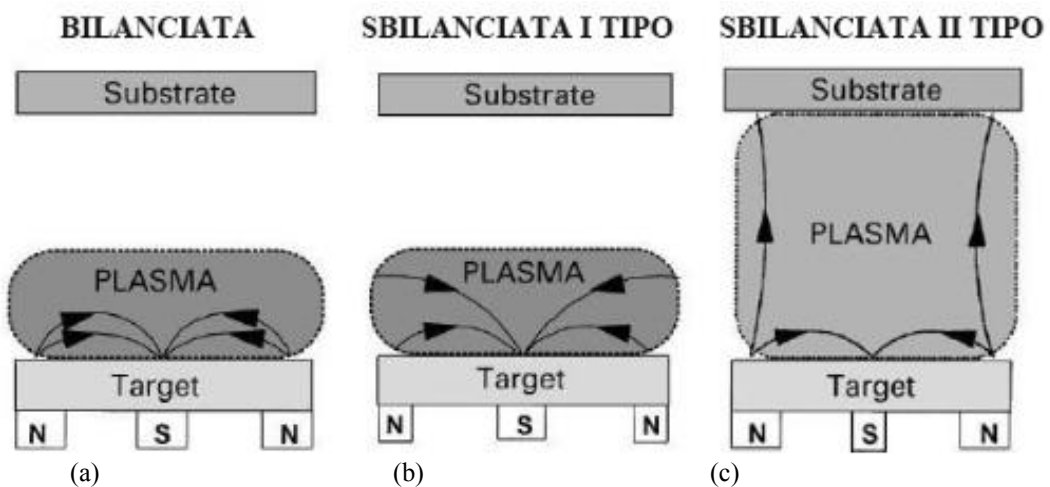


Figura 3.14: Configurazioni magnetron: bilanciata (a sinistra), sbilanciata I tipo (al centro) e sbilanciata II tipo (a destra) [8]

L'ultima tipologia di configurazione, quella **mista**, impiega sistemi magnetron multipli; è una soluzione combinata delle prime due, ossia magneti adiacenti con polarità identiche, con effetti simili alla configurazione sbilanciata del primo tipo (configurazione mirrored, figura 3.15). Se invece i magneti hanno polarità opposte, il risultato è il CFUBMS (Close Field Unbalanced Magnetron Sputtering), dove la superficie su cui effettuare il deposito viene lateralmente investita dalle linee di campo (vedi figura 3.16), e l'efficienza aumenta all'aumentare della distanza tra target e substrato.

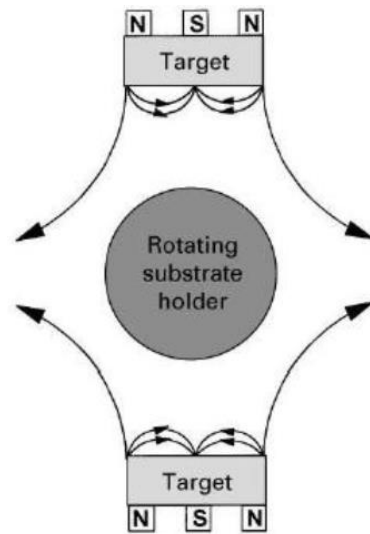


Figura 3.15: Configurazione magnetron multipla con effetto mirrored [7]

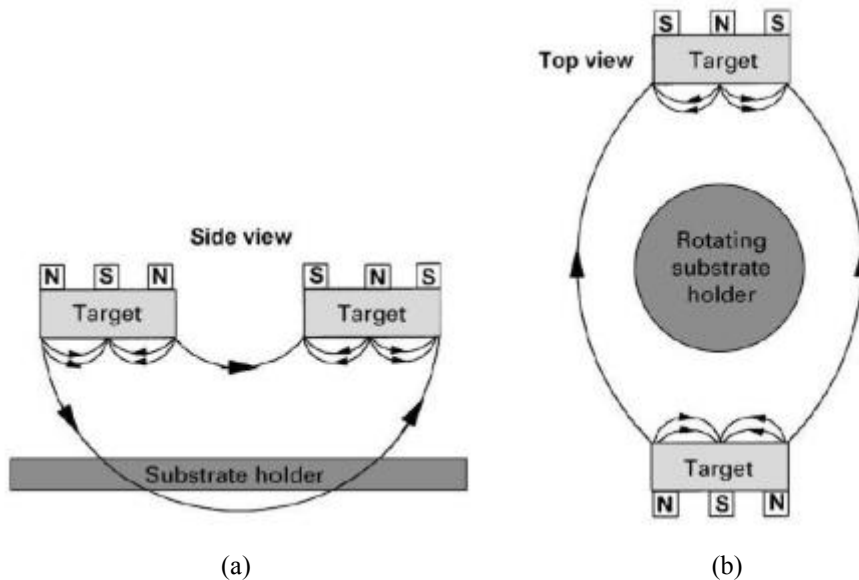


Figura 3.16: Configurazione magnetron multipla CFUBMS: vista laterale (a) e vista superiore (b) [6]

3.5.7: Magnetron Sputtering Pulsed DC

La tecnica magnetron sputtering DC pulsata utilizza un'alimentazione pulsata degli elettrodi per la generazione della scarica; è una variante della tecnica del magnetron sputtering vista precedentemente, che prevede un'alimentazione con una forma d'onda quadra che può essere:

- unipolare
- bipolare

ed è compresa in un intervallo di frequenze tra i 50 kHz e i 250 kHz.

Lo scopo principale di questo tipo di configurazione è quello di avere una corrente di scarica diversa da zero e, contemporaneamente, evitare la scomparsa elettrica del bersaglio.

In un'onda quadra unipolare, nonostante il valore medio della corrente di scarica sia sempre non nullo, non esiste garanzia di una buona neutralizzazione del target; utilizzando invece una forma d'onda quadra bipolare simmetrica, ossia con semiperiodo positivo uguale a quello negativo, il valore medio della corrente è nullo, rendendo quindi necessario utilizzare sistemi in radio-frequenza per sfruttare la diversa mobilità degli ioni rispetto agli elettroni.

L'effetto di un'alimentazione pulsata (unipolare o bipolare) consente una "ripulitura" del target dallo strato di ossido (non conduttivo) eventualmente presente quando la tensione passa per l'ordinata zero.

Nella pratica, per evitare la scomparsa del target e allo stesso momento una corrente media non nulla non è necessario arrivare ai range di frequenze visti nei sistemi a radio-frequenze (alcuni MHz), ma è sufficiente lavorare, come accennato, a frequenze comprese tra 50 kHz e 250 kHz, utilizzando come alimentazione una forma d'onda quadra bipolare asimmetrica (figura 3.17).

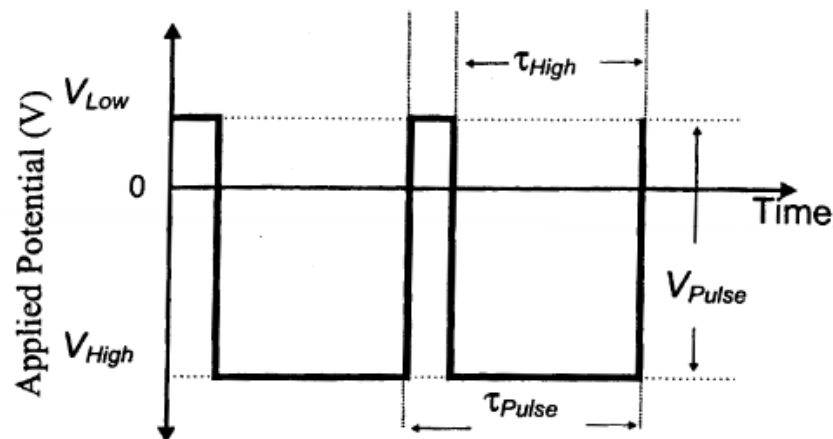


Figura 3.17: Forma d'onda quadra bipolare asimmetrica [14]

3.5.8 Sputtering reattivo

Un'altra importante configurazione del processo di sputtering è quella di tipo reattivo, che può venire applicata a tutti i processi visti finora, e anche per la realizzazione di film di materiale composito.

Lo sputtering reattivo è classificato come un fenomeno chimico-fisico in quanto, oltre al fenomeno fisico dello sputtering, si instaurano anche una serie di reazioni chimiche tra gli adatom del target e il gas reattivo (azoto per la deposizione di nitruri, ossigeno per la deposizione di ossidi e così via), che viene miscelato con il gas di processo inerte (tipicamente argon).

Il processo di sputtering, basandosi essenzialmente sulle collisioni tra ioni necessarie a scalzare gli adatom dal target per farli aderire successivamente al substrato, trova un'ottima applicazione in quei processi dove vengono utilizzati gas pesanti (ad esempio l'argon), poichè più la massa atomica è pesante, più l'energia cinetica creata permette una maggiore eccitazione della miscela reattiva nella quale si sviluppa il fenomeno della deposizione del film; i gas reattivi infatti (azoto, ossigeno) avendo un basso numero atomico (7 e 8 rispettivamente), ed essendo quindi leggeri, necessitano di un gas pesante come l'argon (numero atomico pari a 18), che aumentandone la massa complessiva aiuta il processo di sputtering.

4. Caratterizzazione dei film sottili

4.1 Introduzione

La costante crescita nell'utilizzo di film sottili a livello industriale ha portato la necessità di comprenderne le caratteristiche intrinseche e le proprietà del film stesso, ossia alla sua **caratterizzazione**. Per ottenere ciò si è sviluppata un'opportuna strumentazione analitica, che permette di determinare in particolare:

- spessore del film
- morfologia e struttura granulare
- durezza
- composizione
- rugosità
- adesione film-substrato

Molte tecniche di caratterizzazione consistono nel proiettare fasci di fotoni, ioni o elettroni sulla superficie del film, con conseguente eccitazione della superficie stessa ed emissione di fotoni, ioni o elettroni secondari, i quali forniranno informazioni sulla struttura chimico strutturale del film sotto esame.

La strumentazione utilizzata per l'analisi dei film sottili è dotata di due proprietà fondamentali:

- analisi chimico-strutturale
- risoluzione

Per quanto riguarda l'analisi chimico-strutturale, lo strumento che consente di ottenere dei risultati a riguardo è il **profilometro**.

Lo strumento che permette di ottenere ottimi risultati, sia in termini di risoluzione che di analisi chimico-strutturale, è il **diffratometro a raggi X (XRD)**.

Il profilometro e il diffratometro a raggi X verranno ampiamente discussi nei prossimi paragrafi; tuttavia per affrontare in modo più chiaro tali argomenti è doveroso richiamare prima alcuni concetti inerenti alla crescita del film sottile e ai difetti dei solidi cristallini.

4.2 Crescita del film sottile

La crescita del film sottile, realizzata con la tecnica dello sputtering, è dovuta alla sovrapposizione di adatomii sulla superficie del substrato. I fattori che influenzano la crescita e le proprietà del film sono:

- condizione della superficie del substrato \Rightarrow morfologia, imperfezioni, composizione chimica
- caratteristiche del processo di deposizione \Rightarrow contaminazioni gassose, angolo di incidenza degli adatomii, tasso di deposizione, distribuzione del flusso adatomico, temperatura del substrato
- reazioni e processi post-deposizione \Rightarrow deformazioni, reazioni della superficie del film con l'ambiente, cicli termici e meccanici, corrosione

Anche la preparazione della superficie per il deposito ha effetto sulle caratteristiche del deposito che si creerà su di essa; infatti l'obiettivo è quello di creare una superficie più omogenea possibile.

I film depositati atomicamente generalmente presentano una morfologia consistente in tronchi allineati, denominata **morfologia a crescita colonnare**, e si può trovare sia nei materiali cristallini che nei solidi amorfi, essendo funzione della geometria della superficie, dell'angolo di incidenza del flusso adatomico e della mobilità superficiale degli adatomii. È importante mettere in rilievo che le colonne non sono

grani cristallini. Lo sviluppo della struttura colonnare prende forma dopo una **zona di transizione**, il cui spessore dipende dalla superficie del substrato: generalmente si può stimare uno spessore pari a circa 100 nm.

4.3 Difetti nei cristalli

In un **cristallo ideale** tutti gli atomi occuperebbero le giuste posizioni nel reticolo; un tale cristallo potrebbe esistere solo in condizioni di zero assoluto, mentre al di sopra di tale temperatura tutti i cristalli presentano delle imperfezioni.

Un **solido cristallino reale** presenta quindi dei difetti, che possono avere effetti notevoli su proprietà meccaniche, elettriche, ottiche e chimiche del solido stesso. Ciò è dovuto alla tendenza di tutti i sistemi di aumentare spontaneamente la propria entropia: la creazione di un difetto, infatti, origina un sistema ad entropia più elevata.

In condizioni di equilibrio il numero di difetti sarà tale da minimizzare l'energia libera del cristallo, e ciò quindi significa che l'aumento del numero dei difetti verrà limitato dall'energia necessaria alla loro formazione.

In base alla dimensione e alla posizione del difetto, si possono distinguere le seguenti imperfezioni:

- difetti puntuali
- difetti di linea
- difetti di superficie

4.3.1 Difetti puntuali

I difetti puntiformi si presentano come irregolarità del reticolo localizzate in un punto. Con riferimento alla figura 4.1 si possono distinguere i seguenti difetti puntuali:

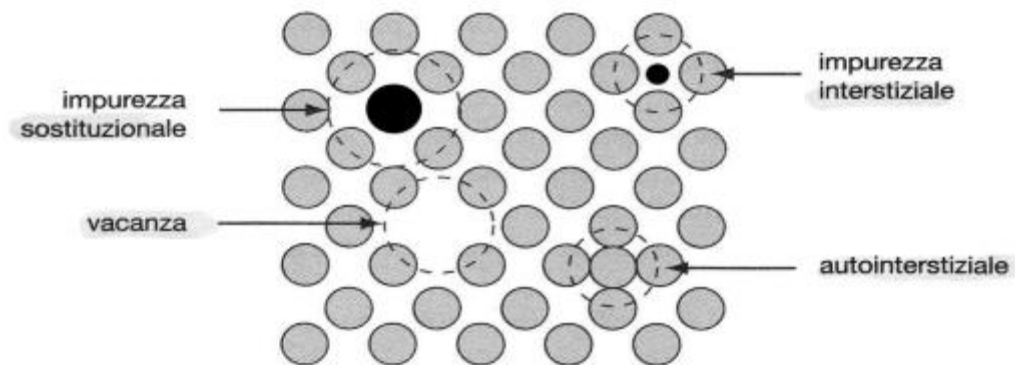


Figura 4.1: Difetti puntuali [18]

- **vacanza** o **lacuna** \Rightarrow assenza di un atomo da un sito che dovrebbe essere occupato
- **atomo autointerstiziale** \Rightarrow un atomo occupa un sito che normalmente non dovrebbe essere occupato
- **impurezza interstiziale** \Rightarrow un atomo estraneo viene a collocarsi in uno spazio che normalmente non dovrebbe essere occupato nemmeno dagli atomi della matrice
- **impurezza sostituzionale** \Rightarrow un atomo estraneo si sostituisce ad un atomo del reticolo

4.3.2 Difetti di linea

I difetti di linea, o dislocazioni, nascono quando si hanno delle file di atomi che non presentano una corretta disposizione dei piani reticolari. Si vengono a generare delle sollecitazioni meccaniche, le

quali, se viene superato il limite elastico di deformazione, portano allo slittamento reciproco tra due piani cristallini (piano di scorrimento); il risultato finale è una deformazione plastica dove una fila di atomi non è più legata alle altre.

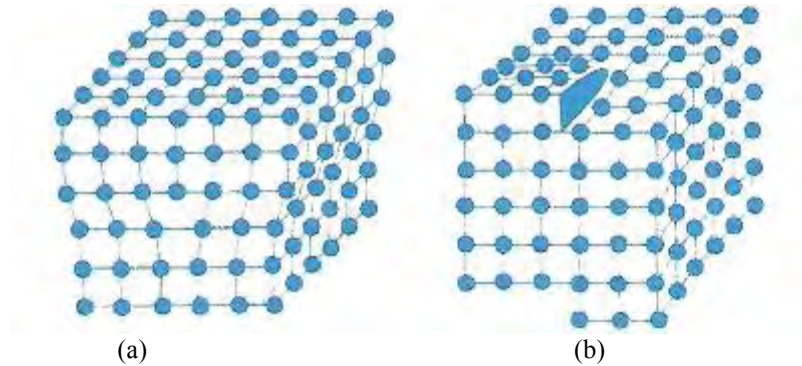


Figura 4.2: Difetti di linea: difetto di cuneo (a) e difetto a vite (b) [18]

4.3.3 Difetti di superficie

I difetti di superficie nascono per il fatto che la struttura cristallina dei materiali è composta da uno o più cristalli, che vengono detti **grani**; poichè le orientazioni di accrescimento dei singoli grani sono differenti, si individuano delle superfici di separazione tra i grani stessi, dette **giunti di grano**, che costituiscono i più importanti e diffusi difetti di superficie; essi determinano tensioni ed instabilità nell'impacchettamento atomico. Le linee di intersezione tra un piano e i giunti sono detti **bordi di grano**.

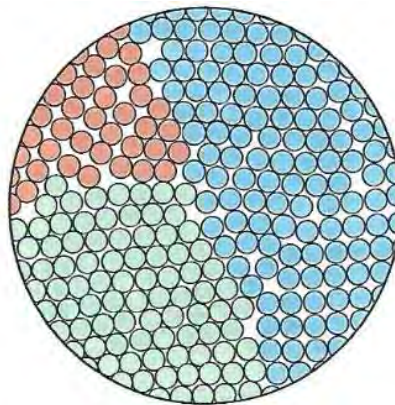


Figura 4.3: Zone di disordine tra cristalliti diversi [18]

I due principali tipi di bordi di grano sono rappresentati dai **difetti da flessione** e **da torsione** (figura 4.4)

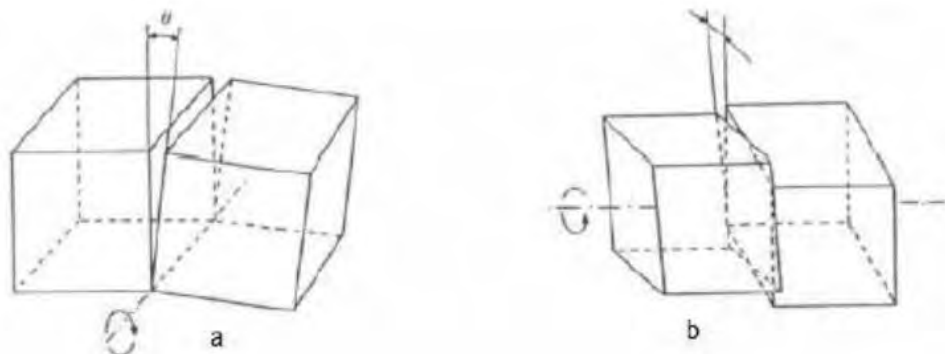


Figura 4.4: Difetti da flessione (a) e da torsione (b) [7]

4.4 Profilometro

Il profilometro è uno strumento di misura che permette di misurare lo **spessore** di un film sottile e la **rugosità** di una superficie.

Esistono principalmente due tipi di profilometri:

- **Profilometro meccanico**
- **Profilometro ottico**

Il **profilometro** di tipo **meccanico** basa il proprio sistema di misura su una forza verticale, costante, di circa qualche milligrammo, esercitata da una piccolissima punta, detta **stilo**, che viene messa in contatto con la superficie del campione da analizzare. Il campione, posizionato su una piattaforma mobile, viene fatto muovere in modo che lo stilo stia fermo, e veda sotto di se la superficie da analizzare, per poter raccoglierne i dati. Un esempio di profilometro meccanico è rappresentato in figura 4.5.

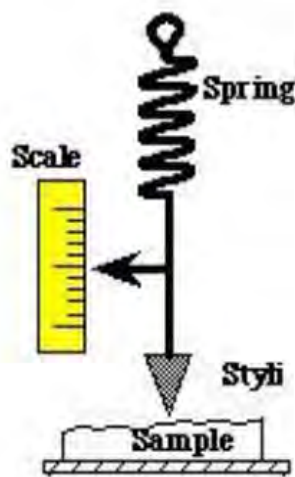


Figura 4.5: Profilometro meccanico [5]

Il principio di funzionamento del profilometro è il seguente. Durante la scansione, la posizione in altezza dello stilo genera un segnale analogico, proporzionale allo spostamento reciproco di due elettromagneti contrapposti, che viene rilevato da dei sensori elettromagnetici e convertito in segnale digitale; questo viene poi trasmesso a computer dove si ottiene la visualizzazione grafica dei dati; in particolare il segnale digitale viene messo in funzione della distanza percorsa sul campione.

Lo stilo di un profilometro, come mostrato in figura 4.6, ha una forma conica, con angolo di conicità compreso tra 45° e 60° ; è inoltre caratterizzato da un raggio di curvatura variabile tra $0.2\ \mu\text{m}$ e $25\ \mu\text{m}$.

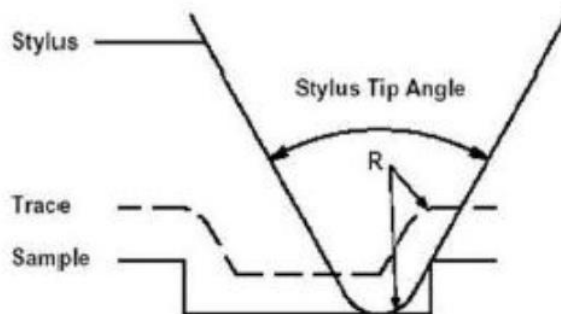


Figura 4.6: Angolo di conicità e raggio di curvatura dello stilo [7]

Nonostante il profilometro meccanico sia il più utilizzato, ha il problema che il contatto dello stilo in diamante con il campione da esaminare può portare ad un danneggiamento del film, a causa della forza esercitata dallo stilo sul campione (il diamante è il materiale più duro esistente in natura).

Questo problema può essere risolto ricorrendo al **profilometro ottico**: esso infatti non richiede un contatto tra stilo e campione, ma sfrutta un fascio di luce al posto dello stilo. Tale fascio luminoso 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 del film è sufficiente eseguire il passaggio sotto il fascio di luce della zona di transizione da substrato a deposito, in modo da avere sia il valore del substrato che quello del substrato + deposito, che andranno poi sottratti per ottenere la misura di spessore.

Grazie alla misura effettuata, oltre allo spessore del deposito si possono ricavare altri due parametri:

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

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

La rugosità media 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 per cui il parametro R_a non sia sufficiente a descrivere andamenti irregolari. Per questo motivo si tiene conto anche della rugosità media quadratica, che risulta più sensibile ai cambiamenti del profilo rilevato.

4.4.1 Problematiche relative alla misura con profilometro

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

- Se le superfici analizzate presentano rugosità troppo elevata, non è facile risalire all'esatto spessore di film, in quanto per ricavarlo è necessario fare una differenza tra i valori medi dell'altezza della scansione nelle zone costituite dal deposito e dal substrato
- Se il substrato sul quale si è formato il campione presenta una superficie molto corrugata, quest'ultima può alterare la superficie del deposito e falsarne quindi la misura di spessore
- Il profilometro, essendo uno strumento estremamente sensibile, risente delle vibrazioni presenti nell'ambiente in cui è situato, motivo per cui sono necessarie condizioni estremamente rigide per poter effettuare la misura (ed esempio non toccare il tavolo dove è appoggiato il profilometro, evitare misure nel caso di cantieri attivi nel raggio di 500 metri)
- Spesso accade che la misura del profilo sia affetta da errore sistematico di pendenza, tale per cui è necessario procedere con un **leveling** del profilo ottenuto, ossia portare allo stesso livello zone del grafico che dovrebbero essere orizzontali. Lo scopo del leveling è individuare in modo più corretto il passaggio tra deposito e substrato, ma si tratta pur sempre di una manipolazione, quindi è necessario non esagerare, altrimenti il profilo risultante potrebbe risultare molto diverso da quello originale. In figura 4.7 è schematizzato un sistema substrato-film e sono mostrate le tre possibili zone su cui effettuare il leveling: si agisce sulla zona A quando è noto che la zona di substrato non interessata dal deposito abbia un andamento pianeggiante; il leveling può anche essere effettuato sul deposito (zona B), ma solo nel caso si sia certi che nell'area soggetta al leveling vi sia stata una deposizione uniforme di film. Infine si può agire sul profilo intero (zona C) se esso non ha subito deformazioni durante la realizzazione del deposito.

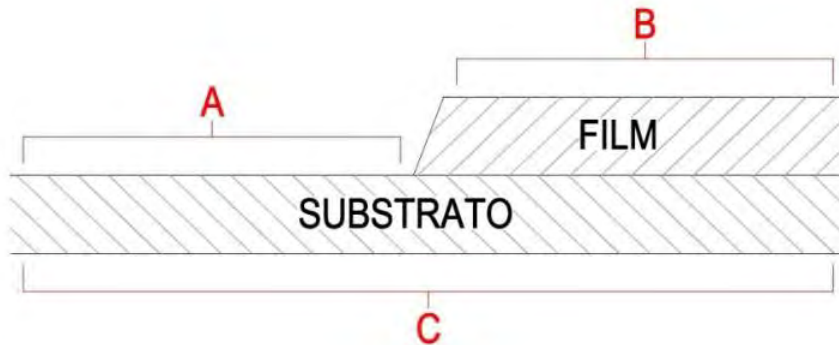


Figura 4.7: Zone per il leveling [5]

Si ricorre dunque al leveling quando nel grafico della scansione non si riesce ad individuare un piano di riferimento rispetto al quale si sviluppa il film sottile; l'operazione di leveling può essere eseguita secondo diverse modalità messe a disposizione dal software del profilometro.

4.5 Diffratometro a raggi X (XRD)

Per l'analisi chimico-strutturale dei materiali cristallini, si ricorre ad una tecnica non distruttiva, che sfrutta i raggi X, chiamata **Diffrazione a raggi X (X-ray Diffraction)**; questa metodologia consiste nell'interazione tra la radiazione prodotta e gli atomi costituenti il reticolo cristallino dell'oggetto desiderato. I raggi X sono onde (o radiazioni) elettromagnetiche, con lunghezza d'onda compresa tra $3 \cdot 10^{16} \div 3 \cdot 10^{19}$ [Hz], a cui corrisponde una lunghezza d'onda pari a

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

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

La diffrazione è un fenomeno di interferenza che si verifica quando un'onda incontra nel suo percorso un ostacolo o un'apertura. Si considera un fascio monocromatico che interagisce con un materiale. Gli effetti dell'interazione sono tanto più accentuati quanto più le dimensioni dell'apertura o dell'ostacolo sono vicine alle lunghezze d'onda delle onde incidenti; poichè le dimensioni delle celle unitarie sono generalmente dell'ordine di alcuni **Angstrom** ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$), si rendono necessarie onde incidenti con lunghezza d'onda adeguata; in particolare i raggi X hanno lunghezze d'onda pari a $0.1 \div 10 \text{ nm}$, confrontabili perciò con le costanti reticolari.

Complessivamente il processo di assorbimento e riflessione di onde elettromagnetiche è detto **scattering**; quando un fascio di raggi X di lunghezza d'onda λ incide su di un reticolo cristallino, gli elettroni che circondano ogni nucleo si comportano come dipoli oscillanti, emettendo radiazione elettromagnetica di lunghezza d'onda λ in tutte le direzioni: abbiamo il fenomeno dello scattering elastico; se invece vi è una differenza di energia tra onda incidente e onda riflessa, ossia una perdita di energia, si ha uno scattering anelastico.

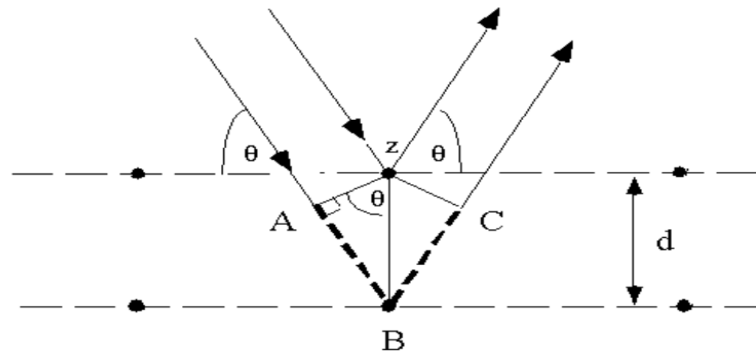


Figura 4.8: Diffrazione dei raggi X [7]

Nel caso semplice di un cristallo con un atomo per cella unitaria, si considerino due atomi (A e B) posti alla distanza r , e un fascio di raggi X. Si ipotizzano due onde che viaggiano insieme: si può avere interferenza costruttiva (intensità risultante maggiore delle singole intensità) o distruttiva (intensità risultante minore delle singole intensità).

Dalla figura 4.8 si può notare come i raggi incidenti siano sempre in fase tra loro, fino a quando il raggio superiore incontra l'atomo zeta sul primo piano; si ha quindi un'interazione. Il raggio inferiore continua il suo percorso lungo la stessa direzione di incidenza fino a quando non incontra l'atomo B sul secondo piano, e si ha una interazione. Si prenda l'angolo di incidenza θ dei raggi X sui piani paralleli uguale all'angolo tra la direzione di osservazione (direzione dei raggi diffratti) e i piani paralleli stessi.

Per avere interferenza costruttiva tra i raggi diffratti deve verificarsi che la distanza compiuta in più dal raggio inferiore, pari ad $AB + BC$, sia un multiplo intero n della lunghezza d'onda dei due raggi:

$$AB + BC = n\lambda \quad (4.5.1)$$

Per $n=0$, $AB + BC = 0$ identifica il piano perpendicolare alla direzione dei due piani, passante per un atomo; ad esempio chiamiamo P_1 il piano passante per l'atomo B, e avente direzione orizzontale. Tutti gli atomi che sono sul piano P_1 danno un'interferenza costruttiva, per ogni valore dell'angolo di incidenza θ .

Per $n \neq 0$, abbiamo di nuovo la formula 4.5.1, che identifica tutti i piani paralleli a P_1 ; per esempio, con $n = \pm 1$ identifichiamo i piani più vicini a P_1 , per $n = \pm 2$ i successivi, e così via all'aumentare di n . Sempre nella condizione che l'angolo di incidenza θ dei raggi X sui piani paralleli sia uguale all'angolo tra la direzione di osservazione (direzione dei raggi diffratti) e i piani paralleli stessi, si ha ora che l'interferenza è costruttiva solo per alcuni valori dell'angolo θ . Sempre dalla figura 4.8 si può notare che i due segmenti AB e BC sono i cateti maggiori dei triangoli rettangoli congruenti \widehat{ABz} e \widehat{CBz} , quindi si può scrivere:

$$AB = BC = d \sin \theta$$

d è la distanza tra i due piani reticolari adiacenti, detta **distanza interplanare**, e anche l'ipotenusa dei due triangoli rettangoli appena citati; θ è l'angolo di incidenza tra i raggi e i piani reticolari del cristallo.

Si ricava quindi la **legge di Bragg** (figura 4.9):

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

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

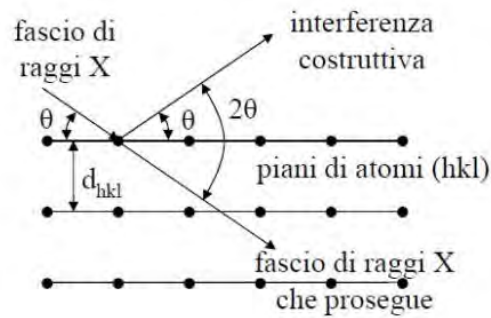


Figura 4.9: Legge di Bragg [10]

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; ogni piano cristallografico presente nella struttura interna del materiale dà luogo infatti alla diffrazione solo per un determinato angolo di incidenza. Quando le interferenze sono costruttive, le corrispondenti posizioni (angoli) presentano picchi d'intensità massima.

Dall'analisi dello spettro di diffrazione è possibile determinare la struttura cristallina.

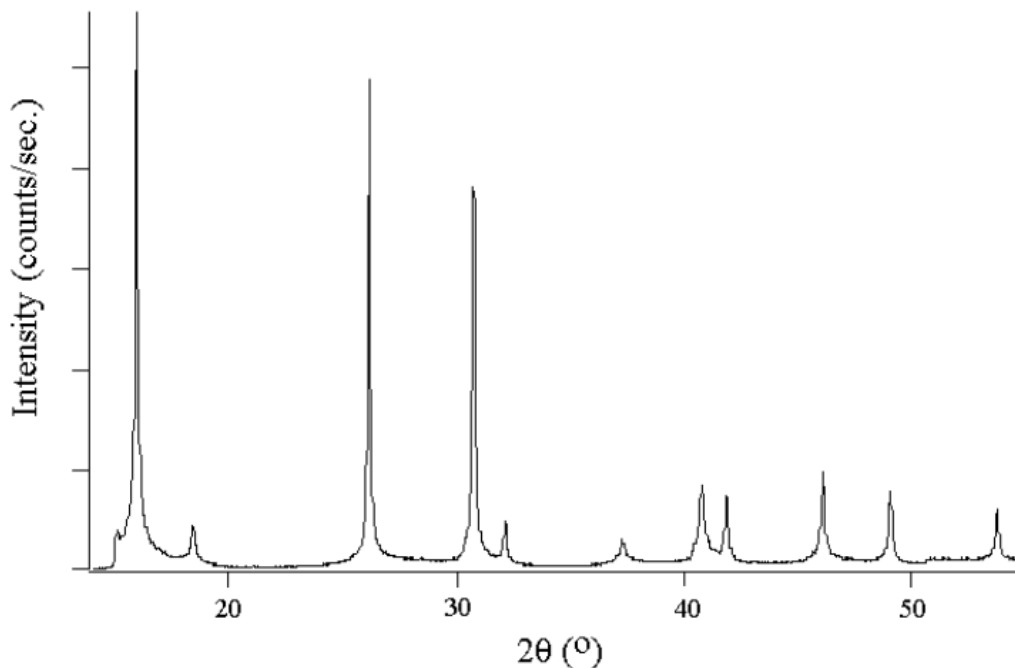


Figura 4.10: Esempio di uno spettro di diffrazione di un materiale cristallino [7]

Si può quindi procedere al confronto dello spettro ricavato con quello del materiale di riferimento, la cui struttura è nota.

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

Se un picco risulta in corrispondenza di un angolo minore rispetto a quello rappresentato nello spettro 'teorico', si ha che, per la legge di Bragg, dove il prodotto ' $n \cdot \lambda$ ' è una costante, al diminuire dell'angolo θ deve aumentare la distanza interplanare d ; di conseguenza quel gruppo di piani è soggetto ad uno stress di **trazione**. Al contrario, un angolo di diffrazione maggiore per una famiglia di piani sta ad indicare uno stress di **compressione**.

Dall'analisi dello spettro di diffrazione è inoltre possibile ricavare la **dimensione dei cristalliti**, costituenti la struttura interna del materiale, mediante la **formula di Scherrer**:

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

dove:

- K è la costante (adimensionale) di Scherrer, che generalmente vale 0.9
- FWHM è la larghezza del picco in radianti a metà dell'altezza (Full Width at Half Maximum)
- B è l'errore strumentale, espresso in radianti
- λ è la lunghezza dell'onda incidente
- θ è l'angolo dell'incidenza

Lo strumento utilizzato per l'analisi a raggi X sia di polveri (pigmenti, terre) sia di materiali coerenti (cristalli, metalli) è il **diffratometro a raggi X**.

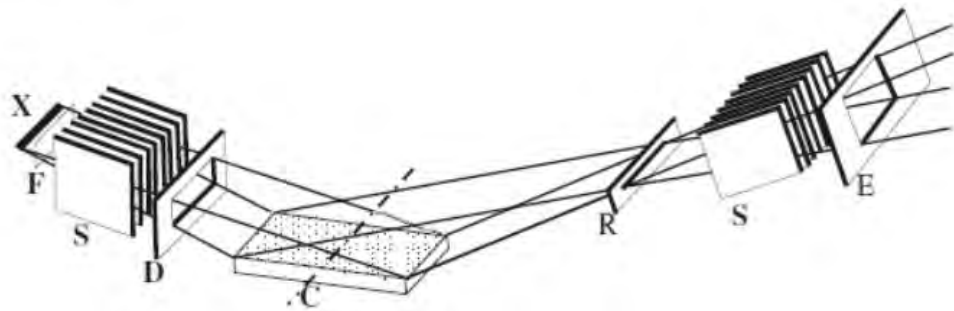


Figura 4.11: Schema di un diffrattometro a raggi X [7]

La sorgente X, dove viene prodotta la radiazione incidente, genera un fascio di elettroni, ottenuto da un filamento percorso da corrente elettrica (alcune decine di milliampere) e poi accelerato grazie all'applicazione di una certa tensione dell'ordine delle decine di kilovolt. Questo dispositivo per la produzione di raggi X viene chiamato **tubo di Coolidge**. Il fascio di raggi X, dopo essere stato accelerato e prima di giungere al campione C, viene fatto passare attraverso un filtro F, viene poi modulato dalle fenditure di Soller S e, prima di raggiungere il campione, passa attraverso la fenditura di divergenza D, che serve a rendere monocromatica (ossia di una sola frequenza) la radiazione emessa. In questo modo si evita la diffusione del fascio stesso, in modo tale che esso sia più intenso quando raggiunge il campione da analizzare. I raggi diffratti vengono raccolti da un **rivelatore** (una lastra fotografica) posta dopo la fenditura di localizzazione R, le fenditure di Soller S (che modulano di nuovo il fascio) e la fenditura E che elimina la componente diffusa dei raggi X.

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 suddivide in due sottocategorie:

- **Bragg – Brentano θ - θ** : il campione da analizzare rimane sempre immobile, mentre la sorgente ed il rivelatore ruotano di un certo angolo rispetto ad esso, con la stessa velocità
- **Bragg – Brentano θ - 2θ** : la sorgente resta ferma, mentre il campione ruota, variando l'angolo di incidenza dei raggi; per far sì che l'angolo tra il rivelatore ed il campione sia sempre pari a θ , è necessario che il rivelatore formi un angolo pari a 2θ con il raggio incidente, ossia si muova ad una velocità doppia rispetto a quella del campione.

5. Energy harvesting da vibrazioni

5.1 Introduzione

Con il termine **energy harvesting**, o **recupero energetico**, si indicano tutte quelle tecniche utilizzate dai dispositivi elettrici ed elettronici atte a ricavare l'energia necessaria direttamente dall'ambiente in cui si trovano ad operare. Tipicamente questi 'raccoltori di energia' forniscono una potenza molto piccola, ma l'energia prelevata è quella liberamente disponibile come energia di fondo nell'ambiente in cui si trova l'apparecchio. In questo modo sarebbe possibile garantire periodi di funzionamento dei dispositivi di anni, contro i mesi attualmente garantiti dalle batterie migliori; il problema del funzionamento del dispositivo sarebbe perciò legato solamente alla sua 'sopravvivenza fisica', dovendo resistere per lunghi periodi senza manutenzione, e non all'energia da fornirgli. Le sorgenti di energia alternative, o rinnovabili, possono essere ottenute in modi differenti, come dalla luce del sole (energia solare), dal gradiente di temperatura (energia termica), da energia chimica e cinetica, liberamente disperse nell'ambiente. L'energia cinetica, in particolare, può essere in forma di strutture vibranti ed è presente in molte situazioni come apparecchiature industriali, apparecchiature domestiche (frigoriferi, lavatrici), strutture in movimento (automobili, moto, treni, aeroplani).

Un possibile approccio è pertanto la conversione di energia meccanica dalle vibrazioni ambientali in energia elettrica. Questi convertitori elettromeccanici, che saranno analizzati nel prossimo paragrafo, vengono anche chiamati **raccoltori di energia cinetica**. Oltre che come fonte primaria di energia, l'energy harvester può essere utilizzato come una fonte di energia da affiancare a una fonte di energia primaria, ad esempio per evitare le interruzioni di potenza in caso di black-out, o per migliorare l'efficienza del sistema nel suo complesso. Al giorno d'oggi un energy harvester con volume di circa 1 cm^3 riesce a produrre una potenza dell'ordine di centinaia di μW , una potenza piccola ma continua, ottenuta dalle vibrazioni ambientali.

Come si è potuto intuire, la ricerca legato allo sviluppo degli energy harvester ha visto un grande sviluppo negli ultimi anni e richiede una notevole conoscenza di fenomeni legati a varie discipline, tipo meccanica, fisica, chimica, elettronica, e la loro interazione stimola l'interesse di molti ricercatori nel mondo a collaborare e confrontarsi su questi argomenti. In particolare si sta già parlando di NEMS, ossia Nano Electro-Mechanical Systems, per descrivere dispositivi che integrano funzionalità elettriche e meccaniche nell'ambito della nanoscala. I NEMS segnano la successiva fase logica di miniaturizzazione dei MEMS, i cosiddetti sistemi micro-elettromeccanici.

Al giorno d'oggi l'interesse industriale e scientifico si è spostato su quelli che vengono definiti **generatori piezoelettrici risonanti**, nella configurazione di **trave a sbalzo** o **cantilever**: nel secondo paragrafo verrà discussa in dettaglio proprio questa configurazione, essendo la più promettente nell'ambito dell'energy harvesting da vibrazioni.

5.2 Raccoltori di energia cinetica

5.2.1 Convertitori elettromeccanici

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

- Elettromagnetici
- Elettrostatici
- Piezoelettrici

Questi tre tipi di convertitori elettromeccanici vengono anche detti raccoglitori di energia cinetica. Si presentano alcune nozioni sui **convertitori elettromagnetici**: si consideri una semplice configurazione, che consiste di un magnete ed una bobina. Il magnete in movimento è collegato alla massa m (oppure è la massa m stessa, come mostrato in figura 5.1), e la bobina è attaccata

all'alloggiamento (o base vibrante) del generatore. Quando il sistema è in operazione, la massa e l'alloggiamento del generatore si muovono sfasati l'uno dall'altro, motivo per cui è necessario adottare due sistemi di riferimento diversi, ovvero $x(t)$ per la massa, $y(t)$ per la base vibrante.

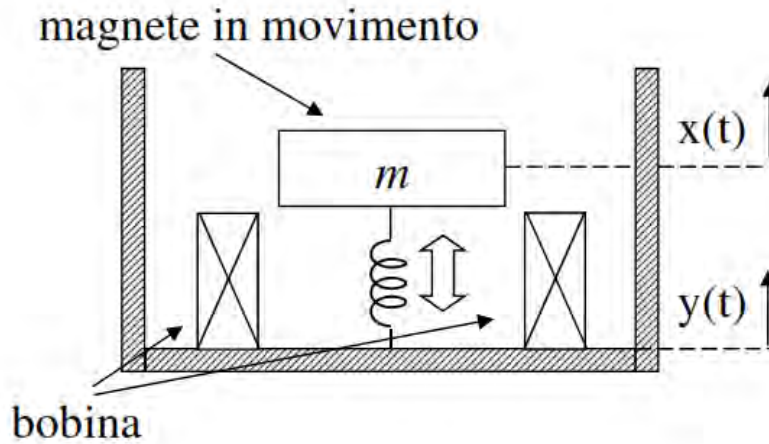


Figura 5.1: Rappresentazione modello convertitore elettromagnetico [10]

Il movimento relativo tra magnete e bobina dà un flusso concatenato variabile con la bobina; pertanto si ottiene (legge di Faraday):

$$e = - \frac{d\Phi(z(t))}{dt} = - \frac{d\Phi}{dz} \frac{dz}{dt} \quad [\text{V}]$$

Consideriamo ora alcuni concetti riguardanti i **convertitori elettrostatici**; si prenda un condensatore: una delle sue due armature è collegata alla massa m (oppure è la massa m stessa, come in figura 5.2), l'altra armatura invece è attaccata all'alloggiamento del generatore. Il movimento relativo tra i due elettrodi dà una capacità variabile: se la carica Q del condensatore è costante, quando la capacità diminuisce, aumenta la tensione applicata alle armature (essendo la capacità C per definizione il rapporto tra la carica Q e la tensione V); pertanto, essendo l'energia elettrostatica data da:

$$W = \frac{1}{2} \cdot Q \cdot V \quad [\text{J}]$$

aumenterà anche l'energia elettrostatica W . Questo aumento di energia è dovuto alla conversione di energia meccanica in energia elettrica.

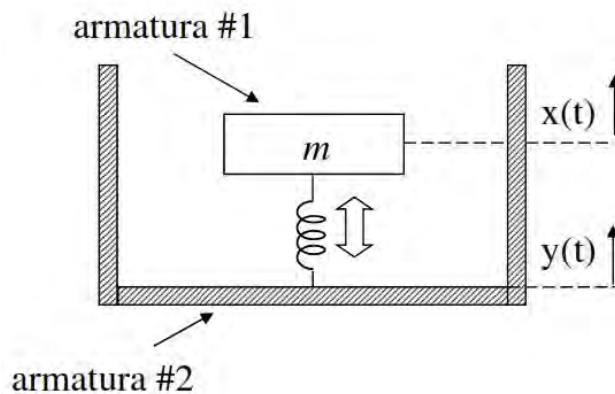


Figura 5.2: Rappresentazione modello convertitore elettrostatico [10]

L'energia elettrostatica si può anche scrivere nella forma ($V = \frac{Q}{C}$):

$$W = \frac{1}{2} \cdot Q \cdot V = \frac{1}{2} \cdot \frac{Q^2}{C} \text{ [J]}$$

La carica Q sul condensatore, quando la capacità è al valore minimo C_{\min} , dà un'energia pari a:

$$W_1 = \frac{1}{2} \cdot \frac{Q^2}{C_{\min}} \text{ [J]}$$

Se invece si lavora al valore massimo di C , ossia C_{\max} , abbiamo:

$$W_2 = \frac{1}{2} \cdot \frac{Q^2}{C_{\max}} \text{ [J]}$$

Con una differenza pari a

$$\Delta W = W_1 - W_2 = \frac{1}{2} \cdot Q^2 \cdot \left(\frac{1}{C_{\min}} - \frac{1}{C_{\max}} \right)$$

Il principio di funzionamento è il seguente: tramite l'elettronica di controllo, si trasferisce l'energia all'esterno quando la capacità è al valore minimo, ossia l'energia W_1 , e si trasferisce invece l'energia verso il condensatore variabile quando la capacità è al valore massimo, ossia l'energia W_2 .

Si analizzino ora alcuni concetti importanti inerenti ai **convertitori piezoelettrici**. Considerando un materiale piezoelettrico di forma parallelepipedica, si indichino gli assi cartesiani x , y e z rispettivamente con 1, 2 e 3. Due possibili metodi di conversione dell'energia sono i seguenti: sforzo e tensione lungo la direzione 3 (effetto 33) oppure sforzo nella direzione 1 e tensione lungo la direzione 3 (effetto 31).

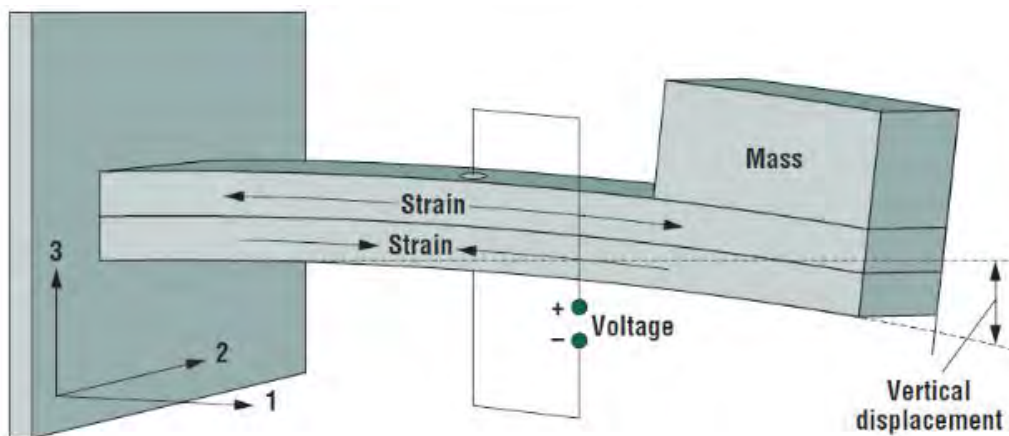


Figura 5.3: Esempio di cantilever piezoelettrico [8]

Nella figura 5.3 è rappresentato un esempio di cantilever piezoelettrico con metodo di conversione dell'energia 31; si ha una configurazione a sbalzo, con un elemento flettente a due strati (trasduttore bimorfo), con due materiali piezoelettrici posti nella metà superiore e inferiore; è infine inserita una massa sull'estremità libera. Il vantaggio di questo tipo di configurazione è una grande flessibilità, che permette al materiale piezoelettrico posto nella metà superiore della trave di essere in trazione, mentre il materiale piezoelettrico posto nella metà inferiore in compressione; ciò consente di raggiungere elevati valori di deformazione pura, e inoltre basse frequenze naturali, ridotte ulteriormente dalla massa posta all'estremità libera. La carica è generata dal coefficiente piezoelettrico d_{31} . Come si vedrà nel paragrafo 5.2.2, la potenza prodotta dal dispositivo risulterà funzione, tra gli altri, dell'ampiezza della vibrazione di ingresso e della frequenza sia da tale vibrazione sia di quella del dispositivo stesso. La potenza massima prodotta dal dispositivo si ha quando quest'ultimo vibra in risonanza, ossia quando la frequenza di ingresso coincide con la frequenza propria del dispositivo.

5.2.2 Modello per i meccanismi di conversione elettromeccanica

I convertitori elettromeccanici analizzati nel sottoparagrafo precedente, hanno come punto di partenza un modello comune, chiamato **sistema massa-molla-smorzatore**. Questo sistema è caratterizzato da vibrazioni forzate di tipo armonico, applicate alla base su cui l'oggetto (o massa vibrante) è fissato. Si analizzerà, come è solito fare nelle forzanti armoniche, la sola risposta a regime, tralasciando la risposta in transitorio dove si sovrappongono le vibrazioni libere alla forzante esterna.

Il sistema massa-molla-smorzatore è mostrato in figura 5.4: è presente l'alloggiamento (o base) del generatore, considerato la sorgente di vibrazioni del sistema, essendo sottoposto alle sollecitazioni dall'esterno. Tramite una molla, l'alloggiamento è collegato ad una massa m ; tra la massa e l'alloggiamento è infine presente uno smorzatore, legato a due tipi di smorzamento: meccanico (dovuto a forze non volute, come la resistenza dell'aria) ed elettrico (dovuto alla conversione di energia meccanica in energia elettrica)

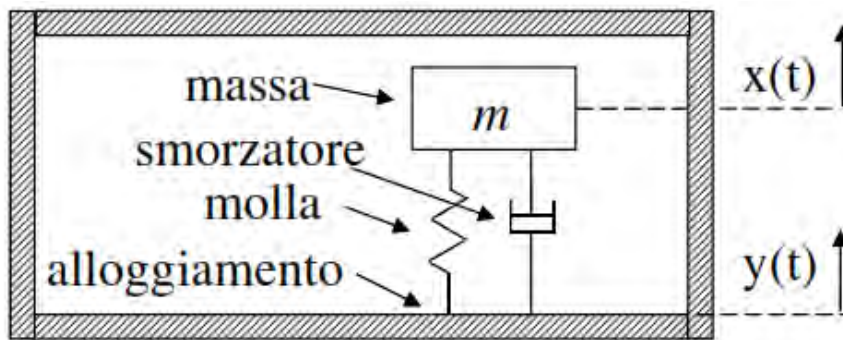


Figura 5.4: Sistema massa-molla-smorzatore [10]

Si assuma che la base eccitata non sia influenzata dal sistema massa-molla-smorzatore (equivalente a dire che la massa dell'alloggiamento è molto maggiore della massa m); poichè massa e base non sono vincolati rigidamente, si utilizzano due funzioni diverse per analizzare i loro movimenti:

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

Il moto relativo tra massa e alloggiamento sarà perciò espresso da:

$$z(t) = x(t) - y(t) \quad (5.2.1)$$

Sulla massa agiscono la forza d'inerzia, la forza di smorzamento e la forza elastica: la forza di smorzamento ed elastica dipendono rispettivamente dalla velocità relativa e dallo spostamento relativo tra massa e base. L'equazione del moto risulta:

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

dalla formula 5.2.1 si ottiene:

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

dove F è la forza trainante, prodotto tra la massa m e l'accelerazione della sorgente di vibrazioni; utilizzando F di tipo armonico ossia

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

la risposta del sistema sarà:

$$z(t) = \sqrt{2} Z \sin(\omega t + \varphi) \quad (5.2.2)$$

In notazione fasoriale, ponendo

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

si ottiene:

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

ossia

$$\bar{Z} = \frac{\omega^2}{(-\omega^2 + \frac{j\omega c}{m} + \frac{k}{m})} \bar{Y} = \frac{\omega^2}{\sqrt{(\frac{k}{m} - \omega^2)^2 + (\frac{\omega c}{m})^2}} \bar{Y} e^{j\varphi} \quad (5.2.3)$$

con

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

Dalla 5.2.3, ponendo $\bar{Z} = Z e^{j\varphi}$, risulta:

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

Ponendo ora:

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

Si ottiene:

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

Y è lo spostamento della base, l'input del sistema sotto analisi; Z è l'ampiezza del moto relativo, ovvero l'uscita della risposta a regime; ω_n è la frequenza naturale del sistema, mentre ζ è il coefficiente di smorzamento del trasduttore, che tiene conto di tutte le forze di smorzamento del sistema.

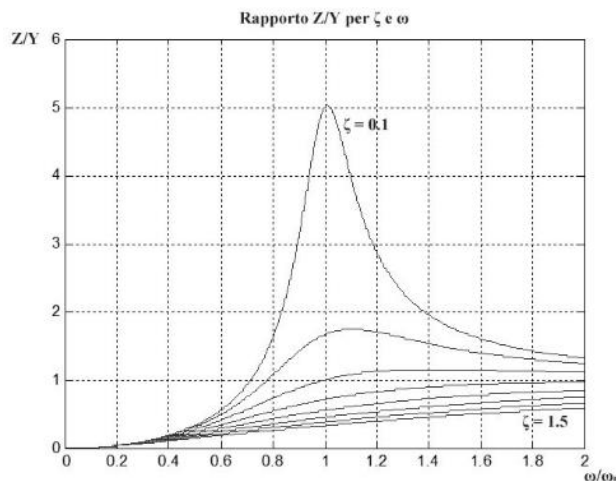


Figura 5.5: Rapporto tra l'ampiezza del moto relativo e l'ampiezza dello spostamento della base, in funzione del coefficiente di smorzamento del trasduttore e del rapporto $\frac{\omega}{\omega_n}$ [8]

Si riporta in figura 5.5 il rapporto tra l'ampiezza del moto relativo e l'ampiezza dello spostamento della base, in funzione del coefficiente di smorzamento e del rapporto $\frac{\omega}{\omega_n}$.

Si può notare che per bassi valori di ζ , l'ampiezza del moto relativo presenta un picco in prossimità della pulsazione naturale, mentre, per valori di ζ maggiori, l'andamento cresce all'aumentare del rapporto $\frac{\omega}{\omega_n}$. Si nota inoltre che il rapporto Z/Y tende a 1 per frequenze alte, a prescindere dal valore dello smorzamento.

5.2.3: Potenza di un convertitore elettromeccanico

La potenza estraibile da un raccoglitore di energia cinetica si calcola moltiplicando la forza responsabile della conversione di energia da meccanica in elettrica, ovvero la forza di smorzamento, con la velocità relativa; in particolare lo smorzamento, oltre ad essere dovuto alla conversione energetica, che verrà identificata dal coefficiente c_e , tiene conto anche delle perdite per attriti meccanici, definite dal coefficiente c_m .

Come visto precedentemente, la forza di smorzamento vale:

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

Mentre la velocità relativa è pari a:

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

La potenza estraibile da un convertitore elettromeccanico vale quindi:

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

dalla formula 5.2.2, la velocità vale:

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

e quindi la potenza in regime sinusoidale vale:

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

e sostituendo il valore efficace $|Z|$ di $z(t)$ e usando $c=2\zeta m \omega_n$, si ottiene:

$$P = \frac{2\zeta m \left(\frac{\omega}{\omega_n}\right)^3 \omega^3}{\left(1 - \left(\frac{\omega}{\omega_n}\right)^2\right)^2 + \left(2\zeta \frac{\omega}{\omega_n}\right)^2} Y^2 = \frac{\zeta m \left(\frac{\omega}{\omega_n}\right)^3 \omega^3}{\left(1 - \left(\frac{\omega}{\omega_n}\right)^2\right)^2 + \left(2\zeta \frac{\omega}{\omega_n}\right)^2} Y_M^2 \quad (5.2.4)$$

con $Y_M = Y\sqrt{2}$. Nel caso di $\omega = \omega_n$, la potenza vale:

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

Se ora si considera non tutta la potenza legata allo smorzamento, ma solo la quota di potenza legata alla conversione di energia meccanica in energia elettrica, si ha la potenza convertita in elettrica P_c :

$$P_e = \frac{c_e}{c} P = \frac{\zeta_e}{\zeta} P = \frac{\zeta_e m \left(\frac{\omega}{\omega_n}\right)^3 \omega^3}{\left(1 - \left(\frac{\omega}{\omega_n}\right)^2\right)^2 + (2\zeta_{\omega_n})^2} Y_M^2$$

Dove $c = c_e + c_m$, $c_e = 2\zeta_e m \omega_n$, $c_m = 2\zeta_m m \omega_n$. Allora per $\omega = \omega_n$ vale:

$$P_e \text{ per } \omega = \omega_n = \frac{\zeta_e m \omega_n^3}{4\zeta^2} Y_M^2 = \frac{\zeta_e m \omega_n^3}{4(\zeta_e + \zeta_m)^2} Y_M^2 \quad (5.2.5)$$

A riguardo di questa potenza in uscita, si nota che essa presenta un massimo quando lo smorzamento elettrico e quello meccanico coincidono; sarà pertanto opportuno configurare il carico elettrico in modo da ottenere un valore di rapporto tra smorzamento elettrico e meccanico il più possibile vicino a uno. Sempre osservando la 5.2.5, si può notare che se la pulsazione ω tendesse all'infinito, pure la potenza tenderebbe all'infinito (che è il nostro scopo, cioè ottenere una potenza P_e più alta possibile). Questo risultato deriva dal fatto che si sta considerando il livello di vibrazione Y_M costante al variare della frequenza, ma in realtà varia in generale: infatti si è sperimentalmente trovato, in alcuni casi, che per frequenze al di sotto dei 500 Hz, l'ampiezza della vibrazione Y_M è inversamente proporzionale al quadrato della frequenza, ossia:

$$Y_M \omega^2 \cong \text{cost.}$$

Con questa considerazione si può dimostrare come per $\omega \rightarrow \infty$ la potenza estraibile da un convertitore elettromeccanico tenda a zero, mentre il valore massimo di potenza si ha per $\omega = \omega_n$, come si può notare dalla seguente formula:

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

$$\text{dove } A = Y_M \omega^2 = \text{cost.}$$

In conclusione, per ottenere la massima potenza convertita P_e , oltre ad essere nella condizione di $\omega = \omega_n$, si deve lavorare alla minima pulsazione naturale ω_n , alla massima massa m e nella condizione di $\zeta_e = \zeta_m$.

6. Realizzazione sperimentale di film in nitrato di alluminio

6. Realizzazione sperimentale di film in nitruro di alluminio

6.1 Premessa

La fase sperimentale di questa tesi è stata caratterizzata dalla realizzazione di sei depositi di film sottile di **nitruro di alluminio** su di un substrato in vetro. L'esperienza ha avuto luogo presso il Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università di Padova. La realizzazione dei film è stata eseguita con il sistema magnetron sputtering del laboratorio di Materiali Micro-Nanostrutturati del Dipartimento.

6.2 Nitruro di alluminio

I depositi di film sottili sono stati realizzati utilizzando il nitruro di alluminio; esso è un composto chimico binario prodotto dalla reazione dell'azoto con l'alluminio.

Da qualche anno nel laboratorio di Materiali Micro-Nanostrutturati è stata infatti aggiunta una linea di immissione di gas, azoto, alla linea di argon già presente in precedenza; ciò ha consentito, utilizzando un target di alluminio, di effettuare deposizioni di film sottili nitrurizzati (da distinguere dal nitrato che è il composto chimico che presenta anche ossigeno). L'azoto è un gas reattivo spesso impiegato grazie alle sue buone caratteristiche dielettriche ed il basso costo; avendo un valore basso di massa atomica, è necessario che venga miscelato con un gas inerte (ad esempio argon) per poter ottenere una buona efficienza di sputtering, e quindi una migliore aderenza e stabilità nel tempo dei film sottili creati. Si è visto infatti, in lavori di tesi precedenti, che utilizzando un gas di scarica con 100% di azoto (e quindi 0% di argon) si ottenevano depositi con buona aderenza solo lavorando ad alte pressioni (0.7 Pascal), mentre a pressioni inferiori il deposito risultava sempre poco coeso ed aderente al substrato.

Il nitruro di alluminio ha le seguenti caratteristiche:

- Formula molecolare: AlN
- Massa molecolare: 40.988 g/mol
- Aspetto in polvere: grigio chiaro – bianco
- Densità: 3.26 g/cm³
- Temperatura di fusione: 2473 °C
- Temperatura di ebollizione: 2790 °C
- Temperatura di autoignizione: non infiammabile
- Rischio chimico: irritante



Figura 6.1: Aspetto del nitruro di alluminio [11]

6. Realizzazione sperimentale di film in nitruro di alluminio

Il nitruro di alluminio è un materiale legato per il 55% con legame covalente (legame tra atomi che condividono negli orbitali elettronici comuni), mentre il restante 45% con legame ionico. L'energia di coesione di entrambi i tipi di legame è molto elevata: ciò implica un'**elevata durezza** del materiale, una elevata temperatura di fusione e una **grande resistenza alle deformazioni**, quest'ultima proprietà legata alla **forte direzionalità** dovuta al legame covalente; inoltre il legame covalente causa una bassa conducibilità elettronica, rendendo il nitruro di alluminio un materiale semiconduttore con il più alto valore di energy gap, pari a 6.2 eV. Per energy gap si intendono le bande di energia caratteristiche dei solidi attraverso le quali possono fluire gli elettroni e quindi determinare la conducibilità più o meno buona di una superficie.

A causa della sua elevata durezza, il nitruro di alluminio rientra nei **materiali ceramici**; ad una elevata durezza è però associato un comportamento piuttosto fragile, ossia è sufficiente una piccola deformazione per rompere il materiale con facilità.

Il nitruro di alluminio cristallizza principalmente in strutture cristalline di **wurtzite**; la wurtzite è una struttura non centrosimmetrica appartenente al sistema cristallino esagonale, ed ha perciò due costanti reticolari:

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

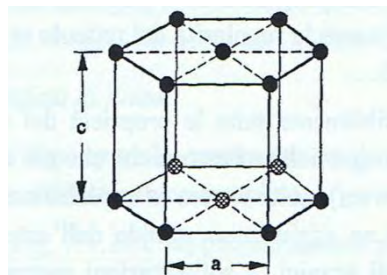


Figura 6.2: Cella elementare del sistema esagonale semplice [3]

Nella struttura cristallina esagonale in esame l'atomo di alluminio Al costituisce la struttura esagonale, mentre l'atomo di azoto N occupa la metà delle posizioni tetraedriche della struttura. Il materiale è stabile alle alte temperature se l'atmosfera è inerte; all'aria infatti l'ossidazione superficiale avviene a circa 700 °C, ed anche a temperatura ambiente sono state rilevate significative ossidazioni. Questo strato di ossido protegge l'interno del film in nitruro di alluminio che si va a realizzare.

Il nitruro di alluminio in struttura wurtzite è un **materiale piezoelettrico**; le sue caratteristiche di piezoelettricità negli ultimi anni sono state oggetto di studio 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, l'estrema durezza ($2 \cdot 10^3 \text{ kgf mm}^{-2}$) e l'elevata resistività elettrica ($\rho = 10^9\text{-}10^{11} \text{ }\Omega\text{m}$). Essendo un buon isolante e un ottimo conduttore di calore, l'AlN è oggetto di studi nel campo dell'elettronica su possibili applicazioni come substrato (supporto per circuiti nei semiconduttori) o nell'elettronica ad elevate prestazioni; le stesse caratteristiche lo rendono inoltre un materiale estremamente promettente per applicazioni nell'optoelettronica ultravioletta (branca dell'elettronica che studia i dispositivi che interagiscono con le radiazioni ultraviolette, e in generale elettromagnetiche) e nella realizzazione di buche quantiche (realizzazione di una buca di potenziale che confina le particelle, consentendo loro di occupare un numero discreto di livelli energetici, formando un gas quasi bidimensionale) basate sui nitrucci.

Attualmente il nitruro di alluminio è uno dei materiali più importanti per la fabbricazione di sensori ed attuatori, sensori di onde acustiche di superficie e MEMS (Micro-Electromechanical Systems).

6. Realizzazione sperimentale di film in nitruro di alluminio

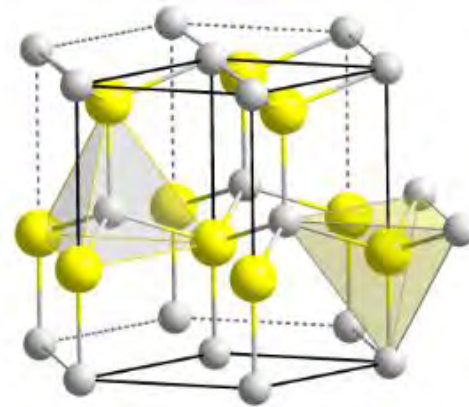
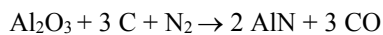
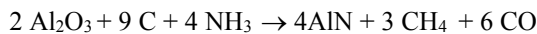
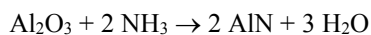
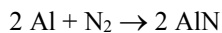


Figura 6.3: Struttura in wurtzite: in grigio gli atomi di alluminio, in giallo gli atomi di azoto [11]

La **sintesi** del nitruro di alluminio può avvenire tramite **reazione carbotecnica**, in cui l'ossido di alluminio reagisce con l'azoto o l'ammoniaca e il carbonio ad una temperatura superiore ai 1600 °C tramite le seguenti reazioni:

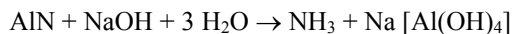


oppure per **nitricazione diretta**, in cui l'alluminio o l'ossido di alluminio reagiscono con l'azoto o l'ammoniaca nei seguenti modi:



In tutti i settori in cui trova applicazione, l'AlN si trova nella forma di film sottile prodotto mediante diverse tecniche, che sfruttano la nitricazione diretta, come: CVD (Chemical Vapour Deposition), PVD (Physical Vapour Deposition), Sputtering reattivo, MBE (Molecular Beam Epitaxy, ossia l'epitassia da fasci molecolari); il magnetron sputtering reattivo sarà utilizzato in questo lavoro.

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



Per quanto riguarda l'aspetto piezoelettrico, nel caso di cella esagonale e simmetria 6mm, come nel caso di nitruro di alluminio, di tutti i coefficienti di deformazione d , solo tre termini sono non nulli:

$$d_{15} = -4.07 \cdot 10^{-12} [\text{C/N}]$$

$$d_{31} = -2.65 \cdot 10^{-12} [\text{C/N}]$$

$$d_{33} = 5.33 \cdot 10^{-12} [\text{C/N}]$$

I parametri che influiscono sulle caratteristiche del film sono:

- pressione di deposizione
- rapporto tra le quantità di azoto e argon
- potenza di sputtering
- spessore

6. Realizzazione sperimentale di film in nitruro di alluminio

6.3 Il sistema magnetron sputtering di laboratorio

La realizzazione del deposito in nitruro di alluminio è stata fatta con il sistema magnetron sputtering di laboratorio di Materiali Micro e Nanostrutturati dell'Università di Padova, in configurazione sbilanciata di tipo 2; esso è costituito da diverse parti:

- Camera di deposizione
- Due catodi con magneti permanenti
- Sistema di pompaggio per la realizzazione del vuoto
- Sistema di alimentazione delle due linee di gas (azoto e argon)
- Sistema di raffreddamento
- Sistema di sicurezza



Figura 6.4: Visione d'insieme sistema magnetron sputtering di laboratorio

La **camera di sputtering** è un contenitore in acciaio inossidabile a forma di parallelepipedo a base quadrata, le cui dimensioni di larghezza, profondità e altezza sono rispettivamente 457 mm, 457 mm e 612 mm; l'accesso alla camera è garantito da una porta di dimensioni 527 x 680 mm, dotata di un oblò in vetro per consentire di vedere all'interno della camera anche durante la fase di deposizione, e di una guarnizione in viton lungo tutto il suo perimetro per sigillare l'ingresso della porta stessa. Da sottolineare il fatto che la porta non è dotata di alcun sistema di chiusura, che viene garantito dalla differenza di pressione presente tra l'esterno (pressione atmosferica) e l'interno (vuoto più o meno spinto); ciò rappresenta un fattore di sicurezza intrinseco, in quanto per pressioni interne alla camera

6. Realizzazione sperimentale di film in nitruro di alluminio

pari alla pressione atmosferica, la porta è solo appoggiata, evitando così che, per qualsiasi ragione, ci sia dentro la camera una pressione superiore a quella atmosferica. Le elevate dimensioni della camera di sputtering rendono agevoli le operazioni di inserzione ed estrazione del/dei target e del substrato e la manutenzione (pulizia grossolana della camera, controllo stato guarnizioni). L'involucro esterno della camera è dotato di numerose flange d'accesso, come mostrato in figura 6.5.

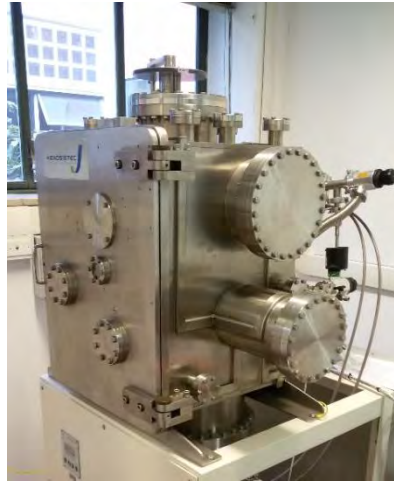


Figura 6.5: Visione dall'esterno della camera di sputtering

All'interno della camera vi sono due dischi di diametro pari a 440 mm, posti al di sopra dei due **catodi** contenenti i target di rame ed alluminio, come mostrato in figura 6.6. Il disco inferiore è lo **shutter**, dotato di due fori sfasati di 105° e di diametro 155 mm, che consentono, tramite un meccanismo manovrabile dall'esterno, di coprire uno, entrambi o nessuno dei due catodi, a seconda dell'utilizzo che si intende fare; come si vedrà, sarà necessario coprire entrambi i catodi nella fase di pre-sputtering, mentre durante la fase di deposito del film in nitruro di alluminio sarà necessario scoprire solo il catodo di alluminio. Il disco superiore invece ha la funzione di sostenere il substrato, ed è sostenuto da un'asta regolabile in altezza, in modo da poter regolare la distanza tra substrato e target, fino ad un massimo di 150 mm.

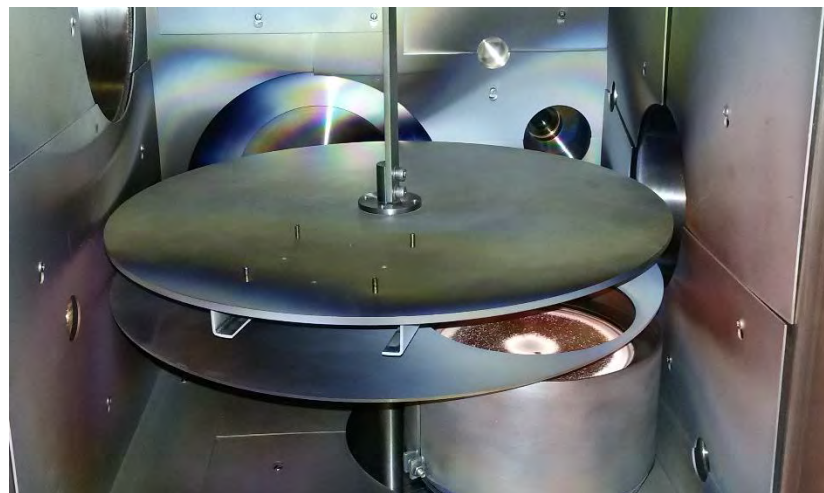


Figura 6.6: Visione dall'interno della camera di sputtering

Come accennato, i due catodi sono disposti eccentricamente a 105° l'uno dall'altro, e a 130 mm dall'asse della camera (figura 6.7(a)). Si hanno quattro configurazioni di posizionamento dello shutter rispetto ai catodi, e ciò viene regolato da una manopola esterna alla camera di sputtering (figura 6.7(b)).

6. Realizzazione sperimentale di film in nitruro di alluminio

Scoprendo alternativamente i due catodi è possibile realizzare depositi multistrato. Ognuno dei due catodi permette di ospitare un target circolare del diametro di 6 pollici (152.4 mm), e sono provvisti di magneti permanenti in neodimio-ferro-boro. E' presente un raffreddamento ad acqua.

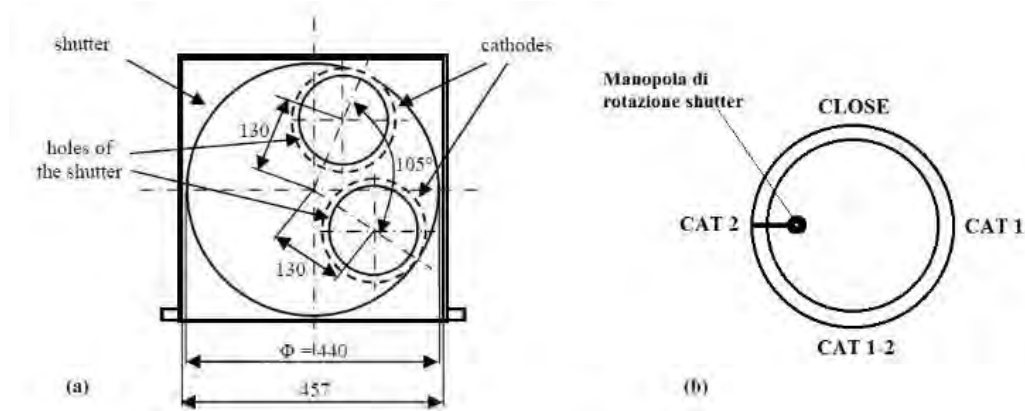


Figura 6.7: Schematizzazione geometrica dello shutter del fondo camera (a) e manopola di regolazione rotativa dello shutter (b)

Le caratteristiche dei due catodi sono elencate nella tabella 6.1.

Modello	Angstrom Sciences ONYX-6
Potenza massima in sputtering DC	3 kW
Potenza massima in sputtering RF	1 kW
Forma del target	Circolare e planare
Diametro del target	6'' = 152.4 mm
Raffreddamento	Indiretto
Magneti	NdFeB
Peso	9.970 kg
Diametro esterno	180.975 mm

Tabella 6.1: Dati di targa dei due catodi

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

- Pompa volumetrica rotativa
- Pompa turbomolecolare

La **pompa volumetrica rotativa** consente di raggiungere livelli di vuoto di circa 10^{-6} bar = 0.1 Pa; i suoi dati di targa sono:

Modello	Leybold Trivac D 16 B
Velocità di pompaggio	16.5 m ³ /h
Motore trifase	Koncar Mes 5AZ 80B-4
Potenza del motore trifase	750 W
Velocità nominale	1500 g/min

Tabella 6.2: Caratteristiche tecniche pompa rotativa

Nella seconda fase viene invece messa in funzione la **pompa turbomolecolare**, che permette di raggiungere pressioni dell'ordine di 10^{-10} bar; i dati tecnici della pompa turbomolecolare sono:

Modello	Pfeiffer TMU 261 P
Flangia di ingresso	DN 100 CF-F
Flangia di uscita	DN 25 ISO-KF / G 1/4''
Velocità di pompaggio per Ar	200 l/s
Velocità di rotazione	60000 giri/min = 1000 Hz
Raffreddamento	Acqua, aria

Tabella 6.3: Caratteristiche tecniche pompa turbomolecolare

6. Realizzazione sperimentale di film in nitruro di alluminio

Per la generazione del plasma necessario per il processo di sputtering, è necessario applicare tensione agli elettrodi. Il **sistema di alimentazione** usato in laboratorio, della TRUMPF HUTTINGER, presenta le seguenti caratteristiche:

Modello	TruPlasma DC 4001
Tensione di ingresso	3x400 V AC±10%
Corrente di ingresso	3x2 A
Frequenza	50-60 Hz
Potenza massima in uscita	1000 W
Raffreddamento	Aria
Frequenza per alimentazione pulsata	2-100 kHz

Tabella 6.4: Caratteristiche tecniche del sistema di alimentazione

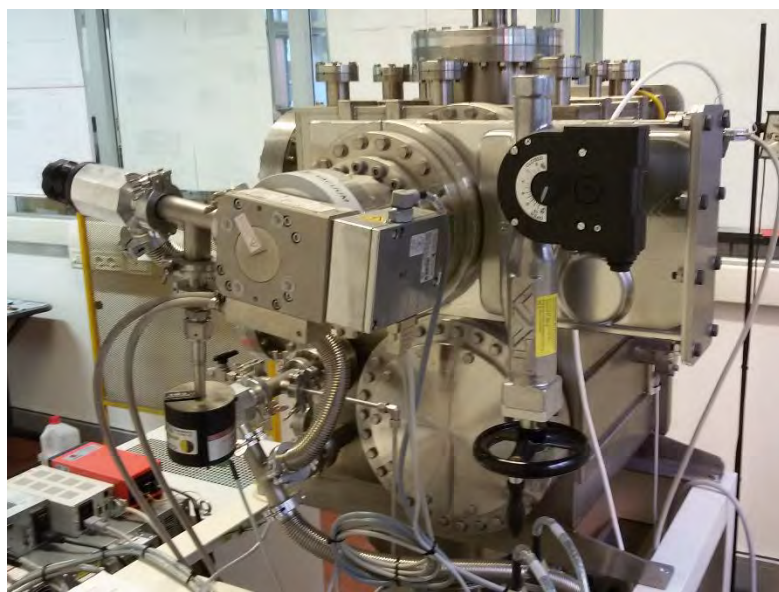


Figura 6.8: Visione d'insieme sistema di pompaggio e di alimentazione

Durante il funzionamento dell'impianto, a partire dalla creazione del vuoto alla deposizione, i magneti permanenti e la struttura interna della turbo si riscaldano notevolmente; è indispensabile perciò un **sistema di raffreddamento**. Il sistema è ad acqua demineralizzata ed il circuito è chiuso, al fine di evitare eccessivi consumi di liquido refrigerante.

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

Tabella 6.5: Caratteristiche tecniche sistema di raffreddamento

La pressione in camera viene monitorata da due misuratori: il primo di tipo capacitivo, per misure durante lo sputtering, mentre il secondo per misure di alto vuoto.

Il **sistema di sicurezza** viene in aiuto all'operatore, ed evita di compiere manovre errate che comporterebbero un possibile danneggiamento di tutto il sistema; nel sistema di laboratorio sono previsti degli interblocchi che consentono di passare all'operazione successiva solo se si sono verificate determinate condizioni in precedenza. In particolare:

- L'accensione della pompa turbomolecolare è consentita solo se la pressione in camera è sufficientemente bassa e il sistema di raffreddamento è attivo
- L'alimentazione catodica è consentita solo se la porta della camera è chiusa e il sistema di raffreddamento è attivo

6. Realizzazione sperimentale di film in nitruro di alluminio

- Interruttore di emergenza per disalimentare il sistema in qualsiasi momento

6.4 Realizzazione del deposito

Nei sottoparagrafi seguenti sono descritte dettagliatamente le fasi di realizzazione del deposito.

6.4.1 Preparazione del substrato

Questa fase ha inizio con la rimozione del materiale del precedente deposito dalle sbarrette di supporto in alluminio; dopo aver estratto dalla camera e tolto dalle sbarrette il campione utilizzato, si procede con la pulizia delle sbarrette secondo i seguenti passaggi:

- Rimozione del deposito precedente con carta vetrata commerciale
- Sgrassaggio con acetone commerciale per rimuovere le parti più grossolane di sporco, utilizzando una carta che non rilascia filamenti
- Sgrassaggio con alcol etilico per rimuovere le parti più piccole, come le impronte delle dita di una mano

Come accennato, le sbarrette sono in alluminio e di sezione rettangolare; le loro dimensioni sono 118 x 30 mm, e spessore pari a 2 mm.

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

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

Conclusa la fase di pulizia, si procede con il fissaggio del substrato alle sbarrette di alluminio, mediante nastro adesivo in kapton, materiale caratterizzato da elevata stabilità termica alle alte temperature; durante l'operazione di fissaggio è mantenuto il substrato in posizione centrale.

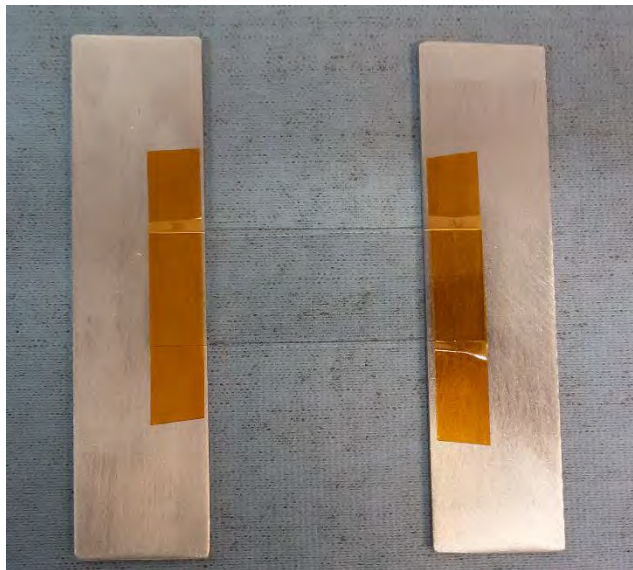


Figura 6.9: Configurazione sbarrette-substrato pronta per essere inserita nella camera di sputtering

6. Realizzazione sperimentale di film in nitruro di alluminio

6.4.2 Realizzazione del vuoto

Dopo aver inserito il vetrino, si procede con la chiusura della porta della camera e si alimenta il sistema per la realizzazione del vuoto; si accende prima la pompa volumetrica rotativa, e dopo pochi minuti la pressione è sufficientemente bassa per poter accendere anche la pompa turbomolecolare; a questo punto è la turbo che aspira direttamente dalla camera ed invia l'aria alla rotativa: le due pompe funzionano perciò assieme, con la pompa turbomolecolare a monte della rotativa.

Prima di procedere alla fase di pre-sputtering, è necessario attendere il tempo necessario per il raggiungimento di un ottimo vuoto (**vuoto base**) nella camera, dell'ordine di 10^{-7} mbar. Questa sarà la condizione ottimale per lavorare in un ambiente praticamente privo di contaminazioni. Le pareti della camera, infatti, si comportano come delle spugne, ossia assorbono le molecole dei gas presenti nell'aria, come ossigeno, azoto ecc.; più tempo la camera resta a pressione atmosferica, più le molecole assorbite aumentano, più tempo sarà necessario poi per raggiungere il vuoto base.

6.4.3 Pre-sputtering

Raggiunto il vuoto base, si è proceduto alla fase di pulizia del target, cioè il **pre-sputtering**. Il pre-sputtering è un processo di sputtering vero, e serve per evitare contaminazioni del film che si sta realizzando; lo scopo infatti è quello di asportare un leggero strato di materiale dalla superficie del target, che potrebbe contenere impurità e/o essere ossidato, come nel caso dei target metallici.

A livello operativo si è impostato lo shutter su close, in modo che nessun adatomo possa raggiungere il substrato, e un flusso costante del gas di processo inerte (Argon), che consentirà di provocare la scarica a bagliore caratteristica dei sistemi DC (vedi figura 6.10). I parametri di sputtering impostati sono:

- DC pulsato a 50 kHz e 2 μ s
- Potenza massima = 200 W
- Tensione massima = 800 V
- Corrente massima = 1500 mA
- Flusso di solo Argon SP1 = 12 sccm (standard cubic centimeters per minute, o cm^3 standard al minuto)
- Durata di presputtering: 10 minuti

Durante tutta la fase di pre-sputtering si ha una pressione circa pari a quella che poi sarà utilizzata nella fase di realizzazione del deposito, pari a $p_0 = 1.5 \cdot 10^{-3}$ mbar.

6.4.4 Sputtering

Terminata la fase di pre-sputtering, si è proceduto alla realizzazione del film vera e propria; i depositi che sono stati realizzati nel lavoro di questa tesi sono **6 depositi di nitruro di alluminio**: essi verranno trattati in dettaglio in seguito.

Ruotando la manopola esterna di regolazione dello shutter, e posizionandola su CAT2, si è scoperto il catodo con target di alluminio.

Si sono monitorati i seguenti parametri: potenza, tensione, corrente dell'alimentatore, mentre la pressione è stata letta dal misuratore di pressione di tipo capacitivo.

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

6. Realizzazione sperimentale di film in nitruro di alluminio

I deposito: 67% N₂ e 33% Ar – 8 sccm N₂ e 4 sccm Ar

- DC pulsato a 50 kHz e 2 μ s
- Potenza massima = 600 W
- Tensione massima = 800 V
- Corrente massima = 2250 mA
- Flusso di argon SP1 = 4 sccm \Rightarrow 33% Ar
- Flusso di azoto SP2 = 8 sccm \Rightarrow 67% N₂
- Target di alluminio puro al 99%
- Durata di sputtering: 15 minuti
- Pressione prima dell'avvio del processo: $4 \cdot 10^{-5}$ mbar (errore di misura all'inizio)
- Pressione dopo la fine del processo: $4 \cdot 10^{-5}$ mbar (errore di misura alla fine)

Tempo trascorso	Potenza [W]	Tensione [V]	Corrente [mA]	Pressione [mbar]
30'	600	298	2000	$1.29 \cdot 10^{-3}$
1'	600	313	1912	$1.29 \cdot 10^{-3}$
2'	600	317	1886	$1.29 \cdot 10^{-3}$
3'	600	318	1888	$1.29 \cdot 10^{-3}$
5'	600	317	1886	$1.29 \cdot 10^{-3}$
7'	600	317	1892	$1.3 \cdot 10^{-3}$
10'	600	322	1860	$1.32 \cdot 10^{-3}$
12'	600	325	1840	$1.32 \cdot 10^{-3}$

Tabella 6.6: Deposito di nitruro di alluminio 33% Ar 4 sccm- 67% N₂ 8 sccm

Correggendo gli ultimi due valori di pressione:

$$p_{10'} = p_{12'} = 1.32 \cdot 10^{-3} - 4 \cdot 10^{-5} = 1.28 \cdot 10^{-3} \text{ mbar} \cong 0.13 \text{ Pa}$$

si ottiene che la pressione è pressochè costante dall'inizio alla fine del processo.



Figura 6.10: Scarica a bagliore osservata durante la deposizione del primo deposito

Dopo aver effettuato i 15 minuti di sputtering si arresta il processo: si spegne l'alimentatore, si chiudono le valvole di immissione dei gas argon e azoto e si spegne la pompa turbomolecolare; per l'arresto completo del rotore della pompa turbomolecolare sono necessari una quarantina di minuti, data l'elevata velocità messa in gioco (1000 Hz) con bassissimi coefficienti di attrito tra rotore e cuscinetto. Durante lo spegnimento della turbo, i gas presenti in camera continuano ad essere spinti, dalla turbo stessa, verso

6. Realizzazione sperimentale di film in nitruro di alluminio

la rotativa e quindi verso l'esterno; prima di estrarre il deposito sarà perciò necessario riportare la camera a pressione atmosferica, facendo entrare aria in camera tramite un'apposita valvola.

Il deposito estratto dalla camera di sputtering, dopo essere stato liberato dalle sbarrette di supporto togliendo il nastro adesivo in kapton, si è presentato come nella foto sotto. Per distinguerlo dai successivi depositi gli si è apposto un bollino di nastro adesivo sul retro.



Figura 6.11: Il deposito (un bollino sul retro)

Come si può vedere, il deposito presenta delle zone trasparenti e ben coese, circondate da **zone 'rugose'** (gli arricciamenti di materiale sono visibili anche ad occhio nudo) caratterizzate da una forte **brillantezza e policrimità**. Si può notare inoltre una colorazione più rossastra sulla parte destra; la colorazione diversa è dovuta a un diverso spessore del film. Complessivamente, da un punto di vista strutturale, le zone 'rugose' mostrano una **scarsa adesione** del materiale al substrato.

Il deposito: 83% N₂ e 17% Ar – 10 sccm N₂ e 2 sccm Ar

Nel secondo deposito si è deciso di variare la miscela di argon e azoto, mantenendo costante il flusso totale di gas entrante nella camera, pari a 12 sccm; ci si aspetta di conseguenza una pressione nella camera molto simile a quella misurata nel deposito precedente.

Come al solito, prima di attaccare un nuovo vetrino tra le due sbarrette di alluminio, ed inserire il tutto nell'apposito spazio della camera, si è provveduto alla pulizia delle sbarrette e del nuovo vetrino, con le stesse modalità spiegate nel sottoparagrafo 6.4.1.

Dopo aver inserito il tutto nella camera, si è acceso il sistema per raggiungere il vuoto base; si è iniziato di nuovo con la fase di pre-sputtering per la pulizia dei due target, impostando questi parametri:

- DC pulsato a 50 kHz e 2 μ s
- Potenza massima = 200 W
- Tensione massima = 800 V
- Corrente massima = 1500 mA
- Flusso di solo Argon SP1 = 12 sccm
- Durata di presputtering: 10 minuti

Durante tutta la fase di pre-sputtering si legge una pressione di circa $p_0 = 1.66 \cdot 10^{-3}$ mbar.

Conclusa la fase di pre-sputtering, si è proceduto alla fase di sputtering vera e propria. I parametri impostati sono stati:

6. Realizzazione sperimentale di film in nitruro di alluminio

- DC pulsato a 50 kHz e 2 μ s
- Potenza massima = 600 W
- Tensione massima = 800 V
- Corrente massima = 2250 mA
- Flusso di argon SP1 = 2 sccm \Rightarrow 16.7% Ar
- Flusso di azoto SP2 = 10 sccm \Rightarrow 83.3% N₂
- Target di alluminio puro al 99%
- Durata di sputtering: 15 minuti
- Pressione prima dell'avvio del processo: $4 \cdot 10^{-5}$ mbar (errore di misura all'inizio)
- Pressione dopo la fine del processo: $4 \cdot 10^{-5}$ mbar (errore di misura alla fine)

Tempo trascorso	Potenza [W]	Tensione [V]	Corrente[mA]	Pressione [mbar]
30''	600	317	1875	$1.33 \cdot 10^{-3}$
1'	599	328	1822	$1.33 \cdot 10^{-3}$
2'	600	334	1790	$1.33 \cdot 10^{-3}$
3'	600	337	1778	$1.29 \cdot 10^{-3}$
4'	600	336	1781	$1.25 \cdot 10^{-3}$
6'	600	338	1774	$1.29 \cdot 10^{-3}$
10'	600	343	1745	$1.25 \cdot 10^{-3}$
12'	600	345	1735	$1.24 \cdot 10^{-3}$
14'	600	346	1733	$1.25 \cdot 10^{-3}$

Tabella 6.7: Deposito di nitruro di alluminio 16.7% Ar 2sccm – 83.3% N₂ 10 sccm

Analizzando i risultati riportati in tabella 6.7, e confrontandoli con quelli del primo deposito (tabella 6.6) si può notare un leggero aumento dei valori di tensione, compensato da una leggera diminuzione dei valori di corrente, tale per cui il prodotto tra tensione e corrente, ossia la potenza, rimanga pressochè costante e pari a 600 W. Si può verificare che anche la pressione è rimasta circa costante e pari al valore trovato nel primo deposito, pari a circa $1.28 \cdot 10^{-3}$ mbar = 0.13 Pa.

Il deposito estratto dalla camera di sputtering si è presentato come nella figura 6.12. Per distinguerlo dagli altri depositi gli sono stati apposti due bollini sul retro.



Figura 6.12: Il deposito (due bollini sul retro)

Come nel primo deposito, anche in questo sono riconoscibili delle zone più trasparenti (sulla sinistra), dove c'è stata buona adesione del film al substrato, e delle zone più rugose e brillanti (al centro e sulla destra) dove ci sono dei difetti (fratture microscopiche); il deposito è quindi risultato non omogeneo, con una scarsa adesione del materiale al substrato.

6. Realizzazione sperimentale di film in nitruro di alluminio

Si è visto dunque che, con un flusso totale entrante pari a 12 sccm, e quindi con una pressione attorno a 0.13 Pa, non si sono ottenuti buoni risultati in termini di deposito.

III deposito: 67% N₂ e 33% Ar – 16 sccm N₂ e 8 sccm Ar

Nel terzo e quarto deposito del lavoro di questa tesi, si è raddoppiato il valore del flusso di gas entrante nella camera da vuoto, passando da 12 sccm a 24 sccm.

Si è iniziato di nuovo con la fase di pre-sputtering, impostando questi parametri:

- DC pulsato a 50 kHz e 2 μ s
- Potenza massima = 200 W
- Tensione massima = 800 V
- Corrente massima = 1500 mA
- Flusso di solo Argon SP1 = 24 sccm
- Durata di presputtering: 10 minuti

Durante tutta la fase di pre-sputtering si legge una pressione di circa $p_0 = 3.2 \cdot 10^{-3}$ mbar.

Nella successiva fase di sputtering si sono impostati i seguenti parametri:

- DC pulsato a 50 kHz e 2 μ s
- Potenza massima = 600 W
- Tensione massima = 800 V
- Corrente massima = 2250 mA
- Flusso di argon SP1 = 8 sccm \Rightarrow 33% Ar
- Flusso di azoto SP2 = 16 sccm \Rightarrow 67% N₂
- Target di alluminio puro al 99%
- Durata di sputtering: 15 minuti
- Pressione prima dell'avvio del processo: $4 \cdot 10^{-5}$ mbar (errore di misura all'inizio)
- Pressione dopo la fine del processo: $4 \cdot 10^{-5}$ mbar (errore di misura alla fine)

Tempo trascorso	Potenza [W]	Tensione [V]	Corrente[mA]	Pressione [mbar]
30''	600	292	2028	$2.79 \cdot 10^{-3}$
1'	600	310	1930	$2.83 \cdot 10^{-3}$
2'	600	312	1922	$2.83 \cdot 10^{-3}$
4'	600	315	1902	$2.80 \cdot 10^{-3}$
6'	600	316	1895	$2.83 \cdot 10^{-3}$
8'	600	318	1889	$2.83 \cdot 10^{-3}$
10'	600	321	1869	$2.83 \cdot 10^{-3}$
12'	600	321	1865	$2.83 \cdot 10^{-3}$
14'	600	322	1862	$2.83 \cdot 10^{-3}$

Tabella 6.8: Deposito di nitruro di alluminio 33% Ar 8 sccm – 67% N₂ 16 sccm

Analizzando i risultati di tabella 6.8 si può notare come i valori di tensione e corrente tornino ad essere sostanzialmente simili a quelli misurati durante il primo deposito (tabella 6.6), e ciò ci fa propendere a pensare che questi valori siano indipendenti dalla pressione messa in gioco, ma varino solamente al variare della miscela immessa. La pressione è aumentata, raddoppiando circa il suo valore, con un valore medio pari a $2.82 \cdot 10^{-3}$ mbar.

6. Realizzazione sperimentale di film in nitruro di alluminio

Il deposito estratto dalla camera da vuoto si è presentato come in figura 6.13. Per identificarlo gli sono stati apposti tre bollini di kapton sul retro.

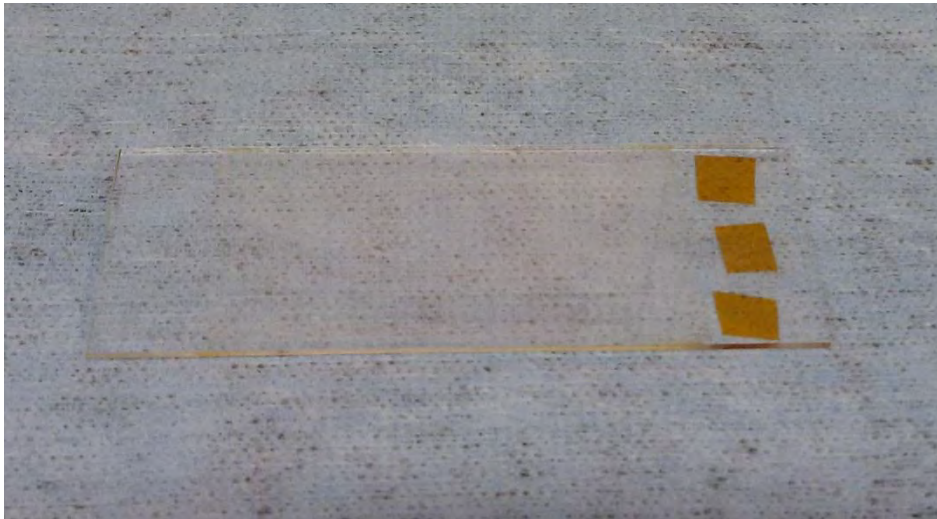


Figura 6.14: III deposito (tre bollini sul retro)

A differenza dei primi due depositi, stavolta il deposito è stabile nel tempo e quasi trasparente; ciò significa che l'adesione al substrato è stata buona.

IV deposito: 83.3% N₂ e 16.7% Ar – 20 sccm N₂ e 4 sccm Ar

Nel quarto deposito si è deciso di nuovo di lavorare con un flusso totale di gas entrante pari a 24 sccm, variando però la miscela di argon e azoto rispetto al caso precedente. I valori impostati nel processo di pre-sputtering sono stati:

- DC pulsato a 50 kHz e 2 μ s
- Potenza massima = 200 W
- Tensione massima = 800 V
- Corrente massima = 1500 mA
- Flusso di solo Argon SP1 = 24 sccm
- Durata di presputtering: 10 minuti

Durante tutta la fase di pre-sputtering si legge una pressione di circa $p_0 = 3.2 \cdot 10^{-3}$ mbar.

Successivamente si è effettuato lo sputtering vero e proprio, impostando questi parametri:

- DC pulsato a 50 kHz e 2 μ s
- Potenza massima = 600 W
- Tensione massima = 800 V
- Corrente massima = 2250 mA
- Flusso di argon SP1 = 4 sccm \Rightarrow 16.7% Ar
- Flusso di azoto SP2 = 20 sccm \Rightarrow 83.3% N₂
- Target di alluminio puro al 99%
- Durata di sputtering: 15 minuti
- Pressione prima dell'avvio del processo: $4 \cdot 10^{-5}$ mbar (errore di misura all'inizio)
- Pressione dopo la fine del processo: $4 \cdot 10^{-5}$ mbar (errore di misura alla fine)

6. Realizzazione sperimentale di film in nitruro di alluminio

Tempo trascorso	Potenza [W]	Tensione [V]	Corrente[mA]	Pressione [mbar]
15''	600	302	1965	$2.79 \cdot 10^{-3}$
1'	600	319	1876	$2.83 \cdot 10^{-3}$
2'	600	323	1853	$2.83 \cdot 10^{-3}$
4'	600	325	1844	$2.79 \cdot 10^{-3}$
8'	600	326	1838	$2.79 \cdot 10^{-3}$
14'	600	330	1812	$2.79 \cdot 10^{-3}$

Tabella 6.9: Deposito di nitruro di alluminio 16.7% Ar 4 sccm – 83.3% N₂ 20 sccm

Osservando la tabella 6.9 si può notare ancora un leggero aumento e contemporaneamente una leggera diminuzione rispettivamente dei valori di tensione e di corrente, tali da mantenere il prodotto tra tensione e corrente costante e pari alla potenza impostata.

Dopo aver atteso il tempo dovuto alla fermata della pompa turbomolecolare, ed aver messo in aria la camera, si è estratto il deposito, mostrato in figura 6.15.



Figura 6.15: IV deposito (4 bollini sul retro)

Anche in questo caso il deposito è risultato stabile nel tempo e quasi trasparente, confermando il fatto che la strada giusta per ottenere buoni depositi usando percentuali di miscele diverse di argon e azoto è lavorare con pressioni più alte di quelle utilizzate nei primi due depositi, ossia lavorando a pressioni maggiori di 0.13 Pa.

V deposito: 83.3% N₂ e 16.7% Ar – 50 sccm N₂ e 10 sccm Ar

Negli ultimi due depositi realizzati nel lavoro di questa tesi, si è di nuovo alzato il valore di flusso di gas entrante nella camera di sputtering, passando da 24 sccm a 60 sccm. L'obiettivo è verificare se anche a pressioni maggiori di quelle misurate finora nei processi precedenti, lasciando inalterati i due tipi di percentuali di miscele imposte, il deposito risulterà ancora aderente e coeso al substrato in vetro.

Per effettuare il processo di pre-sputtering sono stati impostati i seguenti parametri:

- DC pulsato a 50 kHz e 2 μ s
- Potenza massima = 200 W
- Tensione massima = 800 V
- Corrente massima = 1500 mA

6. Realizzazione sperimentale di film in nitruro di alluminio

- Flusso di solo Argon SP1 = 60 sccm
- Durata di presputtering: 10 minuti

Durante tutta la fase di pre-sputtering si legge una pressione di circa $p_0 = 7.7 \cdot 10^{-3}$ mbar.

Successivamente, nella fase dello sputtering, sono stati impostati questi parametri:

- DC pulsato a 50 kHz e 2 μ s
- Potenza massima = 600 W
- Tensione massima = 800 V
- Corrente massima = 2250 mA
- Flusso di argon SP1 = 10 sccm \Rightarrow 16.7% Ar
- Flusso di azoto SP2 = 50 sccm \Rightarrow 83.3% N₂
- Target di alluminio puro al 99%
- Durata di sputtering: 15 minuti
- Pressione prima dell'avvio del processo: $0 \cdot 10^{-5}$ mbar (errore di misura all'inizio)
- Pressione dopo la fine del processo: $0 \cdot 10^{-5}$ mbar (errore di misura alla fine)

Tempo trascorso	Potenza [W]	Tensione [V]	Corrente [mA]	Pressione [mbar]
15''	600	303	1960	$7.04 \cdot 10^{-3}$
2'	599	323	1856	$7.08 \cdot 10^{-3}$
6'	600	327	1831	$7.08 \cdot 10^{-3}$
9'	599	329	1822	$7.10 \cdot 10^{-3}$
12'	600	330	1816	$7.12 \cdot 10^{-3}$
14'	600	330	1816	$7.12 \cdot 10^{-3}$

Tabella 6.10: Deposito di nitruro di alluminio 16.7% Ar 4 sccm – 83.3% N₂ 20 sccm

Si può notare come nel deposito che si sta analizzando la pressione sia nettamente aumentata, come c'era da aspettarsi visto il notevole aumento di flusso entrante nella camera da vuoto.

Il deposito estratto si è presentato come in figura 6.16; gli sono stati apposti 5 bollini per identificarlo.



Figura 6.16: V deposito (5 bollini sul retro)

6. Realizzazione sperimentale di film in nitruro di alluminio

Anche in questo caso il deposito è risultato stabile nel tempo e aderente al substrato, confermando il fatto che la strada giusta per ottenere buoni depositi è lavorare con pressioni più alte di quelle utilizzate nei primi due depositi, ossia lavorando a pressioni maggiori di 0.13 Pa.

VI deposito: 67% N₂ e 33% Ar – 40 sccm N₂ e 20 sccm Ar

Nell'ultimo deposito effettuato nel lavoro di questa tesi, si è mantenuto il flusso totale di gas entrante in camera pari a 60 sccm, variando le percentuali di miscela dei due gas entranti. Lo scopo è verificare se anche variando la miscela di azoto e argon entrante nella camera il deposito rimarrà ben coeso al substrato.

Nella fase di pre-sputtering sono stati impostati questi parametri:

- DC pulsato a 50 kHz e 2 μ s
- Potenza massima = 200 W
- Tensione massima = 800 V
- Corrente massima = 1500 mA
- Flusso di solo Argon SP1 = 60 sccm
- Durata di presputtering: 10 minuti

Durante tutta la fase di pre-sputtering si legge una pressione di circa $p_0 = 7.8 \cdot 10^{-3}$ mbar.

Successivamente, nella fase di sputtering, i parametri impostati sono stati:

- DC pulsato a 50 kHz e 2 μ s
- Potenza massima = 600 W
- Tensione massima = 800 V
- Corrente massima = 2250 mA
- Flusso di argon SP1 = 20 sccm \Rightarrow 33% Ar
- Flusso di azoto SP2 = 40 sccm \Rightarrow 67% N₂
- Target di alluminio puro al 99%
- Durata di sputtering: 15 minuti
- Pressione prima dell'avvio del processo: $4 \cdot 10^{-5}$ mbar (errore di misura all'inizio)
- Pressione dopo la fine del processo: $4 \cdot 10^{-5}$ mbar (errore di misura alla fine)

Tempo trascorso	Potenza [W]	Tensione [V]	Corrente[mA]	Pressione [mbar]
15''	599	290	2046	$7.12 \cdot 10^{-3}$
2'	600	310	1933	$7.20 \cdot 10^{-3}$
3'	600	311	1921	$7.20 \cdot 10^{-3}$
5'	600	314	1905	$7.20 \cdot 10^{-3}$
8'	600	315	190	$7.20 \cdot 10^{-3}$
10'	600	316	1894	$7.25 \cdot 10^{-3}$
13'	600	317	1892	$7.29 \cdot 10^{-3}$

Tabella 6.11: Deposito di nitruro di alluminio 33% Ar 20 sccm – 67% N₂ 40 sccm

Correggendo gli ultimi due valori di pressione:

$$p_{10'} = 7.25 \cdot 10^{-3} - 4 \cdot 10^{-5} = 7.21 \cdot 10^{-3} \text{ mbar} \cong 0.7 \text{ Pa}$$

$$p_{13'} = 7.29 \cdot 10^{-3} - 4 \cdot 10^{-5} = 7.25 \cdot 10^{-3} \text{ mbar} \cong 0.7 \text{ Pa}$$

si ottiene che la pressione è pressochè costante dall'inizio alla fine del processo.

6. Realizzazione sperimentale di film in nitrato di alluminio

Il deposito estratto dalla camera si è presentato come in figura 6.17; gli sono stati apposti sei bollini sul retro per identificarlo.



Figura 6.17: \overline{VI} deposito (6 bollini sul retro)

Si può vedere chiaramente come di nuovo il deposito sia senza zone di arricciamento, segno che il deposito è aderente al substrato.

Conclusioni

Il lavoro di questa tesi ha avuto come scopo principale quello di approfondire la ricerca su quali tipi di miscele di gas e a quali valori di pressione lavorare, per ottenere depositi di film sottile in nitruro di alluminio sempre migliori dal punto di vista dell'aderenza al substrato e della stabilità nel tempo, utilizzando come tecnica di deposizione il sistema magnetron sputtering di laboratorio.

Si è potuto constatare che lavorando a pressioni basse, dell'ordine di 0.13 Pascal, i depositi ottenuti risultavano poco coesi e con vari difetti cristallini. Impostando invece pressioni più alte, prima dell'ordine di 0.3 Pascal e poi dell'ordine di 0.7 Pascal, si è notato invece un miglioramento sensibile dell'aderenza e della stabilità nel tempo dei depositi.

Un possibile sviluppo di questo lavoro di tesi consiste nell'analisi con profilometro e diffrattometro a raggi X dei depositi realizzati, e ad un ulteriore approfondimento riguardo la 'bontà' di un deposito al variare della pressione e delle miscele di gas impostate nel processo di deposizione, con l'obiettivo di utilizzare tali film in nitruro di alluminio su di un cantilever da sviluppare in laboratorio.

Bibliografia

- [1] B. Henderson, *Difetti nei solidi cristallini*, Roma, Edizioni scientifiche A. Cremonese, 1977.
- [2] H. Morkoc, *Nitride semiconductors and devices*, Berlino, Springer, 1999.
- [3] G. Marchesi, *Materiali per l'Ingegneria Elettrica*, Padova, Libreria Progetto, 1999, capitoli 1, 2, 3, 9, 10, 11, 14.
- [4] Tesi di laurea magistrale in Ingegneria Elettrica di G. De Vito, *Realizzazione di film sottili in rame mediante magnetron sputtering*, relatore prof. D. Desideri, Università degli Studi di Padova, A.A. 2009-2010.
- [5] Tesi di laurea magistrale in Ingegneria Elettrica di D. Pinato, *Caratterizzazione di film sottili di rame su vetro e kapton*, relatore prof. D. Desideri, Università degli Studi di Padova, A.A. 2010-2011.
- [6] Tesi di laurea magistrale in Ingegneria Elettrica di M. Siciliano, *Realizzazione e caratterizzazione di film sottili in alluminio*, relatore prof. D. Desideri, correlatore dott. Tommaso Cavallin, Università degli Studi di Padova, A.A. 2011-2012.
- [7] Tesi di laurea magistrale in Ingegneria Elettrica di M. Furlanetto, *Realizzazione di film sottile di materiale piezoelettrico e misure preliminari*, relatore prof. D. Desideri, Università degli Studi di Padova, A.A. 2012-2013.
- [8] Tesi di laurea magistrale in Ingegneria Elettrica di M. Poggeschi Belloni, *Realizzazione e caratterizzazione di film in nitrato di alluminio e prove di funzionamento di un cantilever commerciale*, relatore prof. D. Desideri, correlatore dott. Tommaso Cavallin, Università degli Studi di Padova, A.A. 2013-2014.
- [9] Tesi di laurea triennale in Ingegneria Elettronica di D. Michelon, *Energy Harvesting – una panoramica con enfasi riguardo l'energia da vibrazioni*, relatore prof. P. Tenti, Università degli Studi di Padova, A.A. 2009-2010.
- [10] Appunti dal corso di *Micro/nano dispositivi elettrici ed elettromagnetici*, docente prof. D. Desideri, Dipartimento di Ingegneria Industriale, Università degli Studi di Padova, A.A. 2013-2014.
- [11] “Wikipedia, l'Enciclopedia Libera”, www.wikipedia.com, 2015.
- [12] Sito internet dell'azienda “CeramTec”, <http://www.ceramtec.it/materiali-ceramici>, 2015
- [13] Sito internet dell'azienda “MineralData”, <http://www.mineraldata.org>, 2015
- [14] E.V. Barnat, *Pulsed and pulsed bias sputtering: principles and applications*, Boston, Kluwer, 2003.
- [15] P. Fulay, *Electronic, magnetic and optical materials*, Boca Raton (USA), CRC Press, 2010.
- [16] P. Mazzoldi, M. Nigro, C. Voci, *Elementi di Fisica – Elettromagnetismo e onde*, Città di Castello (Perugia), Edises, 2009.
- [17] K. Wasa, S. Hayakawa, *Handbook of sputter deposition technology*, Westwood (USA), Noyes Publications, 1992.
- [18] R. A. Michelin, A. Munari, *Fondamenti di chimica*, Padova, Cedam, 2008, Paragrafo 6.3.
- [19] R. Basso, *Elementi di meccanica delle vibrazioni*, Padova, Libreria Progetto, 2005, capitoli 1, 2, 4.
- [20] G.W. Taylor, J.J. Gagnepain, T.R. Meeker, T. Nakamura, L.A. Shuvalov, *Piezoelectricity – Ferroelectricity and related phenomena*, New York, Gordon and Breach Science Publishers, 1985

- [21] D. Desideri, T. Cavallin, A. Maschio, M. Poggeschi Belloni, "Aluminium Nitride Films on Glass", *IEEE 9th Nanotechnology Materials and Devices Conference*, Aci Castello (Catania), October 12-15, 2014, pp. 92-95.
- [22] K.H. Chiu, J.H. Chen, H.-R. Chen, R.-S. Huang, "Deposition and characterization of reactive magnetron sputtered aluminum nitride thin films for film bulk acoustic wave resonator, Taiwan, 2007, pp. 4819-4825.
- [23] Sito internet della "MSE 5320", <http://electronicstructure.wikidot.com/first-principles-study-of-piezoelectricity-in-pzt>
- [24] Seminario "Ceramici piezoelettrici e loro applicazioni", 2004, www.antonio.licciulli.unisalento.it/MONOGRAFIE2004/Piezoceramici_seminario
- [25] Sito internet della "Slovak academy of science", www.sav.sk, 2015.

