



TESI DI DOTTORATO IN INGEGNERIA MECCANICA E INDUSTRIALE

XXV CICLO

“RIVESTIMENTI IN AIN VIA MS-PVD SU VARI SUBSTRATI; PRODUZIONE E CARATTERIZZAZIONE”

DOTTORANDO: ING. MATTIA PICCOLI

TUTOR: PROF. EDOARDO BEMPORAD

Indice

1	Introduzione al lavoro.....	4
2	Formazione e mobilità nel periodo Dottorale.....	7
3	Cenni alle tecniche di produzione dei film sottili	11
3.1	Definizione di film sottile e introduzione alle tecniche CVD e PVD	11
3.2	Produzione dei film mediante tecniche Physical Vapor Deposition (PVD)	23
3.2.1	Concetti generali sulle tecniche PVD.....	23
3.2.2	Tecniche di vaporizzazione per le deposizioni PVD.....	25
3.2.3	Trasporto dei gas e teoria cinetica molecolare	42
3.2.4	Nucleazione e crescita del film	49
4	Allestimento degli impianti PVD	59
4.1	Modifica dell'impianto RADES per riconversione in PVD.....	59
4.2	Allestimento e sviluppo dell'impianto MS-PVD	66
4.2.1	Studio e sviluppo delle modifiche impiantistiche.....	72
5	Caratterizzazione meccanica dei film sottili: studio delle proprietà di adesione mediante scratch test.....	87
5.1	Introduzione alla misura di adesione dei film sottili	87
5.2	Lo scratch test	92
5.3	Attività sperimentali e sviluppo di una "failure mode map" per la corretta interpretazione dei risultati di scratch	96
5.3.1	Realizzazione e caratterizzazione dei substrati	97
5.3.2	Realizzazione dei rivestimenti	106
5.3.3	Caratterizzazione meccanica dei rivestimenti.....	108
5.3.4	Analisi dei risultati e conclusioni	127
6	Produzione e caratterizzazione di rivestimenti in AlN via MS-PVD su vari substrati	144
6.1	Proprietà e applicazioni del nitruro di alluminio.....	144
6.2	Rivestimenti in AlN su lega ASTM 5083	159
6.2.1	Introduzione	159
6.2.2	Realizzazione dei film mediante Reactive MS-PVD e studio dello sputter cleaning preliminare	162
6.2.3	Caratterizzazione microstrutturale, morfologica e compositiva	165
6.2.4	Studio delle proprietà meccaniche di durezza e modulo elastico.....	170
6.2.5	Studio del "residual stress"	173

6.2.6	Studio dell'adesione mediante prove di scratch test	181
6.2.7	Conclusioni	185
6.3	Rivestimenti in AlN su AISI 304	192
6.3.1	Introduzione	192
6.3.2	Realizzazione dei film mediante Reactive MS-PVD	194
6.3.3	Analisi della composizione e struttura cristallina mediante XrD.....	197
6.3.4	Studio delle proprietà meccaniche di durezza e modulo elastico.....	216
6.3.5	Studio dell'adesione mediante prove di scratch test	236
6.3.6	Caratterizzazione microstrutturale e compositiva	245
6.3.7	Conclusioni	264
7	Conclusioni generali.....	266
8	Bibliografia	269
9	Appendice A: Tecniche di caratterizzazione meccanica.....	273
9.1	Prove di nanoindentazione	273
10	Appendice B: Tecniche di caratterizzazione mediante microscopia elettronica	281
10.1	Microscopia elettronica a scansione SEM.....	281
10.2	Microscopia elettronica a Trasmissione TEM	285
10.3	Microscopia elettronica a scansione e Fascio Ionico Focalizzato FIB	290
11	Appendice C: Tecniche di caratterizzazione a diffrazione XrD	312

1 Introduzione al lavoro

Nell'attuale realtà industriale esiste la crescente domanda dell'aumento delle prestazioni nei materiali per l'ingegneria. Negli ultimi decenni abbiamo assistito a un forte impulso nella ricerca di materiali innovativi, che abbiano la capacità di operare in particolari condizioni di sollecitazioni, in ambienti corrosivi o che contemporaneamente presentino determinate proprietà funzionali (ottiche, magnetiche, elettroniche, etc.) abbinata a specifiche proprietà meccaniche (durezza, resistenza a sollecitazioni meccaniche e attrito, etc.).

In particolare, i principali impulsi allo sviluppo dei materiali per l'ingegneria meccanica si sono avuti sia da motivazioni tecniche e economiche: aumento della vita utile dei componenti, riduzione delle spese di manutenzione, riduzione del peso dei materiali e aumento delle prestazioni nelle condizioni di utilizzo; sia, più di recente, da motivazioni ambientali, come la realizzazione di materiali che riducano l'utilizzo di lubrificanti o la cui realizzazione, trattamento e successivo smaltimento abbia il minor impatto ambientale.

Nel corso di questo sviluppo tecnologico, questi obiettivi sono stati in parte raggiunti migliorando le proprietà massive dei materiali e cercando di conferire caratteristiche funzionali ai materiali utilizzati.

Un esempio è lo sviluppo di super leghe di nickel e titanio, dotate di elevate prestazioni meccaniche, elevata resistenza termica nonché resistenza alla corrosione oppure, lo sviluppo delle schiume metalliche, dotate di una buona resistenza meccanica e pesi ridottissimi.

Molto spesso, però, risulta difficile sviluppare le caratteristiche massive di materiale che rispondano appieno a tutte le specifiche richieste e che nello stesso tempo realizzino un significativo incremento delle prestazioni e riduzione dei costi.

Sulla base di tali considerazioni, ormai da tempo, si è adottata la scelta di modificare ed ottimizzare la struttura dei materiali solo parzialmente e localmente nelle zone dove viene richiesta una determinata proprietà, generalmente le superfici.

Tutte le tecniche sviluppate allo scopo di operare opportuni cambiamenti chimici, fisici e funzionali sulle superfici di un materiale rientrano nell'ampia sfera della "surface

engineering” e hanno il generale obiettivo di indirizzare i progettisti verso la completa progettazione funzionale dei materiali.

Nel presente lavoro si affronta l’argomento delle tecniche di deposizione fisica da fase vapore (PVD) per la realizzazione di film sottili nano strutturati su differenti substrati.

L’attività di ricerca condotta ha affrontato l’argomento dei film sottili sia dal punto di vista della loro produzione, mediante l’allestimento e utilizzo di reattori di deposizione, che dal punto di vista della loro caratterizzazione meccanica, morfologica e compositiva.

Il lavoro di Tesi può essere raggruppato pertanto in tre macro argomenti:

Il primo riguarda lo studio e l’approfondimento delle tecniche di caratterizzazione meccanica e funzionale dei film sottili, con particolare attenzione alle misure di adesione mediante la tecnica dello scratch test. Su tale argomento si è effettuata una campagna sperimentale volta, tra l’altro, a sviluppare dei modelli descrittivi per la corretta interpretazione delle prove di adesione. In questa fase si sono anche apprese le tecniche di microscopia elettronica per la caratterizzazione di film sottili.

Il secondo riguarda lo sviluppo l’allestimento di un impianto atto alla produzione di film sottili mediante tecnologia MS-PVD e dimensionamento delle opportune modifiche impiantistiche.

Il terzo riguarda l’analisi dei meccanismi di crescita di film sottili in Nitruro di Alluminio per la corretta comprensione delle correlazioni tra parametri di processo, proprietà meccaniche e prestazioni funzionali di un film sottile.

La scelta di sviluppare e implementare le conoscenze riguardo ai film di Nitruro di Alluminio è stata dettata da una relativa “gap of knowledge” sull’ottimizzazione delle proprietà meccaniche di questi film in funzione dei parametri di processo. In particolare i film di nitruro di alluminio presentano alcune peculiarità, come proprietà di semiconduzione elettrica, proprietà di piezoelettricità, isolamento elettrico abbinato a elevata conduzione termica, etc., che hanno fatto sì che in passato venissero molto studiate le proprietà funzionali di tali film, trascurando tuttavia quelle che sono propriamente definite come le proprietà meccaniche (durezza, modulo elastico, adesione al substrato, stati di stress residuo, etc.).

Nella moderna ottica di sviluppo di nuovi materiali si sta osservando la tendenza a progettare materiali in grado di fornire prestazioni complesse e che presentino contemporaneamente una combinazione di proprietà meccaniche, ottiche , elettriche e generalmente funzionali. Questi materiali sono recentemente definiti come “smart materials”.

Alla luce di questa tendenza e con l’impegno di ampliare alcune conoscenze specifiche, il presente lavoro di tesi ha avuto lo scopo di fornire un contributo scientifico per la comprensione dei meccanismi alla base delle correlazioni tra parametri di processo e prestazioni meccaniche e funzionali dei film in AlN, prodotti mediante tecniche MS-PVD.

2 Formazione e mobilità nel periodo Dottorale

Durante i tre anni di svolgimento del Dottorato di ricerca si è condotta un'attività di formazione preliminare allo svolgimento delle attività di ricerca scientifica specifica.

Parte delle attività di formazione sono state condotte attraverso corsi istituzionali erogati dal Dipartimento di Ingegneria Meccanica, altre attraverso corsi di formazione e seminari esterni.

La formazione ha riguardato contemporaneamente due macro aree: da una parte si è appreso le tecniche di produzione dei film sottili, prendendo in esame sia la fenomenologia dei processi di deposizione che le specifiche tecniche di produzione; dall'altra si sono approfonditi gli argomenti relativi alle tecniche di caratterizzazione meccanica, morfologica e compositiva di film sottili.

Di seguito vengono riportati in elenco i corsi di formazione effettuati.

Corsi della scuola dottorale:

- Controllo ed acquisizione dati (Labview core I)
- Controllo ed acquisizione dati (Labview core II)
- Metodologia di caratterizzazione avanzata delle superfici mediante FIB-EDS
- Metodologie di caratterizzazione avanzata delle superfici mediante SEM - EDS e TEM - EDS
- Le risorse e i servizi della biblioteca di area scientifica – tecnologica
- Fondamenti di caratterizzazione mediante diffrazione a raggi X
- Progettazione fattoriale degli esperimenti (DOE)
- Tecniche di microscopia a trasmissione e microanalisi
- Introduzione alla Failure analysis

Corsi, seminari e scuole di formazione esterne

- SVC Course "Thin film growth and microstructure evolution" (5/07/2010 Sheffield UK)

- 16a Scuola AIMAT – Bio-Nano-Meta-materiali: “Le piattaforme tecnologiche disponibili” (12-18/07/2010 Ischia IT)
- SVC Course C-323: High Power Impulse Magnetron Sputtering 26 Giugno 2011, Braunschweig, Germany .
- SVC Course SVC C-317: The Practice of Reactive Sputtering 26 Giugno 2011, Braunschweig, Germany
- Seminar on Nano-science, Microtechnology, Applied and New Materials. Seminar I - Dr. Christoph Eberl Karlsruhe Institute of Technology (KIT): Materials for Actuators and Sensors in Micro Electro Mechanical Devices (MEMS) for Automotive and Consumer Applications, DIMI 12 Settembre 2011.
- Seminar on Nano-science, Microtechnology, Applied and New Materials. Seminar II - Dr. Christoph Eberl Karlsruhe Institute of Technology (KIT): In-situ small scale testing, DIMI 5 Ottobre 2011.
- Workshop on Nano-science, Microtechnology, Applied and New Materials. Dr. Christoph Eberl Karlsruhe Institute of Technology (KIT): Digital Image Correlation – part I and part II, DIMI 19 Ottobre 2011.
- 17 Scuola AIMAT – SIB Advanced in Materials & Biomaterials (11-17 Luglio 2011, Ischia)
- Seminario teorico/pratico sull’utilizzo della tecnica a diffrazione raggi X RxD per l’analisi di film sottili. Presso IFIR – Istituto di Fisica di Rosario (Argentina) 3-7/12/2012
- Workshop “Nanomaterials for practitioner” Lecturer Dr. T.S. Sudarshan 28/05/2012 – Università Roma Tre
- Workshop Fischione Instruments Inc. “Preparativa dei campioni SEM e TEM” 19-20/06/2012 – Università Roma Tre

Partecipazione a Congressi e Conferenze

- Forum nazionale dei giovani ricercatori di scienza e tecnologia dei materiali (22-24/03/2010 Padova IT)

- International Conference on Fundamentals and Industrial Application of HiPIMS (6-7/07/2010 Sheffield UK)
- International panorama for thin film technology applied to srf cavities (4-6/10/2010 Padova IT)
- XX congresso nazionale A.I.V. Energia e materiali: Tecnologie a confronto e prospettive. Padova 17-19 Maggio 2011.
- 2nd International Conference on High Power Impulse Magnetron Sputtering (HIPIMS) (28-29 Giugno 2011, Braunschweig, Germany).

La formazione ha avuto maggiore specificità attraverso anche la partecipazione a vari progetti di ricerca. Tra i progetti di ricerca a cui il Dottorando ha avuto modo di partecipare i due di maggior rilievo sono stati: Progetto CNR-PROMO e Progetto NAMESUR.

Di seguito vengono descritti brevemente i due progetti.

A) Progetto di ricerca CNR-PROMO.

Il progetto prevedeva, nel suo complesso, lo sviluppo di metodologie di caratterizzazione per rivestimenti sottili duri e l'analisi dell'influenza delle proprietà meccaniche di superficie, come durezza e rugosità, sull'adesione del film.

L'attività del progetto si è svolta attraverso una preliminare attività di formazione attraverso una ricerca di carattere bibliografico, relativamente ai processi di deposizione PVD, CVD per la realizzazione di rivestimenti sottili duri per applicazioni tribologiche. Successivamente si è proseguito attraverso una completa campagna di deposizione di differenti tipologie di rivestimenti su differenti substrati, realizzati a differenti gradi di finitura superficiale.

La realizzazione dei campioni substrato e la loro caratterizzazione delle proprietà superficiali di durezza e rugosità è stata condotta direttamente dal dottorando presso i laboratori del DIMI, mentre la realizzazione dei rivestimenti è stata condotta presso centri di ricerca terzi o aziende (CSM di Roma, RTM Breda, Balzer).

A termine della realizzazione dei campioni, si è proseguito attraverso una completa caratterizzazione meccanica dei rivestimenti, mediante l'utilizzo di micro-indentatori e scratch tester. E' stata, inoltre, condotta una caratterizzazione compositiva e micro strutturale mediante l'utilizzo di SEM-EDS (Scanning Electron Microscope) e FIB (Focused Ion Beam).

In base ai risultati delle prove di caratterizzazione morfologica e meccanica dei vari rivestimenti si è potuto procedere all'elaborazione di un modello descrittivo, basato su mappe di cedimento) per la corretta interpretazione delle prove di scratch test e la stima dell'adesione.

I risultati di questo progetto di ricerca sono esposti nel capitolo 4 della presente Tesi

B) Progetto di ricerca NAMESUR.

Progetto NAMESUR è un progetto di ricerca finanziato dal MAE, che ha la finalità di promuovere l'interazione di ricercatori tra Italia e Argentina

Il progetto di ricerca presentato in collaborazione con il gruppo di ricerca del Dipartimento di Fisica di Rosario, ha come obiettivo finale lo sviluppo di rivestimenti in Nitruro di alluminio nano strutturati su differenti tipologie di substrati, come le leghe metalliche e non (leghe di Al).

Tale progetto ha permesso permanenze all'estero (presso l'istituto di Fisica di Rosario), di circa un mese l'anno, negli ultimi due anni di dottorato.

La partecipazione a tale progetto ha valenza come mobilità internazionale all'interno del periodo Dottorale.

I risultati delle attività sperimentali svolte durante il progetto NAMESUR sono esposte all'interno dei capitoli 7 e 8 della Tesi

3 Cenni alle tecniche di produzione dei film sottili

3.1 Definizione di film sottile e introduzione alle tecniche CVD e PVD

Si definiscono film sottili strati di materiali spessi tra frazioni di nanometri fino a vari micron di spessore. Tra le applicazioni principali vi sono: i dispositivi elettronici e la ricopertura di sistemi ottici. Anche se lo studio e l'uso dei film sottili è molto importante in molti ambiti della tecnologia, un'applicazione attualmente molto diffusa è la deposizione di film costituiti da materiali ferromagnetici per la realizzazione di dischi rigidi usati per l'immagazzinamento della maggior parte dei dati nel computer. Vi sono numerose applicazioni anche in campo medico, biologico e farmacologico. La prima applicazione più comune è stata nella fabbricazione degli specchi in cui un film sottile di metallo sul retro di uno strato di vetro forma una interfaccia riflettente. Nel passato era pratica comune formare tale strato metallico in argento, a partire dalla sua amalgama. Tale metodo fu inventato nel XVI secolo dai vetrai veneziani nell'isola di Murano. Per circa cento anni gli specchi Veneziani erano un segreto industriale e gli specchi, molto costosi, erano un lusso per pochi in Europa. Nel XVII secolo, mediante spionaggio tecnologico, la tecnica divenne nota sia a Londra che a Parigi. Gli artigiani parigini resero la tecnica industriale riuscendo a fabbricare specchi molto più economici. Attualmente gli specchi vengono fabbricati depositando uno strato sottile di metallo. Film sottili ceramici sono molto utilizzati per la loro alta durezza e resistenza ad attacchi chimici, nonostante la loro notoria fragilità. Film sottili di tale realizzazione sono perlopiù impiegati per la protezione di oggetti dalla corrosione, ossidazione ed abrasione. In particolare vengono utilizzati strati di protezione ceramica per ricoprire utensili da taglio e tale trattamento ne prolunga di molto la durata purché si mantenga l'integrità del rivestimento.

Il film sottile è un elemento tecnologico, assimilabile a trattamento dello strato superficiale di un dato oggetto, che ha la funzione di apportare modifiche superficiali di natura variabile a seconda delle tecnologie realizzative al fine di modificarne selettivamente alcune proprietà. Un processo di rivestimento superficiale è in grado di celare totalmente le caratteristiche del substrato all'ambiente circostante, al contrario la modifica superficiale mantiene in contatto il substrato con l'ambiente alterandone alcuni parametri.

La deposizione di un film, può essere definita come crescita atomistica o atomo per atomo, il risultato di tale processo potrà portare a strutture che vanno dal cristallino fino all'amorfo, con spessori che vanno dal mono-strato fino ad alcune decine di micron. La crescita del film atomo per atomo avviene soprattutto grazie alla presenza di atomi su una generica superficie ed alla loro mobilità.

Le proprietà cardinali di un film sottile si possono riassumere come di seguito:

- **Sticking coefficient**, ovvero il grado di adesione del film al substrato, che risulta condizionato dallo stato della superficie da rivestire (grado di ruvidezza, eventuale presenza di inclusioni particellari e di elementi contaminanti), e sarà tanto migliore quanto maggiori saranno l'energizzazione delle particelle durante la deposizione nonché il grado di pulizia del substrato;
- **Elevata stabilità chimica e meccanica**, nel caso in cui il substrato non sia eccessivamente deformabile, ossia assumibile come rigido, le caratteristiche sono condizionate da parametri di processo riguardanti il tasso e le modalità di crescita, eventuali contaminazioni gassose di reagenti indesiderati, parametri geometrici dell'impianto ed eventuale presenza di un bombardamento ionico;
- **Durevolezza e costanza delle prestazioni nel tempo**, si ottengono con strati ben adesi, di materiali scelti, assenza di inclusioni gassose e la stabilità dei parametri di processo durante le fasi di deposizione;
- **Bassi costi produttivi**, per renderne possibile la produzione nonché eventuali ulteriori sperimentazioni su larga scala;
- **Sostenibilità del processo di produzione**, ovvero ricerca di processi produttivi che siano in grado di valorizzare le risorse a disposizione, e che volgano l'attenzione all'aspetto dell'inquinamento e al livello di tossicità scaturito dal processo.

Lo sviluppo e l'interesse che stanno riscontrando i rivestimenti superficiali negli ultimi anni, è dovuto in gran parte alla disponibilità di nuovi metodi di deposizione, che possono fornire miglioramenti di alcune proprietà dei film sottili quali la morfologia, la composizione, la struttura, la coesione e l'adesione con il substrato.

Anche se i principi fondamentali della maggior parte di questi metodi sono noti da oltre mezzo secolo, i requisiti per lo sfruttamento su larga scala commerciale di questi, sono stati soddisfatti recentemente.

Le tecniche di deposizione richiedono l'uso di tecnologie avanzate per la loro applicazione, in particolare per quanto riguarda l'utilizzo di generatori di corrente e tensione elevati, controlli di processo tramite l'uso dell'elettronica, profonda conoscenza della fisica e chimica del plasma e sfruttamento della tecnologia del vuoto.

In riferimento ai film in nitruri e carburi, le tecniche di deposizione allo stato dell'arte risultano essere la Chemical Vapour Deposition (CVD) e la Physical Vapour Deposition (PVD), tecniche di deposizione molto interessanti, caratterizzate da elevata versatilità e ridotto impatto ambientale.

B.G.Wendler nel 2001 ha generato un metodo per la classificazione dei processi di deposizione, in cui asserisce che sono necessari solamente due parametri a tale scopo.

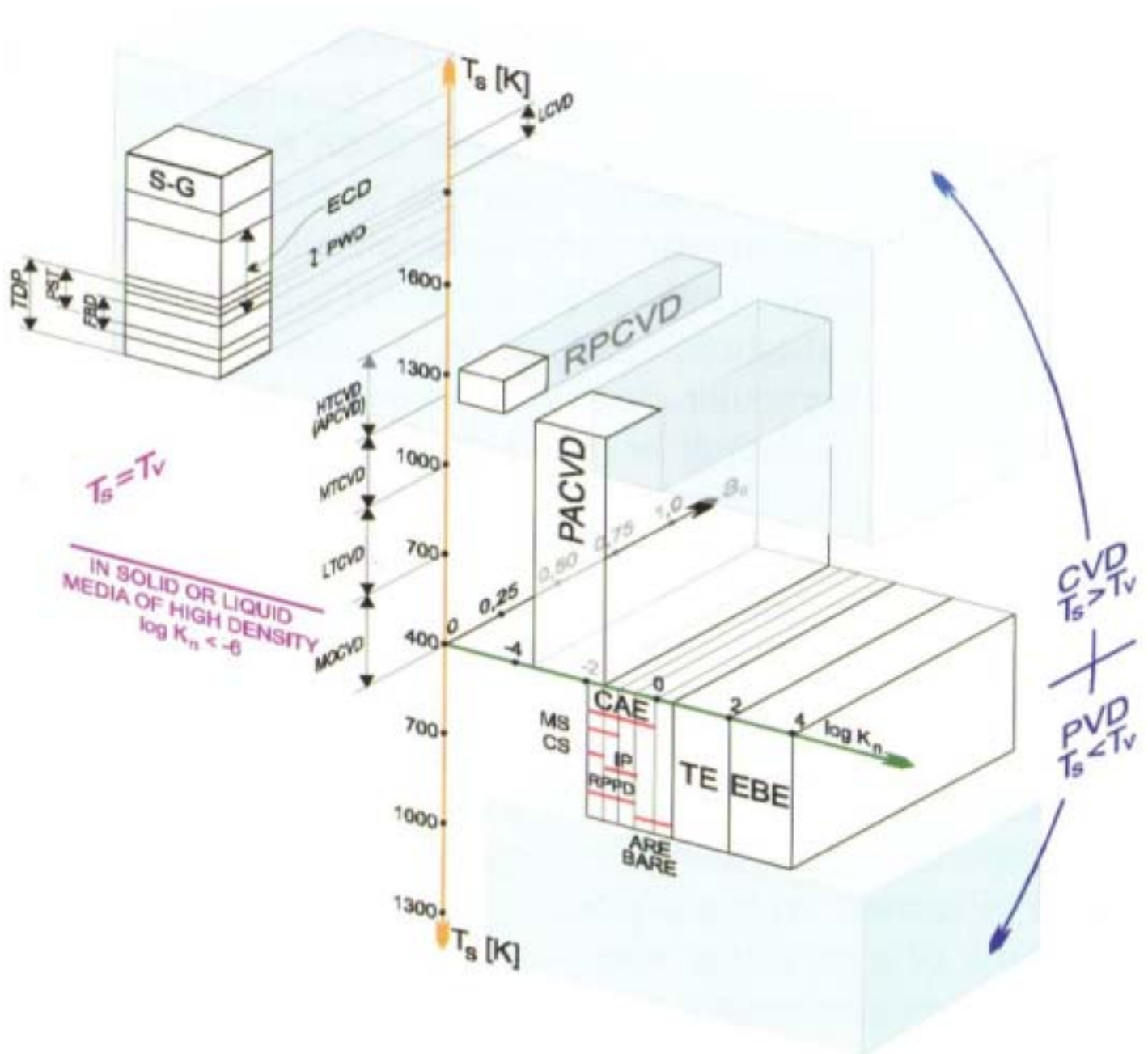


Figura 1: Diagramma di Wendler

In Figura 1 viene mostrato il diagramma di Wendler, che permette di effettuare una classificazione delle tecniche di deposizione in base ad alcuni parametri fondamentali [1]

Questi due parametri fondamentali sono:

La temperatura del substrato T_s espressa in Kelvin.

Il numero di Knudsen Kn , che è il rapporto fra il cammino libero medio l degli atomi o ioni usati per la costituzione del rivestimento ed una dimensione caratteristica D_r della camera di deposizione ($Kn=l/D_r$).

Con l'utilizzo di questi due parametri ogni processo di deposizione può essere rappresentato da un punto in un sistema di assi ortogonali in due dimensioni di coordinate (K_n , T_s).

Vi può essere nel caso esclusivo in cui vengano depositati rivestimenti in carburi o carbonitruri, una terza dimensione a_c , che sta ad indicare l'interazione fra carbonio e substrato.

Inoltre, si deve tener conto che nel caso in cui si facciano rivestimenti tramite la tecnica PVD, la temperatura (T_v) degli atomi o degli ioni depositati è maggiore rispetto alla temperatura della superficie del substrato (T_s), mentre nel caso della tecnica CVD, il gradiente di temperatura tra la superficie del substrato e quello della fase vapore nelle vicinanze del substrato è l'inverso rispetto alla Physical Vapour Deposition.

Le due tecniche CVD e PVD hanno in comune i seguenti principi di funzionamento:

All'interno della camera vengono generati vapori dei materiali che costituiranno il rivestimento;

I vapori si diffondono nella camera, raggiungendo i substrati, dove condensano.

La condensazione può avvenire in presenza di un gas di processo introdotto in maniera controllata nella camera.

Entrambe le tecniche pertanto possono essere raggruppate in quelle che vengono definite "Vapor Deposition".

All'interno di ogni tecnica vi sono ulteriori differenziazioni e raggruppamenti in funzione dei principali parametri di processo, come ad esempio: la modalità con il quale si effettua la vaporizzazione dei materiali solidi, tipologie di trasporto dei flussi gassosi, eventuali condizionamenti dei substrati, etc.

In Figura 2 viene riportato uno schema riassuntivo di alcune classificazioni all'interno delle famiglie di tecniche CVD e PVD.

All'interno di ogni sotto gruppo sono tuttavia possibili ulteriori differenziazioni a secondo di ulteriori specificità adottate nei processi produttivi.

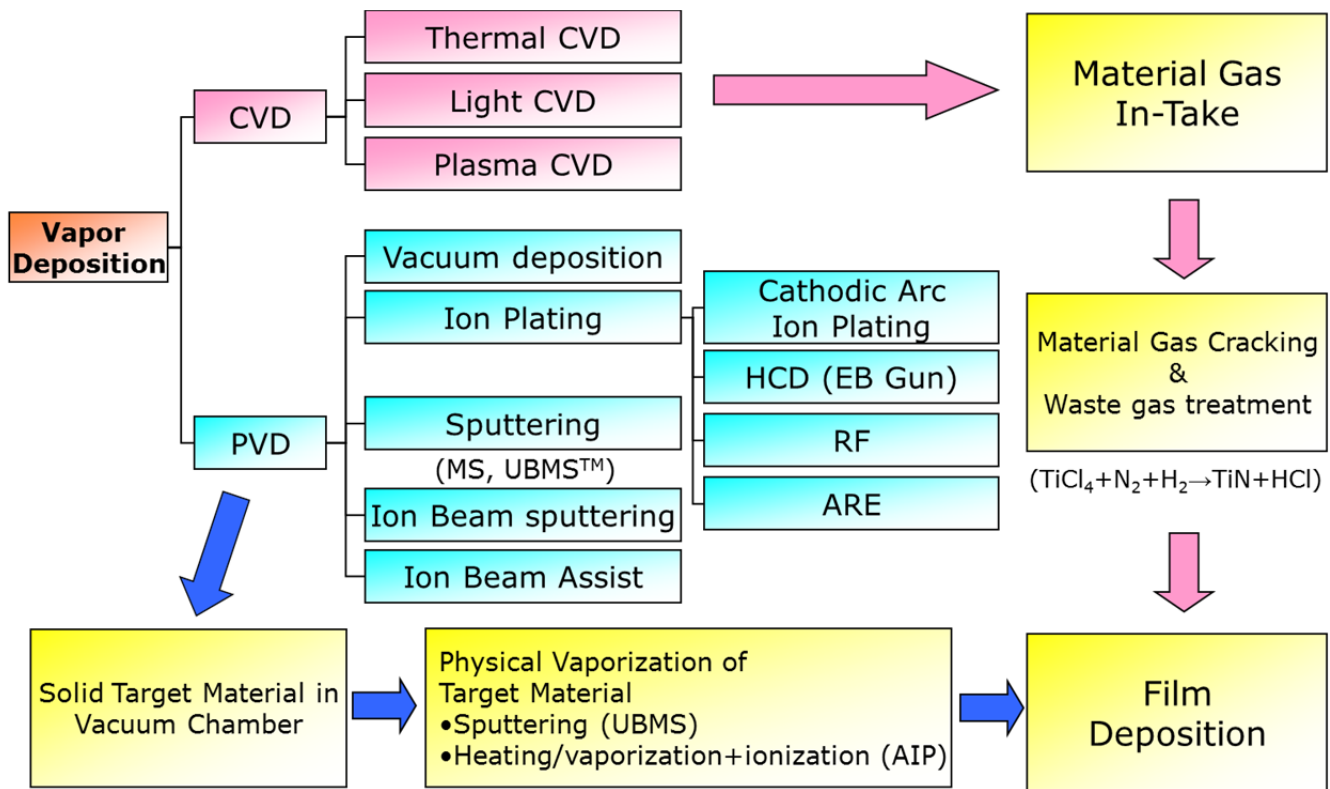


Figura 2: Schema riassuntivo delle tecniche Vapor Deposition

Di seguito segue un breve approfondimento sulle tecniche CVD.

TECNICHE DI DEPOSIZIONE CHEMICAL VAPOR DEPOSITION (CVD):

La deposizione chimica da fase vapore (CVD) è un processo di crescita di film spessi e/o sottili che consiste nel far reagire un composto volatile contenente uno o più elementi del materiale da depositare (precursore) con altri gas allo scopo di formare un composto non-volatile su un substrato opportunamente preparato. La tecnica può facilmente essere adottata per la crescita di una gran quantità di film e rivestimenti: possono essere cresciuti indifferentemente film metallici o a base di semiconduttori che possono essere ottenuti sia in forma cristallina che vetrosa, di elevata purezza e aventi ben precise proprietà. Mediante tale tecnica è possibile crescere film a stechiometria variabile controllandone con precisione la composizione e lo spessore, a costi realizzativi ed operativi relativamente bassi e ad alta compatibilità con i vari passaggi produttivi a livello industriale. Esistono diverse varianti della tecnica CVD, sviluppatesi soprattutto negli ultimi venticinque-trenta anni, fra le quali vale la pena ricordare soprattutto LPCVD (low pressure CVD), PECVD

(plasma enhanced CVD), LACVD (laser assisted CVD) e MOCVD (metalorganic CVD). Di quest'ultima tecnica si parlerà più diffusamente nel prossimo capitolo.

Tutti i processi CVD hanno in comune i principi di base del loro funzionamento e le apparecchiature utilizzate sono in ogni caso costituite da un apparato per la distribuzione dei reagenti, da una camera di reazione, da un sistema che fornisca calore ai substrati affinché le reazioni possano avvenire in maniera efficiente e da un sistema di rimozione dei prodotti secondari delle reazioni e dei gas esausti.

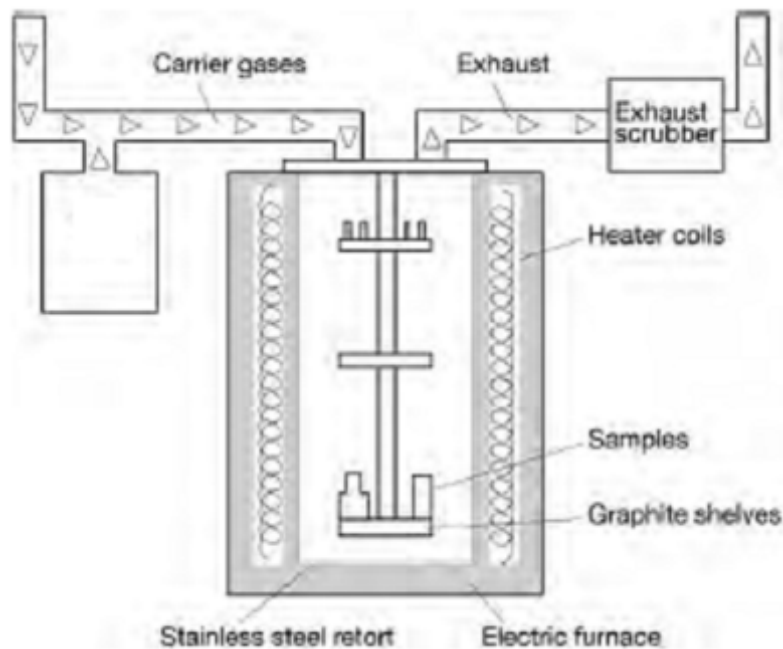


Figura 3: Schema di una camera per deposizioni CVD

Inoltre è possibile fare un'ulteriore distinzione fra sistemi a bassa temperatura e sistemi ad alta temperatura.

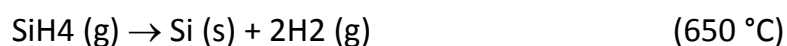
Sistemi a bassa temperatura vengono usati soprattutto nell'industria dei circuiti integrati per la deposizione di film a base di ossidi e nitruri di silicio e di vetri fosfosilicati e borofosfosilicati che vengono impiegati allo scopo di isolare, passivare o sigillare ermeticamente le varie parti della circuiteria sottostante: allo stato attuale della tecnologia esiste un limite superiore alla temperatura che può essere raggiunta (circa 450 °C) perché l'alluminio usato per la metallizzazione dei contatti dei dispositivi reagisce con il silicio al di sopra di tale valore.

La maggior parte dei processi CVD avviene comunque ad alta temperatura, ed i reattori impiegati possono ulteriormente essere classificati in hot-wall e cold-wall. I primi sono in genere di forma tubolare e il riscaldamento delle pareti viene raggiunto circondando il reattore con resistenze elettriche. In ogni caso temperature più elevate vengono mantenute in corrispondenza delle zone in cui avvengono le reazioni: il gradiente di temperatura infatti provvede ad un efficiente trasporto dei materiali. Un'opportuna scelta dei flussi e delle temperature consente di controllare accuratamente la composizione, la quantità dei dopanti e lo spessore dei film rivelandosi ideale per la deposizione di complesse strutture multistrato.

Nei reattori cold-wall invece vengono riscaldati soltanto i porta substrati, raffreddando contemporaneamente le pareti della camera di reazione con aria o acqua. Questo tipo di reattori viene impiegato soprattutto per la crescita di film epitassiali di silicio.

Per quanto riguarda le reazioni che intervengono nei vari processi CVD esse possono essere così classificate:

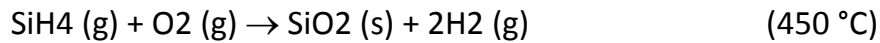
Pirolisi, che implica la decomposizione di specie gassose come idruri, carbonili e composti organometallici sul substrato mantenuto ad alta temperatura. Un esempio è la pirolisi del silano per produrre film di silicio policristallino o amorfo:



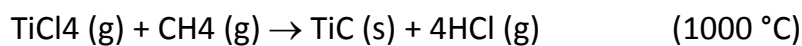
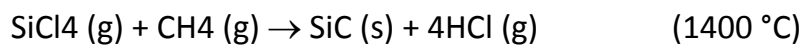
Riduzione, che utilizza l'idrogeno come gas reattivo per ridurre specie come alogenuri e composti contenenti ossigeno. Un esempio importante è la riduzione del SiCl_4 su wafer di silicio a cristallo singolo per produrre silicio epitassiale:



Ossidazione, in questo caso è l'ossigeno il gas reattivo introdotto in camera per favorire la deposizione di ossidi metallici. Reazioni industrialmente molto importanti sono quelle che portano alla formazione di film di biossido di silicio:



Formazione di composti, una grande quantità di coatings e rivestimenti a base di nitruri, carburi, boruri, può essere facilmente ottenuta mediante tecniche CVD: quello che è necessario è che gli elementi siano disponibili in una forma volatile e siano sufficientemente reattivi in fase gassosa. Alcuni esempi:



Disproporzione, le reazioni di disproporzione avvengono quando un metallo non volatile può formare composti volatili, tipicamente alogenuri, stabili a diverse temperature, nei quali il metallo è presente in due diversi stati di valenza (ad es. GeI_4 e GeI_2). In genere, il composto a valenza inferiore è più stabile a temperature più elevate. Di conseguenza il metallo può essere trasportato in fase vapore reagendo con l'alogenuro più volatile, quello a valenza più alta, per formare l'altro composto, più stabile.

Una tipologia di impianti molto utilizzata, soprattutto per questioni di costo impiantistico sono gli impianti definiti "Low Pressure Chemical Vapor Deposition" (LPCVD)

Negli impianti LPCVD la pressione dei gas reagenti è di circa 0.5 ~ 1.0 torr, molto più bassa della pressione di 760 torr degli impianti CVD tradizionali.

Per compensare le basse pressioni è necessario aumentare la concentrazione dei gas reattivi rispetto al caso dei reattori a pressione atmosferica. Gli impianti LPCVD commerciali sono costituiti da una camera orizzontale tubolare di quarzo di tipo hot-wall come quella riportata in figura 3.1. Pompe di grande portata sono richieste per mantenere la pressione operativa necessaria. Negli impianti CVD a pressione atmosferica si vengono a depositare, sulle pareti della camera di reazione, strati di film poco aderenti dai quali possono staccarsi delle particelle che andrebbero ad inquinare i film depositati sui substrati posti orizzontalmente.

Nei reattori LPCVD, a causa della bassa pressione di reazione, i depositi sulle pareti sono formati da film più densi e aderenti che difficilmente danno luogo ad inclusioni nei campioni; inoltre i substrati vengono disposti verticalmente all'interno della camera riducendo ulteriormente il rischio della formazione di impurezze. La tecnica LPCVD consente quindi di avere un grande controllo sulla stechiometria dei film prodotti, sulla loro purezza e sullo spessore degli stessi; consente inoltre di ridurre grandemente il rischio della formazione di pinholes.

Infine, numerosi wafer possono essere trattati contemporaneamente e questo, unito ad un'alta velocità di crescita, rende la tecnica particolarmente adatta per l'uso industriale.

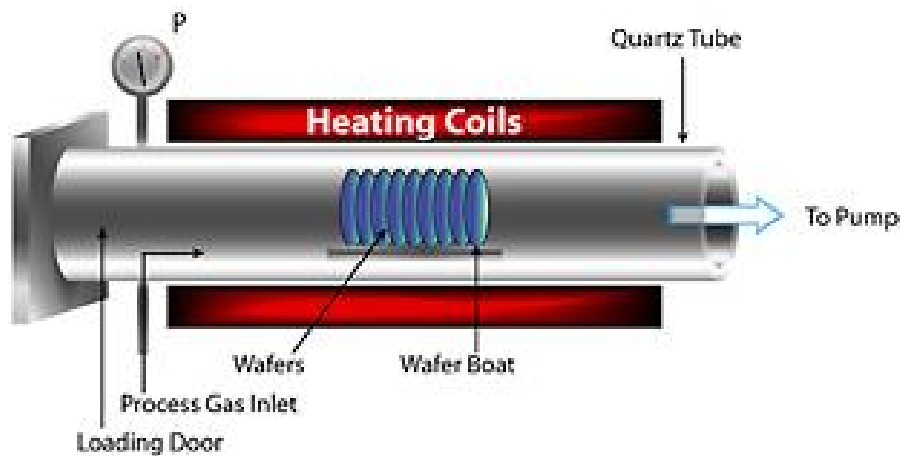


Figura 4: Schema di un impianto LPCVD hot-wall

Un'altra importante tipologia di impianti CVD, sono i cosiddetti "Plasma Enhanced CVD".

Nei sistemi PECVD una scarica al plasma è creata all'interno della camera in cui avvengono le reazioni CVD. L'ambiente di reazione è mantenuto a bassa pressione così come avviene negli apparati LPCVD. Per generare il plasma viene impiegato un generatore di radiofrequenze, le quali di solito sono comprese nel range che va da 100 kHz a 40 MHz, mentre le pressioni impiegate vanno dai millitorr fino a 5 ÷ 10 torr. In queste condizioni si creano ioni positivi ed elettroni il cui numero è dell'ordine di grandezza di $10^9 \div 10^{12}$ per cm^3 e l'energia media degli elettroni arriva fino a 10 eV. L'energia che si viene a sviluppare è tale da decomporre le molecole gassose in una grande quantità di ioni, elettroni, atomi allo stato eccitato, radicali liberi che interagendo tra loro fanno sì che le reazioni chimiche tipiche dei processi CVD avvengano a temperature molto più basse di quelle necessarie in

impianti che non si avvalgono del plasma. Questo vantaggio può essere sfruttato per effettuare deposizioni su substrati per i quali non è possibile raggiungere temperature troppo elevate.

Nella grande maggioranza degli apparati PECVD il plasma viene eccitato da un generatore di radiofrequenze accoppiando il reattore induttivamente con un magnete o capacitivamente con elettrodi a piatti: in entrambi i casi si sviluppa un potenziale simmetrico sulle pareti della camera. Potenziali troppo elevati sulle pareti vengono comunque evitati per impedire, o comunque minimizzare, lo sputtering degli atomi metallici delle pareti e la loro incorporazione all'interno del film.

Impianti PECVD sono largamente impiegati soprattutto per la deposizione di ossidi metallici e di rivestimenti a base di nitruri e carburi. Spesso è necessario rivestire ed incapsulare dispositivi microelettronici già fabbricati: simili dispositivi non possono tollerare temperature superiori a circa 300 °C per cui è indispensabile ricorrere ad una tecnica di deposizione che permetta di crescere il film a temperature relativamente basse. Un reattore a piatti paralleli, mostrato in Figura 4, viene di solito impiegato per questo tipo di crescite. I gas reattivi vengono prima introdotti lungo l'asse della camera e, successivamente, fluiscono radialmente attraverso i substrati rotanti posti su uno dei piatti di un condensatore accoppiato ad un generatore RF. Questa configurazione garantisce una ricopertura uniforme dei substrati. L'intero processo viene condotto a bassa pressione e velocità di crescita di circa 30 nm/min sono ottenibili con una potenza di 500 W.

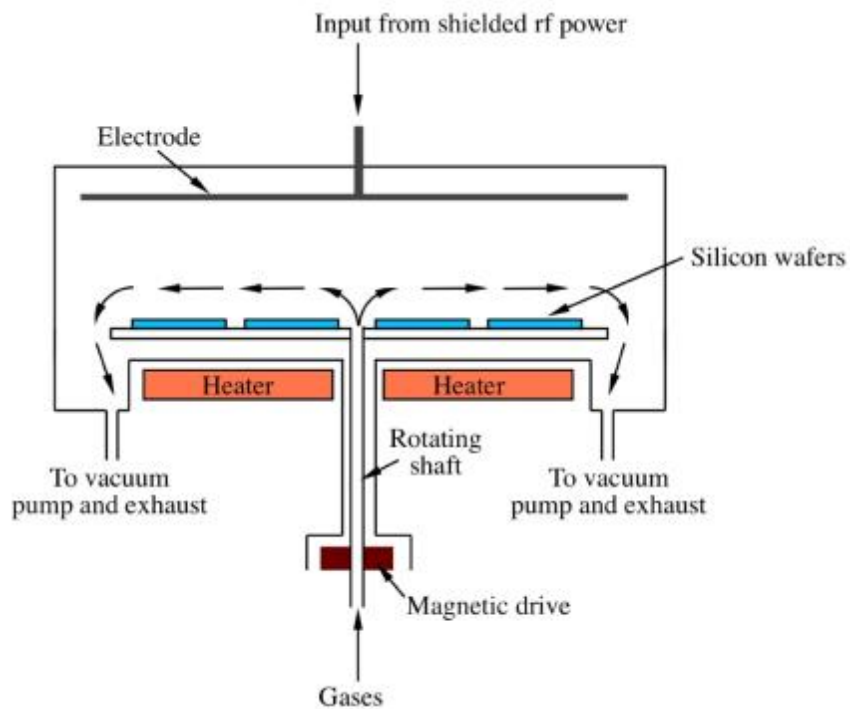


Figura 5: Schema di un impianto PECVD a flusso radiale

Si vuole chiudere questa breve descrizione degli impianti CVD con un accenno a una tecnica CVD particolarmente utilizzata per la creazione di film in applicazioni elettroniche, ovvero la Laser Assisted Chemical Vapour Deposition (LACVD).

Le deposizioni di tipo laser assisted prevedono l'ausilio di un fascio fotonico monocromatico per favorire e controllare meglio le reazioni sul substrato.

I meccanismi che intervengono in questo tipo di deposizione sono di due tipi e sono mostrati schematicamente in Figura 6. Il processo pirolitico permette al laser di riscaldare il substrato e di favorire la decomposizione dei gas su di esso, incrementando quindi il tasso di deposizione nelle zone irradiate. Ovviamente per adottare questa tecnica è necessario che il substrato abbia una temperatura di fusione superiore alla temperatura di decomposizione dei gas precursori. Un tipo diverso di LACVD sfrutta invece il processo fotolitico che consiste nella dissociazione diretta delle molecole gassose ad opera della radiazione incidente. Questa di solito è una radiazione ultravioletta, dal momento che molte molecole, per iniziare le reazioni di dissociazione, richiedono assorbimento di fotoni con lunghezza d'onda inferiore a 220 nm. Le radiazioni utilizzate nelle applicazioni pratiche sviluppano potenze dell'ordine di 20 mW, troppo basse per permettere deposizioni su

vasta scala e con velocità di crescita elevate, ma comunque sufficienti a favorire la deposizione nella zona colpita dal fascio incidente. Per questo motivo le uniche applicazioni pratiche di questo tipo di processo riguardano le deposizioni locali di rivestimenti metallici per riparare chip di circuiti integrati.

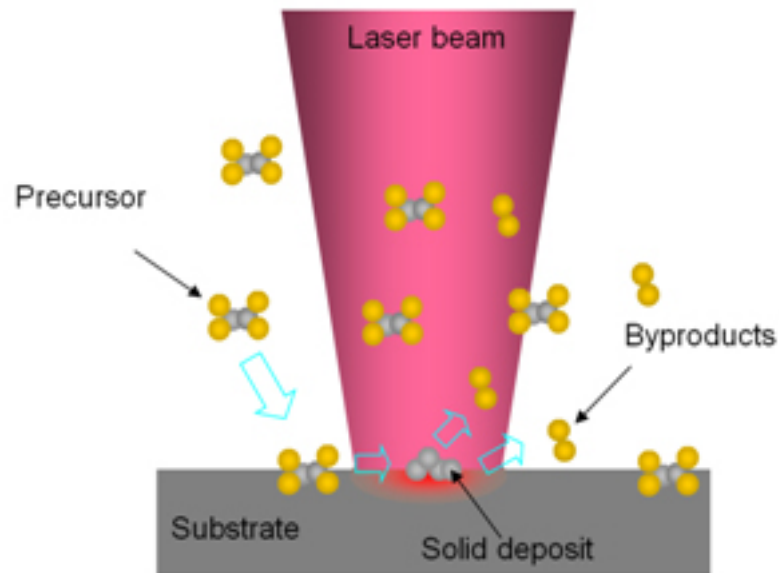


Figura 6: deposizioni LACVD

3.2 Produzione dei film mediante tecniche Physical Vapor Deposition (PVD)

3.2.1 Concetti generali sulle tecniche PVD

Le tecniche di deposizione Physical Vapour Deposition, come la stessa parola dice, consistono in tecniche di deposizione fisica da fase vapore. Ovvero è un processo fisico che determina inizialmente la vaporizzazione di un materiale che si vuole utilizzare come elemento costituente del film sottili, una successiva fase di trasporto del flusso gassoso in prossimità del substrato che si vuole ricoprire e la successiva condensazione a stato solido del gas sul substrato

Questa tecnica può essere divisa in tre processi fondamentali:

1. Evaporazione
2. Trasporto
3. Condensazione

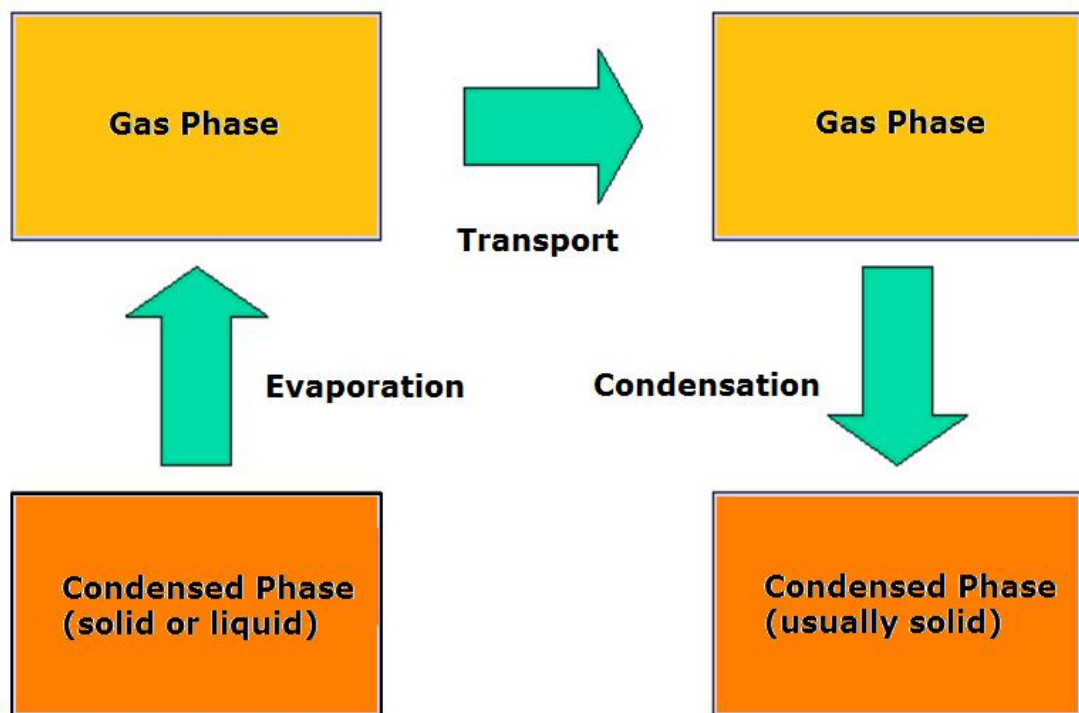


Figura 7: Schema delle fasi di realizzazione di un film mediante tecniche PVD

Vaporizzazione, in questa fase il materiale, che si vuole utilizzare come elemento costituente per il film, viene vaporizzato mediante un apporto di energia.

Vi sono differenti tecniche e processi per la realizzazione della fase di vaporizzazione, contraddistinte da differenti risultati sull'efficienza e sulla qualità del flusso gassoso prodotto.

In questa fase del processo i parametri fondamentali risultano essere l'energia di emissione degli atomi vaporizzati (ovvero l'energia cinetica degli atomi al momento della vaporizzazione), il valore percentuale di particelle ionizzate rispetto al numero di particelle emesse (percentuale di ionizzazione del gas), eventuale presenza di aggregati di particelle, eventuale emissione in altre forme, tipicamente emissione particellare in forma liquida altresì chiamate droplets.

Trasferimento, fase in cui le particelle diffuse in camera durante un processo di migrazione che le porterà verso il substrato, perderanno o acquisiranno energia in funzione del loro stato e delle caratteristiche degli altri elementi del processo.

In particolare, le particelle perderanno energia durante il trasferimento, e solamente quelle ionizzate potranno acquisirne attraverso l'uso di opportune configurazioni di campi elettrici. I parametri attorno cui ruota il processo in questa fase risultano essere l'interazione con l'ambiente della camera, quindi con gas residui o di processo, con eventuali plasmi. Campi magnetici invece saranno in grado di applicare delle modifiche sostanziali al cammino delle particelle dotate di carica, in particolare il cammino particellare potrà essere spiralizzato con aumentata probabilità d'interazione con l'ambiente da parte della particella stessa.

Condensazione, ovvero la fase in cui le particelle e atomi gassosi vengono a depositarsi sul substrato, andando a effettuare nuovamente un passaggio di stato da fase gassosa a fase liquida.

A seconda delle modalità con le quali viene effettuata la fase di vaporizzazione, trasporto e successiva condensazione sul substrato si possono ottenere molteplici classificazioni all'interno della famiglia delle tecniche PVD.

Nel paragrafo successivo vengono descritte alcune delle tecniche utilizzate per i processi di vaporizzazione dei target solidi;

Ulteriori differenziazioni sulle tecniche utilizzate si hanno in base alle differenti tipologie di accorgimenti e tecniche scelte per operare un efficace condizionamento nelle fasi di trasporto dei gas all'interno della camera di deposizione e nel condizionamento delle fasi di nucleazione e crescita del film sul substrato

3.2.2 Tecniche di vaporizzazione per le deposizioni PVD

Sono possibili differenti tecniche di vaporizzazione, ognuna contraddistinta da differenti condizioni di processo e funzionalità.

Gli elementi che contraddistinguono le differenti tecniche sono generalmente:

- le quantità di flusso gassoso prodotto (inteso come volume o massa di gas vaporizzato nell'unità di tempo)
- il livello energetico del gas al momento della vaporizzazione (inteso come l'energia cinetica posseduta dal gas al momento della vaporizzazione)

- il grado di ionizzazione del gas
- la purezza del gas prodotto (eventuali presenze di contaminazioni o micro droplets)
- condizioni operative delle sorgenti di vaporizzazione all'interno della camera
- costo del processo

Di seguito vengono esposte alcune delle tecniche di vaporizzazione più diffuse industrialmente.

A) Vaporazione Termica:

Questa è una delle tecniche più semplice e anticamente utilizzata per la vaporizzazione di un materiale e consiste nell'apporto di energia termica per mezzo di resistenze elettriche oppure con tecniche più sofisticate come cannoni elettronici.

In questa tecnica la sostanza da evaporare viene posta generalmente su di un filamento nel caso di materiali che "bagnano" il filamento stesso, altrimenti in vaschette (dette crogioli) costituite da un metallo alto-fondente, come tungsteno, molibdeno nel caso di crogioli conduttivi, si adottano invece realizzazioni in allumina nel caso si ponga la necessità di utilizzare contenitori dielettrici.

Il crogiolo o filo, collegato ad un trasformatore regolabile, viene percorso da un' elevata corrente elettrica, che lo riscalda per effetto Joule: il calore si trasmette al materiale contenuto nel crogiolo, vaporizzandolo.

La transizione dallo stato solido o liquido a quello gassoso avviene, ad ogni temperatura, con la velocità proporzionale alla differenza tra la tensione di vapore solido e la pressione di vapore circostante.

La tensione di vapore, inoltre, diminuisce al decrescere della temperatura con andamenti che rispecchiano quelli di figura:

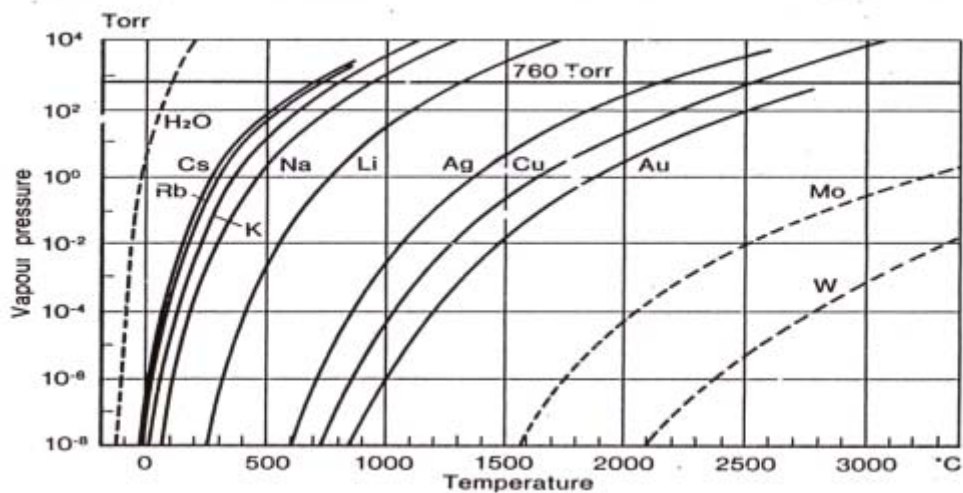


Figura 8: Diagramma di transizione di fase

Queste due considerazioni giustificano la necessità di lavorare in condizioni di vuoto medio-alte per agevolare il processo, da una parte, mentre dall'altra limita le probabilità che durante la formazione del rivestimento si formino inclusioni di particelle assimilabili ad impurità. La purezza del film depositato dipende da tre fattori: purezza del materiale da evaporare, contaminazioni indotte dal crogiolo, presenza di gas o particelle residue nella camera di deposizione. Nel primo caso si tenta di arginare la questione procurandosi delle matrici di materiale con dei gradi di purezza certificati, mentre negli altri due casi si può pensare di ovviare adottando alcune accortezze prima e durante il processo stesso, quali meccanismi di pulizia ionica o particellare in aggiunta ad un pompaggio molto accurato. Per ottenere una velocità di deposizione apprezzabile, il materiale vaporizzato dovrà raggiungere una temperatura per cui la sua pressione di vapore di circa 10 m torr.

Si elencano alcuni dei vantaggi dell'evaporazione termica:

Film ad alta purezza possono venir depositati da materiale/sorgente ad alta purezza;

L'evaporazione può essere selettiva ed attraverso l'uso di maschere si può definire l'area di rivestimento;

Il monitoraggio della velocità di deposizione è relativamente facile da eseguire attraverso l'utilizzo di spessimetri al quarzo per esempio.

Svantaggi dell'evaporazione termica:

Varie composizioni di miscele e leghe possono essere depositate con difficoltà, poiché non vi sono grandi margini di evitare il disproporzionamento delle stesse, dando origine così a rivestimenti dalla scarsa omogeneità con strutture variabili a seconda della composizione;

La linea di visione e le sorgenti ad area limitata, in processi di rivestimento di parti a geometria complessa, ne rendono aleatorie le caratteristiche, a meno dell'implementazione di idonei sistemi di movimentazione dei campioni da rivestire.

Camere da vuoto di grande volume sono generalmente richieste per tenere una distanza apprezzabile fra la sorgente di calore e il substrato, tuttavia l'aumentare delle dimensioni richiede condizioni più stringenti in termini di grado di vuoto in camera, onde evitare problematiche associate al concetto di libero cammino medio. In condizioni di vuoto che si attestano attorno ai 10^{-4} torr, il libero cammino medio è stimato attorno al mezzo metro. Si può infine stimare che la funzione densità di probabilità associata all'energia delle particelle condensanti conosca il suo massimo valore attorno ai 0.1-0.2 eV.

L'evaporazione mediante l'impiego di cannone elettronico, presenta un fascio di elettroni che colpisce il target, le particelle emesse in forma carica saranno accelerate da una differenza di potenziale (da 4 A 20 Kv) verso il substrato da rivestire, inoltre un magnete di deflessione a controllo della traiettoria degli elettroni. Si ottengono così maggiori velocità di evaporazione, minore contaminazione, migliore controllo della qualità del film, maggiore economia nell'utilizzo, non in fase di realizzazione.

B) Vaporazione per arco catodico (CAE):

Questa tecnica, appartenete alla categoria dell'Ion Plating, consiste nell'innescare una scarica ad arco in vuoto tra un catodo il cui materiale costituisce la parte da vaporizzare e le pareti della camera di deposizione (anodo). La scarica con, basse tensioni ed elevate correnti, dell'ordine di 50-100 A, si localizza su una regione molto limitata della superficie del catodo (nell'ordine di alcuni micron quadrati) creando così una intensa vaporizzazione unita ad significativa ionizzazione del materiale, e nel caso di introduzione di gas nobili, la

ionizzazione interessa sia le particelle di materiale sia quelle appartenenti al gas (la cosiddetta gaseous arc vaporization).

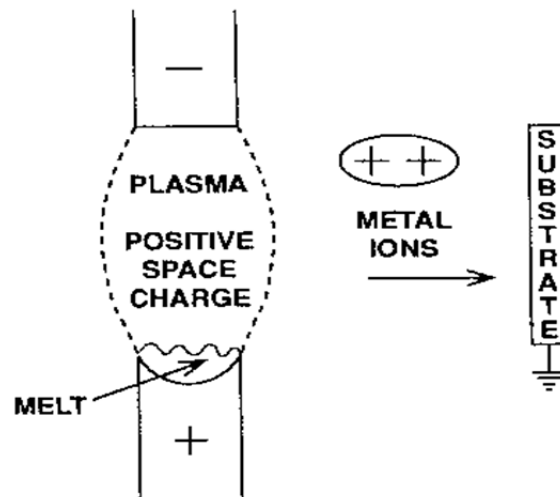


Figura 9: Generazione dell'arco catodico

Come conseguenza, il catodo nel suo complesso, rimane al di sotto della propria temperatura di fusione e può essere posizionato su qualsiasi parete della camera di deposizione.

La scarica generata si muove molto rapidamente sulla superficie e tale movimento può essere anche regolato e guidato con opportuni e sofisticati campi magnetici. I substrati da rivestire vengono mantenuti a una differenza di potenziale negativa per accelerare le particelle ionizzate. L'inconveniente maggiore legato a questa tecnica, è la presenza imprescindibile di emissioni di materiale in forma liquida, considerabile come un contaminante per l'omogeneità del film in crescita, sebbene questo presenti ottime caratteristiche in termini di adesione(sticking coefficient). Gli sviluppi della ricerca hanno portato alla realizzazioni di sorgenti ad arco catodico filtrato,

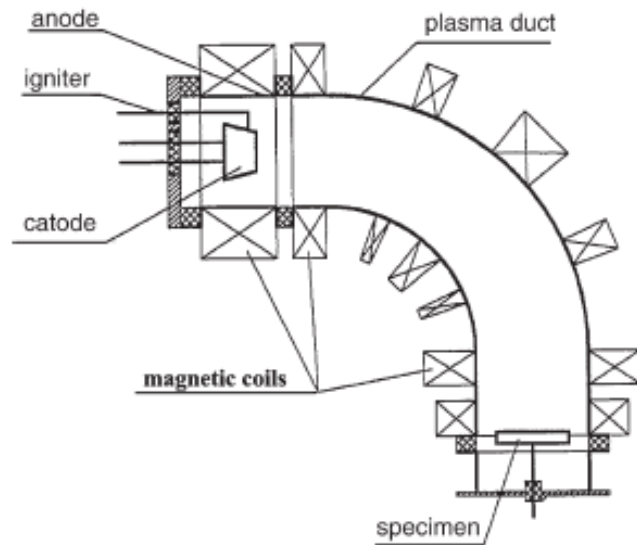


Figura 10: Deviatori magnetici di plasma

in cui, come da figura, l'applicazione di opportuni campi magnetici portano alla deflessione ed alla raccolta di materiale emesso in forma liquida, evitando che questo giunga al substrato andando così ad inficiarne le caratteristiche di purezza.

Altra variante del sistema è l'arco anodico, usato per sciogliere il materiale sorgente contenuto in un crogiolo. Il materiale vaporizzato, viene successivamente ionizzato al passaggio attraverso la scarica emessa dall'arco, formatosi tra un elettrodo ed il retro del crogiolo. Questo tipo di realizzazione non porta alla formazione particelle in forma liquida, o droplets, si presenta dunque come un'ottima soluzione per rivestimenti complessi geometricamente. Per entrambe le tipologie si presenta la necessità che impone che i materiali da vaporizzare possano essere esclusivamente di natura conduttiva. Le principali applicazioni di queste tecniche, arco anodico o catodico, filtrato o non filtrato, risiedono nel campo dell'utensileria ed altre applicazioni meccaniche.

La tecnica CAE può essere suddivisa in continuous arc evaporation e discontinuous o pulsed arc evaporation (PCAD). La pulsed arc evaporation consente di avere un ottimo controllo sul flusso di vapore e sulla formazione del rivestimento ceramico o metallico.

La realizzazione di un impianto PCAD è semplice e poco costoso. Spesso è basato su una scarica capacitiva operante a bassi cicli di frequenza, con un periodo dell'ordine del secondo. In ogni caso la potenza media in ingresso è molto ridotta rispetto a quella che viene usata con la sorgente ad arco continuo.

Per una maggiore efficienza della sorgente pulsata si usano alcuni accorgimenti, come l'omissione del raffreddamento a liquido e la riduzione delle dimensioni della sorgente.

Nonostante le differenze fra il sistema pulsato e quello continuo, rimane sempre il fenomeno descritto sopra riguardante la nascita di spot sul catodo.

Il pulsed cathodic arc può essere attivato nei seguenti modi:

- meccanicamente;
- elettro-meccanicamente;
- con l'uso di un fascio laser di eccitazione;
- con l'iniezione di plasma prodotto all'esterno;
- con l'iniezione di piccole quantità di gas.

L'attivazione del plasma consente di produrre i principali archi di corrente, che persistono per tutto il tempo necessario a scaricare il condensatore oppure ogni altra sorgente di corrente esterna.

Per risolvere l'inconveniente, che si verifica sia in AC sia in DC, relativo alla generazione di micro e macro goccioline (le cui dimensioni variano fra $0,01\mu\text{m}$ e $10\mu\text{m}$, le quali vanno a disturbare la crescita del film, sono state apportate alcune migliorie agli impianti. Queste riguardano fondamentalmente l'introduzione di filtri elettrostatici o magnetici, la cui funzione è quella di influenzare la traiettoria degli ioni. La deposizione CAE con l'aggiunta del filtro, prende il nome di FCAE.

C) Vaporizzazione per sputtering

La deposizione tramite polverizzazione (molto più usato il termine anglofono 'sputtering') descrive la deposizione di particelle vaporizzate da una superficie (target) attraverso un processo fisico di bombardamento mediante particelle pesanti, in cui il termine pesante sta essenzialmente a precisare che le particelle bombardanti sono delle stesse dimensioni rispetto a quelle del materiale da vaporizzare.

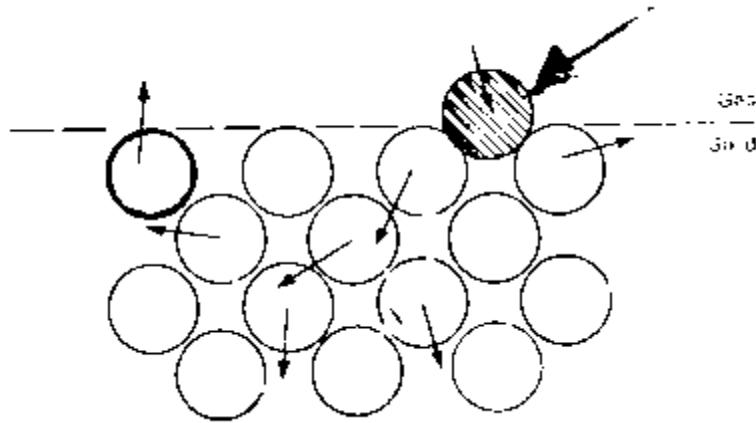


Figura 11: Meccanismo di sputtering

La polverizzazione, o sputtering, è un fenomeno fisico di vaporizzazione dove gli atomi superficiali sono espulsi fisicamente tramite trasferimento di momento dovuto ad un bombardamento energetico di particelle pesanti, costituite di solito da ioni gassosi introdotti in camera ed accelerati da un plasma su di un target posto ad una determinata differenza di potenziale, oppure in alcuni casi la sorgente (target) viene dotata di sorgenti di campi magnetici (note con il nome di magnetron, bilanciato o sbilanciato), oppure in ultima analisi alcuni casi prevedono che il plasma sia confinato in un cannone ionico che crea un bombardamento sul target in assenza di ulteriori plasmi in camera. Le particelle generate tramite lo sputtering giungono sul substrato con energie molto maggiori di quelle che si ottengono con metodi di evaporazione, tipicamente il massimo della funzione densità di probabilità si trova traslato di un ordine di grandezza, quindi attorno ai 1-2 eV. Inoltre con questo metodo vi è una grande possibilità di scelta dei materiali e dei substrati senza restrizioni alcune riguardo le temperature di fusione del materiale da vaporizzare, poiché la vaporizzazione è di fatto una polverizzazione condotta senza l'applicazione di gradienti termici alla sorgente. Vi sono inoltre ridotti fenomeni di riscaldamento del substrato, unicamente indotti dall'interazione col plasma, laddove ve ne sia. Il parametro da tenere in considerazione è tuttavia la resa (SPUTTERING YIELD), che determina la frazione di atomi che vengono emessi rispetto al numero di quelli incidenti la zona interessata dal processo.

In relazione a quest'ultimo parametro ci si può fare un'idea di come il processo di sputtering possa essere più o meno rapido a seconda delle caratteristiche del singolo processo.

Oltre alla distinzione già praticata, riguardo la sorgente e la relativa alimentazione si possono distinguere alcune tipologie particolari:

Sputtering DC in cui le specie cariche vengono accelerate da un campo elettrico continuo verso il target;

Sputtering RF nel quale l'accelerazione è prodotta da un campo elettrico variabile nel tempo con forma d'onda di tipo sinusoidale.

Questa costituisce una tipologia di sorgente utilizzata nel caso in cui sia necessario operare dei rivestimenti su oggetti dielettrici, evitando così che l'oggetto si polarizzi definitivamente inibendo così la prosecuzione del processo;

Magnetron Sputtering (sia DC sia RF), sia bilanciato che non bilanciato, dove le particelle accelerate via DC o RF subiscono una deflessione durante il cammino dovuta alla presenza del magnete, che ne spiralizza il cammino aumentandone così la probabilità di interazione. La sostanziale differenza tra la realizzazione di tipo bilanciato e non, è costituita dall'entità del confinamento del plasma. Nel caso del magnetron bilanciato il plasma risulta estremamente confinato nei pressi del target, come da figura:

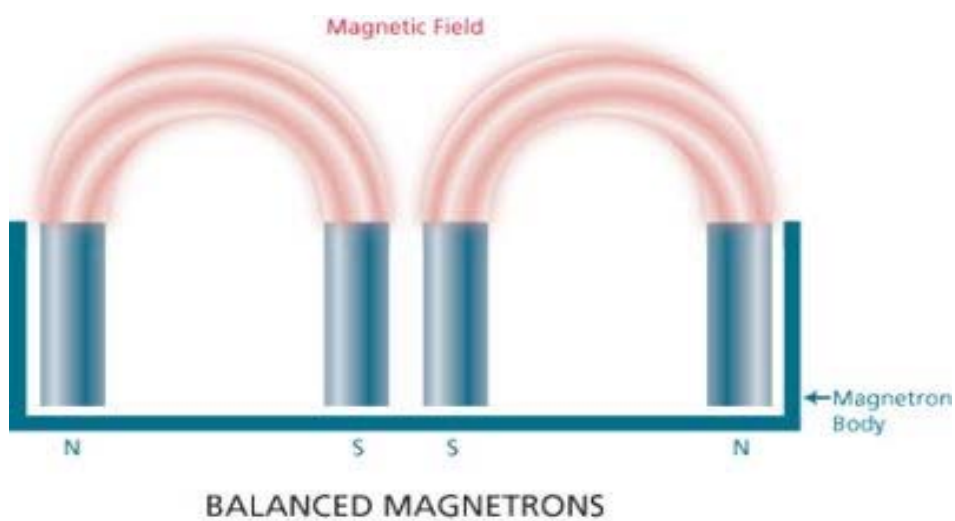


Figura 12: Magnetron bilanciato su campo chiuso

Nella realizzazione di tipo non bilanciato invece la configurazione delle linee di campo magnetico differisce dal caso precedente in quanto “aperta”. In questo genere di realizzazione il plasma viene in contatto non solo con il target ma anche con il substrato con evidenti vantaggi dovuti al bombardamento particellare indotto dalla presenza del plasma stesso.

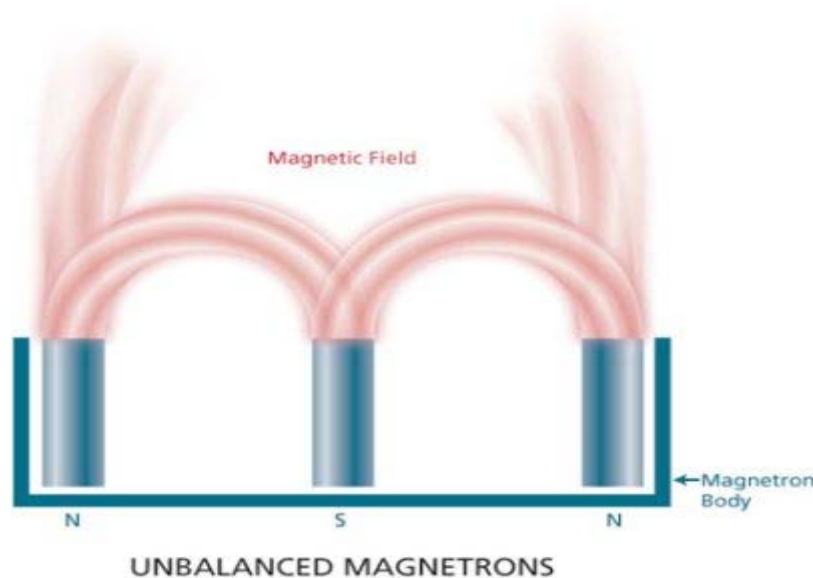


Figura 13: Magnetron non bilanciato con campo aperto

Entrando in dettaglio sui meccanismi di alimentazione dei target magnetron sputtering si ha pertanto che i target possono essere alimentati in corrente continua (DC) o in corrente alternata tramite un generatore a radio-frequenza (RF).

Nel caso di alimentazione in continua, la velocità di deposizione dipende dalla variazione della corrente e dalla pressione di sputtering.

A basse pressioni di lavoro gli ioni vengono prodotti lontano dal target e la probabilità che si disperdano nelle camera di lavoro è alta; il libero cammino medio degli elettroni prima dell'impatto con l'anodo risulta elevato, ne consegue una bassa efficienza di ionizzazione.

Fissata la tensione, un incremento di pressione porta ad una diminuzione del libero cammino medio degli elettroni, ad un aumento degli ioni prodotti ed ha correnti di flusso maggiori.

Però anche un eccessivo aumento della pressione può risultare negativo, a causa dell'aumento di elettroni scatterati.

Passando alla tensione alternata, la sua applicazione è stata sviluppata per depositare film sottili partendo da target non metallici.

Il vantaggio principale è che la tensione in RF può essere accoppiata con qualsiasi tipo di impedenza, rendendo possibile lo sputtering di quasi tutti i materiali indipendentemente dalla loro resistività.

La Federal Communications Commission ha fissato il valore della frequenza riservata ai processi con il plasma pari a 13,56 MHz.

Questa tecnica di sputtering funziona perché il target si auto-polarizza negativamente; una volta che ciò è accaduto il target si comporta esattamente come se fosse alimentato in DC. Il bias negativo è conseguente al fatto che gli elettroni hanno una mobilità maggiore rispetto agli ioni, che hanno maggiori difficoltà nell'inseguire il cambiamento periodico del campo elettrico. Gli elettroni rispondono alla variazione del campo elettrico, seguendolo, mentre gli ioni vedono solo il campo medio.

Una variante che può essere utilizzata durante questo tipo di deposizione è l'alimentazione del substrato in RF. Questa viene utilizzata per aumentare l'uniformità del plasma.

Come è già stato detto sopra, l'elettrodo a cui viene fornita l'alimentazione in un accoppiamento capacitivo tende ad avere un self bias negativo, questo può essere ottenuto con un generatore in radiofrequenza, una rete di adattamento ed un'antenna messa all'interno della camera in vuoto che è messa a terra.

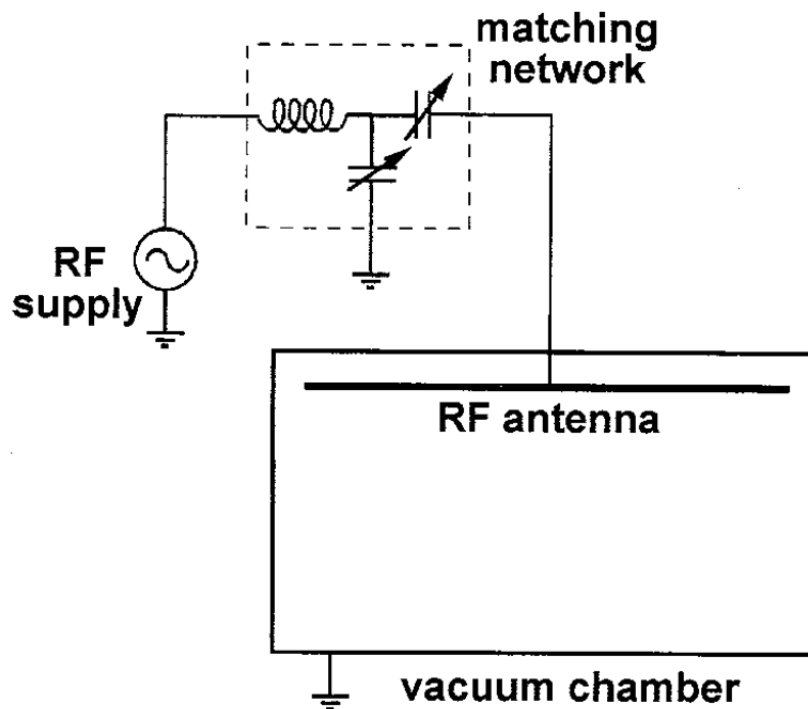


Figura 14: Schema di un sistema completo di alimentazione RF

I generatori RF hanno un'impedenza in uscita che generalmente si attesta sui 50Ω ; lo scopo della matching network è quello di aggiustare i valori di reattanza, per far sì che anche la rete e il plasma abbiano la stessa impedenza del generatore RF.

Per fare questo la rete di adattamento è composta da capacità variabili in parallelo e induttori fissi in serie. Le due capacità sono regolate automaticamente al variare delle condizioni del plasma in modo che la potenza riflessa sia nulla.

La spiegazione puntuale della generazione di un self bias è da trovare nel fatto che se due elettrodi formanti un condensatore non hanno la stessa area, come in questo caso in cui le aree sono quella del porta substrato (alimentato) e quella della camera (messa a terra), l'elettrodo alimentato andrà in self-bias, perché il flusso di ioni guidato dal generatore RF deve essere costante. L'elettrodo con l'area più piccola (tipicamente quello alimentato) tenderà ad un self-bias per aumentare il flusso di ioni verso l'altro elettrodo. Quando questo accade l'accoppiamento capacitivo è come se fosse alimentato in DC e le capacità della matching network rimangono fisse.

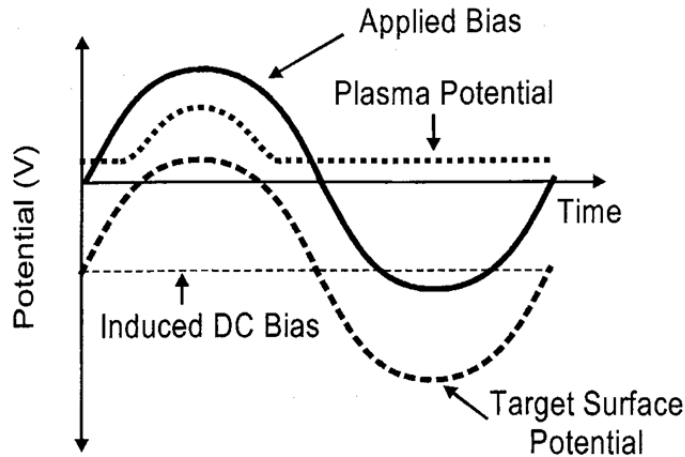


Figura 15: Andamento del potenziale nello sputtering RF

Per uno sputtering efficiente la superficie dell'elettrodo alimentato (AA), deve essere molto più piccola rispetto all'area dell'altro elettrodo(AT), che è costituito dal substrato, piastra porta-substrato, pareti della camera, il tutto messo a terra. E' stato dimostrato che il rapporto della tensione ai capi è proporzionale alla quarta potenza del rapporto fra le aree:

$$\frac{V_A}{V_T} = \left(\frac{A_T}{A_A}\right)^4 \quad (\text{Equazione 1})$$

La dipendenza dalla quarta potenza implica che un valore elevato di AT è molto efficace per aumentare il potenziale del target e minimizzare il bombardamento ionico dei dispositivi messi a terra.

Nel reactive magnetron sputtering, si va a sovrapporre un campo magnetico di forza B, con un campo elettrico E (è ciò che accade fra il target ed il substrato). Gli elettroni che si trovano nella zona ove ci sono questi due campi, sono sottoposti alla forza di Lorentz ed alla forza del campo elettrico:

$$F = \frac{mdv}{dt} = -q(E + v \times B) \quad (\text{Equazione 2})$$

dove q, m e v sono rispettivamente la carica, la massa e la velocità dell'elettrone.

Il campo magnetico B viene orientato parallelamente al bersaglio e perpendicolarmente al campo elettrico; questo viene fatto in modo che gli elettroni vengano bloccati vicino al target per migliorare l'efficienza di ionizzazione.

Per farlo vengono collocati sotto al target dei magneti disposti a "ferro di cavallo"

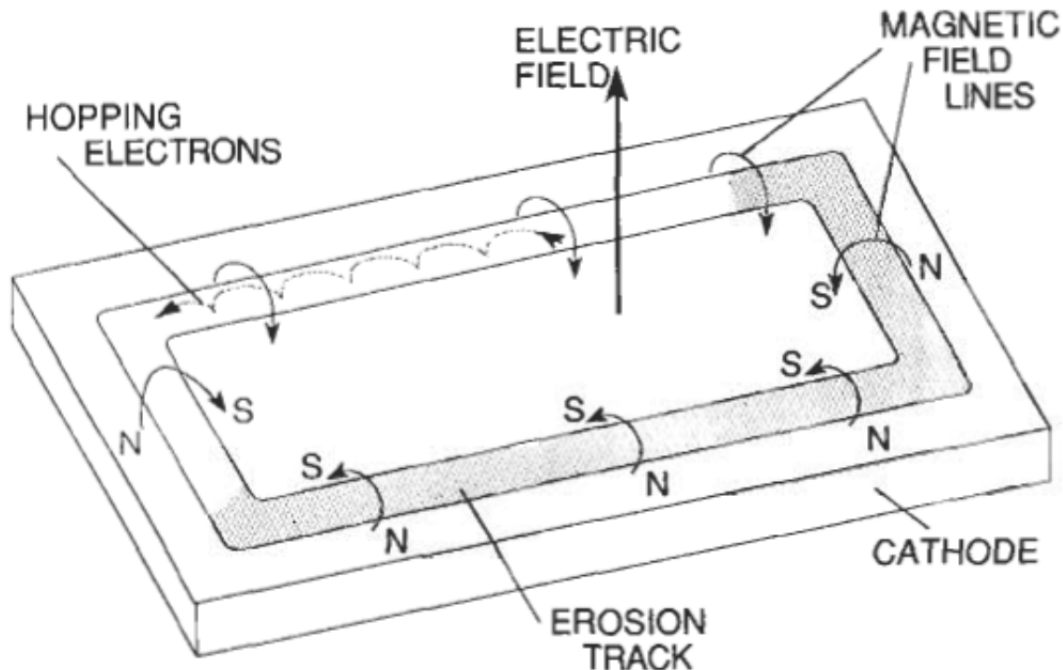


Figura 16: Schema dell'interazione fra campo magnetico e campo elettrico al target

In tal modo inizialmente le linee del campo magnetico sono emanate normalmente al target, per poi piegare con una componente parallela al target (componente magnetron) ed infine richiudersi completando il circuito magnetico.

Gli elettroni emessi dal catodo sono inizialmente accelerati verso l'anodo, con una traiettoria elicoidale; quando incontrano la regione del campo magnetico parallelo il loro moto si inverte rapidamente verso il target.

Un'altra tecnica di sputtering del quale si vuole fare menzione è: Ion beam sputtering deposition (IBSD), realizzazione per cui la presenza del plasma è relegata alla piccola camera di un cannone ionico, a differenza di altri processi di sputtering in questa realizzazione è previsto il raggiungimento di un grado di vuoto maggiore rispetto ai precedenti, poiché la presenza del plasma, coadiuvata dalla iniziale introduzione di generici

gas nobili, prevede un drastico innalzamento del regime pressorio presente in camera, evento assolutamente scongiurato nel caso di IBSD.

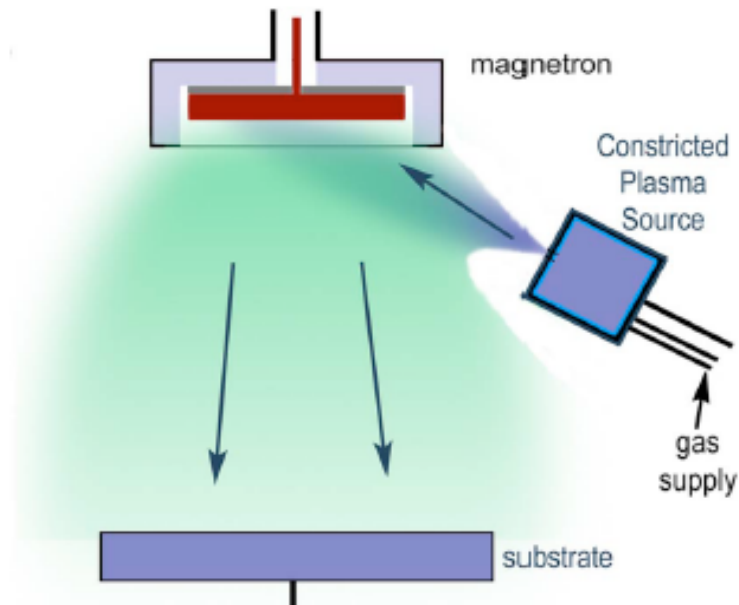


Figura 17: Schema di Ion beam sputtering deposition (IBSD)

Tra le processi Magnetron sputtering per la vaporizzazione del target vi è anche una tecnica particolare che consiste nel pulsare a alta frequenza il potenziale sul catodo. Tale tecnica viene chiamata: “high power pulsed sputtering deposition” (HPPMS), costituisce una tecnica di deposizione innovativa per cui si conservano completamente le caratteristiche di un sistema di sputtering con magnetron, per esempio, con l’introduzione di una sorgente molto particolare, in grado di fornire energia al sistema in maniera decisamente singolare. Le caratteristiche distintive saranno meglio esplicate nel secondo capitolo.

Elementi, leghe e miscele possono essere polverizzate e depositate, oltre a materiali alto fondenti, evitando peraltro problematiche legate al disproorzionamento delle stesse;

Il target di sputtering fornisce una stabile sorgente di vaporizzazione a vita lunga, si sono inoltre studiati sistemi, un esempio ne è la realizzazione ad anodo rotante, per arginare la problematica dell’erosione non omogenea;

In alcune configurazioni, la deposizione reattiva può essere facilmente realizzata usando specie gassose che vengono ionizzate dal plasma, qualora sia presente;

Le velocità di sputtering sono basse comparate a quelle che possono essere ottenute in evaporazione termica;

In molte configurazioni, la distribuzione del flusso di deposizione non è uniforme; si ricorre a movimenti definiti del substrato per ottenere film di spessore uniforme;

La maggior parte dell'energia incidente sul target diventa calore, che deve essere rimosso;

In alcuni casi, i contaminanti gassosi sono attivati nel plasma, creando contaminazione del film, fenomeno molto più accentuato che nell'evaporazione in vuoto;

In deposizioni a polverizzazione di natura reattiva, la composizione del gas deve essere accuratamente controllata per prevenire l'avvelenamento del target, con conseguente brusca variazione della resa di sputtering, oltre alla possibilità di compromissione del target stesso.

Considerando ora in maniera più analitica il fenomeno dello sputtering.

La fase di evaporazione, durante la quale avviene il fenomeno dello sputtering, governa la buona riuscita della deposizione.

Si può parlare di sputtering quando l'impatto di uno ione fa sì che ci siano una serie di eventi di collisione sul target, tali da espellere un atomo dalla matrice del target.

Lo sputtering è legato alla quantità di moto, che viene trasferita dagli ioni presenti in camera agli atomi della sorgente.

A tal proposito lo sputtering viene paragonato ad un "biliardo atomico" dove lo ione interagisce con le palle del biliardo, rimandandone alcune indietro verso il giocatore.

Anche se gli atomi di un solido sono legati gli uni agli altri tramite legami interatomici, mentre le palle da biliardo non sono legate fra loro, lo sputtering utilizza la teoria delle collisioni binarie elastiche, considerando che non ci siano eccitazioni atomiche e l'energia cinetica si conservi.

Si può ora introdurre quello che in letteratura è considerato il parametro fondamentale dello sputtering, l'efficienza di sputtering (S), definita come il numero di atomi o molecole espulse dal target per ione incidente.

L'efficienza di sputtering è legata ai seguenti fattori:

- 1) numero di atomi che vengono scalzati dal target per collisione primaria:

Questo termine è dato da $\frac{\bar{E}}{2E_t}$, dove \bar{E} è l'energia media degli atomi del bersaglio colpiti, risultato della media aritmetica fra la E_2 (energia cinetica trasferita agli atomi del target) ed E_t (energia soglia richiesta per spostare un atomo). Il fattore 2 al denominatore è necessario perché solo una parte degli atomi scalzati si muove verso il substrato.

$$\bar{E} = \frac{E_2 + E_t}{2} \quad (\text{Equazione 3})$$

$$E_2 = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} E_1 \quad (\text{Equazione 4})$$

dove M_1 ed E_1 rappresentano la massa e l'energia del generico ione collidente 1, mentre M_2 ed E_2 quelle del generico atomo colliso.

2) Numero di strati atomici che contribuiscono allo sputtering:

$$N = \frac{\ln\left(\frac{\bar{E}}{E_b}\right)}{\ln 2} \quad (\text{Equazione 5})$$

Dove E_b rappresenta l'energia di legame.

Seguendo un modello statistico, il numero medio degli strati atomici che contribuiscono può essere indicato come:

$$1 + N^{1/2} \quad (\text{Equazione 6})$$

3) Numero di atomi del target per unità di area (n_A)

4) Sezione $\sigma_0 = \pi a^2$, dove a è correlato al raggio di Bohr dell'atomo a_b ed ai numeri atomici Z_1 e Z_2 rispettivamente dello ione incidente e dell'atomo sputterato:

$$a = \frac{a_b}{\sqrt{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})}} \quad (\text{Equazione 7})$$

Unendo i quattro contributi si arriva all'espressione dell'efficienza S :

$$S = \frac{\bar{E}}{E_t} (1 + N^{1/2}) \sigma_0 n_A \quad (\text{Equazione 8})$$

Allo stato dell'arte i valori tipici di S spaziano fra 0,01 e 4, con un incremento dell'efficienza all'aumentare della massa e dell'energia del gas di lavoro.

3.2.3 Trasporto dei gas e teoria cinetica molecolare

Il trasporto dei gas all'interno della camera, dal target (o sorgente di emissione) fino al substrato dove avviene la formazione del film, avviene prevalentemente in maniera balistica. Ovvero grazie all'energia cinetica posseduta dagli atomi o ioni al momento della eiezione dal target.

In alcuni casi è possibile accelerare o deviare il flusso degli atomi con campi magnetici o campi elettrici, ovviamente questo metodo ha effetto solo sulle particelle aventi una certa carica elettrica. Per questo tra le varie tecniche di vaporizzazione si prediligono quelle che generalmente producono una elevata percentuale di ionizzazione, in quanto rendono possibile una maggiore libertà nella manipolazione del flusso durante la fase di trasporto.

Generalmente è comunque molto importante effettuare un dimensionamento della camera di deposizione tenendo in considerazione le traiettorie di emissione e le condizioni operative di vuoto.

La risoluzione delle condizioni operative del flusso di atomi durante il trasporto va affrontata tenendo in considerazione la teoria cinetica dei gas in regimi molecolari.

La teoria cinetica molecolare ci permette di avere un quadro generale a livello atomico di ciò che accade in una regione ben confinata, stabilendo che gli atomi o le molecole presenti in essa, siano in continuo stato di moto casuale, strettamente dipendente dalla temperatura del gas.

Sotto l'ipotesi di gas ideale si può affermare che:

- Un gas è costituito da un elevato numero N di molecole. Tutte le molecole di una stessa specie chimica sono identiche fra loro. Se si indica con m la massa di ogni molecola, la massa totale è $m \cdot N$. Se M è il peso molecolare, allora il numero n di grammomolecole (moli) è:

$$n = (m \cdot N) / M \quad (\text{Equazione 9})$$

- Il numero di molecole N_A contenute in una mole di gas prende il nome di numero di Avogadro: $N_A = N/n = M/m = 6.0255 \cdot 10^{23}$ molecole/grammomole. Siccome una mole di gas ideale alla temperatura di 273,15 K (0 °C) e alla pressione di 1 atmosfera ($1,013 \cdot 10^5$ Pa) occupa un volume di $2,24 \cdot 10^4$ cm³, ci sono circa $2,7 \cdot 10^{25}$ molecole

per m³. Questo implica che 1 μm³ contiene ancora un alto numero di molecole (circa 2,7 · 10⁷). In altre parole si ipotizza che anche un volume infinitesimo contenga un gran numero di molecole.

- Le molecole di un gas ideale vengono considerate come piccole sfere puntiformi impenetrabili e indeformabili che si muovono continuamente a caso. Nell'intervallo di temperature e pressioni in cui si può parlare di gas ideale, la distanza media di una molecola è dell'ordine di 3·10⁻¹⁰ m. In condizioni normali, la distanza media fra due molecole risulta essere circa 50 volte maggiore del diametro molecolare.
- Le molecole di un gas ideale non esercitano alcuna forza, né attrattiva, né repulsiva sulle altre molecole, fuorché quando urtano fra loro o contro una parete. Fra un urto e il successivo, pertanto, esse si muovono di moto rettilineo uniforme.
- Le pareti contro cui le molecole urtano sono lisce, e gli urti sono perfettamente elastici. Se v è la velocità con cui una molecola giunge su una parete, l'urto cambia solo la componente normale v_{\perp} , facendola diventare $-v_{\perp}$, cosicché la variazione è $-2v_{\perp}$.

In assenza di forze esterne, le molecole sono uniformemente distribuite in tutto il volume (V) del contenitore. La densità molecolare N/V è costante, cosicché in un elemento di Volume dV ci sono $dN = (N/V)dV$ molecole. Il volume infinitesimo dV deve essere piccolo rispetto a V , ma abbastanza grande perché dN sia grande.

Vale il principio del caos molecolare. In un gas isolato e in condizioni stazionarie, per ogni molecola tutte le posizioni e tutte le direzioni di moto sono ugualmente probabili.

Il risultato dei molteplici urti elastici e dello scambio di energia cinetica è una distribuzione della velocità molecolare che può essere estrapolata dalla formula di Maxwell-Boltzmann:

$$F(|\vec{v}|) = \frac{1}{N} \frac{dN(|\vec{v}|)}{dv} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot \left(\frac{m}{2k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot v^2 \cdot \exp \left[-\frac{mv^2}{2k_B T} \right] \quad (\text{Equazione 10})$$

L'importanza della funzione di distribuzione di Maxwell è che contiene tutte le informazioni necessarie a calcolare una qualsiasi variabile misurabile di un gas, come la pressione, la temperatura e la viscosità.

Usando la distribuzione di Maxwell, possiamo valutare la velocità maggiormente probabile, rappresentata dal picco della distribuzione:

$$v_{mp} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \quad (\text{Equazione 11})$$

la velocità media:

$$\langle |\vec{v}| \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \quad (\text{Equazione 12})$$

e la velocità quadratica media:

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3k_B T}{m} \quad (\text{Equazione 13})$$

Le molecole, anche in un gas ideale rarefatto, seguono un cammino tortuoso nel loro contenitore. Esse collidono continuamente l'una con l'altra e contro le pareti, cambiando direzione e velocità ad ogni collisione. Ad esempio, una molecola d'aria in una stanza è soggetta a bilioni di collisioni al secondo; anche se l'aria è rarefatta ad un milionesimo di atmosfera, è ancora soggetta a migliaia di collisioni al secondo. Per contro, il tempo di collisione è molto breve e per la maggior parte del tempo la molecola si muove libera dall'influenza delle altre, come mostrato in Figura 18

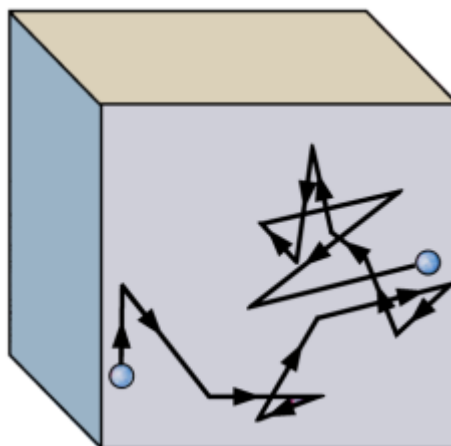


Figura 18: Rappresentazione di un regime molecolare

Se un gas non è inizialmente in equilibrio, queste collisioni sono responsabili del raggiungimento della situazione finale d'equilibrio in cui prevale la distribuzione maxwelliana delle velocità.

La discussione di un gas è particolarmente semplice se esso è così rarefatto che sono soddisfatte le seguenti condizioni:

- Ogni molecola passa una parte relativamente grande del suo tempo a grande distanza dalle altre molecole in modo da non interagire con esse. In altre parole, l'intervallo di tempo tra le collisioni è molto più grande di quello in cui avviene la collisione.
- La probabilità che tre o più molecole si avvicinino tanto da interagire simultaneamente tra loro è trascurabile rispetto a quella che soltanto due siano tanto vicine da interagire l'una con l'altra. In breve, le collisioni triple avvengono molto raramente rispetto alle collisioni a due particelle. Quindi l'analisi delle collisioni può essere ricondotta al problema meccanico relativamente semplice di due sole particelle interagenti.
- La distanza media tra le molecole è grande rispetto alla tipica lunghezza d'onda di de Broglie di una molecola. Il comportamento di una molecola tra le collisioni può allora essere adeguatamente descritto dalla traiettoria classica della particella, anche se può essere necessario un calcolo quanto-meccanico per descrivere una collisione effettiva tra due molecole.

Per descrivere il moto delle molecole vengono introdotti i tre seguenti concetti:

1. Il cammino libero medio, che rappresenta la distanza media percorsa da una molecola del gas fra due collisioni successive.
2. La frequenza di collisione, che rappresenta il numero di collisioni per unità di tempo subite da ciascuna molecola.
3. La sezione d'urto macroscopica di collisione, che rappresenta il numero di collisioni cui è soggetta una molecola per unità di lunghezza.

Viene ipotizzato che l'urto di una molecola con le altre avvenga casualmente. Inoltre si fa l'ipotesi che la probabilità che durante un intervallo di tempo, comunque piccolo (dt), una

molecola subisca un urto con un'altra molecola sia indipendente dalla storia delle collisioni passate.

Fissando l'attenzione su una particolare molecola in un istante qualsiasi, si evince che tale molecola ha una probabilità $P(t)$ di continuare a viaggiare per un tempo t prima che avvenga un urto con un'altra molecola. Il tempo medio τ in cui la molecola viaggia prima di subire l'urto successivo viene chiamato tempo libero medio della molecola. Allo stesso modo, la distanza media ℓ , che la molecola percorre prima di subire la collisione successiva (o la distanza media che ha percorso dopo l'urto precedente) viene detto cammino libero medio della molecola. Poiché vengono valutate grandezze medie, in questa trattazione si ipotizza che le molecole viaggino con velocità in modulo uguale alla media del modulo delle velocità $\langle |\vec{v}| \rangle$ e direzione casuale. Con questa approssimazione, il libero cammino medio ℓ e il tempo libero medio τ sono collegati dalla seguente relazione:

$$\ell = \langle |\vec{v}| \rangle \cdot \tau = \langle v \rangle \cdot \tau \quad (\text{Equazione 14})$$

Per valutare il libero cammino medio si ipotizza un modello di gas semplice, ma comunque in grado di illustrare e spiegare molti fenomeni sperimentali. Considerando il gas come costituito da molecole approssimate come sfere rigide con diametro d , si consideri una particolare molecola A che si avvicina ad un'altra B con velocità relativa $\langle v_{rel} \rangle$.

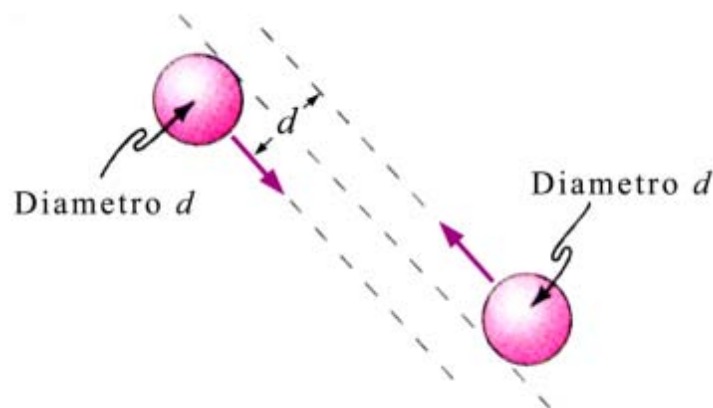


Figura 19: Approssimazione delle molecole a sfere rigide con diametro d

Se le forze tra le due molecole sono simili a quelle tra due sfere rigide, rispettivamente di raggi a e b , fra esse non si esercita alcuna forza finché la distanza tra i loro centri è $D > a+b$,

ma si esercita una forza estremamente grande se $D < a+b$. Se il gas è costituito da molecole identiche, che presentano diametro d , la condizione necessaria affinché avvenga un urto si può facilmente visualizzare immaginando che la molecola A porti con se un disco di raggio d , che ha il centro coincidente con quello della molecola A ed è orientato perpendicolarmente alla velocità relativa $\langle v_{rel} \rangle$. Allora, avverrà un urto tra le due molecole soltanto se il centro della molecola B giace nel volume spazzato dall'area $\sigma = \pi \cdot d^2$ del disco circolare immaginario portato da A.

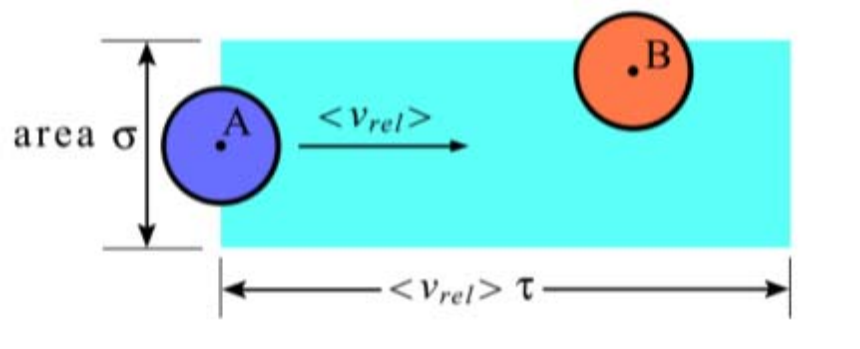


Figura 20: Interazione fra due molecole A e B

In realtà le molecole non si comportano come “palle da biliardo”. Le forze tra le molecole reali, pur essendo simili a quelle tra sfere dure, sono molto più complicate, comunque la similitudine con le sfere dure è una buona approssimazione. In ogni modo l'urto tra due molecole reali può ancora essere descritto rigorosamente per mezzo di un'area efficace σ (sezione d'urto per la collisione), che può essere calcolata con le leggi della meccanica quantistica, se si conoscono le forze molecolari. In questo caso non è più valida la relazione $\sigma = \pi \cdot d^2$, infatti in tal caso la sezione d'urto dipende anche dalla velocità relativa delle molecole. Comunque, con la relazione $\sigma = \pi \cdot d^2$ si continuano ad ottenere delle buone stime, utilizzando un diametro molecolare equivalente.

Può essere calcolato in prima approssimazione il tempo medio di collisione τ (tempo libero medio) di una molecola in un gas rarefatto costituito da N molecole identiche per unità di volume. Supponendo di conoscere la sezione d'urto, si prenda una molecola A in un istante qualsiasi; questa molecola si muove con velocità media $\langle v_{rel} \rangle$ rispetto ad un'altra qualsiasi molecola B con cui può urtare. Il disco immaginario di area σ , portato dalla molecola A viaggiante verso la molecola B, spazza in un tempo t un volume $\sigma \cdot t \langle v_{rel} \rangle$. Quindi questo

tempo t sarà uguale al tempo libero medio τ , se il volume così spazzato contiene un'altra molecola, cioè se $\sigma \cdot t \langle v \rangle \cdot N = 1$

Perciò :

$$\tau = \frac{1}{N\sigma \langle v_{rel} \rangle} \quad (\text{Equazione 15})$$

Questo risultato asserisce, che il tempo libero medio τ di una molecola è piccolo (o in modo equivalente, il suo rapporto di collisione τ^{-1} è grande) se:

il numero delle molecole per unità di volume è grande e quindi esistono molte molecole con cui una data molecola può urtare.

la sezione d'urto (σ) è grande.

la velocità media relativa delle molecole è grande.

Come già detto, la distanza media percorsa da una molecola prima di subire un urto è il libero cammino libero medio (ℓ). Tale cammino è dato dalla velocità media della molecola moltiplicata per il tempo medio di collisione:

$$\ell = \langle v \rangle \tau = \frac{\langle v \rangle}{\langle v_{rel} \rangle} \frac{1}{N\sigma} \quad (\text{Equazione 16})$$

Poiché le molecole che si urtano si muovono entrambe, la loro velocità relativa media $\langle v_{rel} \rangle$ è differente dalla velocità media $\langle v \rangle$ di una singola molecola; perciò $\langle v/v_{rel} \rangle$ si discosta dall'unità.

Per valutare tale rapporto, consideriamo due molecole A e B con rispettive velocità \vec{v}_A e \vec{v}_B . La velocità relativa \vec{v}_{rel} di A rispetto a B è allora uguale a :

$$\vec{v}_{rel} = \vec{v}_A - \vec{v}_B \quad \Rightarrow \quad v_{rel}^2 = v_A^2 + v_B^2 - 2\vec{v}_A \cdot \vec{v}_B \quad (\text{Equazione 17})$$

Se si fa la media di entrambi i membri di questa equazione $\langle \vec{v}_A \cdot \vec{v}_B \rangle = 0$, poiché il coseno dell'angolo tra \vec{v}_A e \vec{v}_B ha la stessa probabilità di essere positivo o negativo per molecole che si muovono in direzioni casuali. L'equazione diventa:

$$\langle v_{rel}^2 \rangle = \langle v_A^2 \rangle + \langle v_B^2 \rangle \quad (\text{Equazione 18})$$

Se non si fa alcuna distinzione tra la media del quadrato ed il quadrato della media e considerando le molecole identiche:

$$\langle v_A \rangle^2 = \langle v_B \rangle^2 \Rightarrow \ell \approx \frac{1}{\sqrt{2} \cdot N \sigma} \quad (\text{Equazione 19})$$

L'equazione di stato di un gas ideale permette di esprimere N (numero di molecole per unità di volume) per mezzo della pressione p e della temperatura T del gas. Pertanto:

$$\begin{array}{l} pV = nRT \\ n \text{ numero di moli} \\ R = N_A k_B \\ N_A \text{ numero di Avogadro} \end{array} \Rightarrow pV = NV \cdot k_B T \Rightarrow N = \frac{p}{k_B T} \Rightarrow \ell = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \cdot \sigma p} \quad (\text{Equazione 20})$$

3.2.4 Nucleazione e crescita del film

La fase di nucleazione e crescita del film sul substrato è un fase estremamente importante per il condizionamento delle proprietà meccaniche e funzionali del film stesso.

Elementi che fortemente condizionano tale fase sono ovviamente tutti gli eventuali condizionamenti fisici che si possono operare sulla superficie del substrato (es. aumento della temperatura del substrato, bombardamenti ionici, eventuali presenze di campi elettrici, etc.) e le condizioni con le quali si sono effettuate le precedenti fasi di vaporizzazione e trasporto dei gas.

Parametri caratterizzanti questa fase sono l'energia con cui le particelle giungono al substrato, la temperatura del substrato, presenza di ambienti gassosi reattivi, eventuale presenza di bombardamento ionico o particellare. La fase di condensazione è costituita a

sua volta costituita da tre momenti: deposizione sulla superficie del substrato, migrazione e nucleazione.

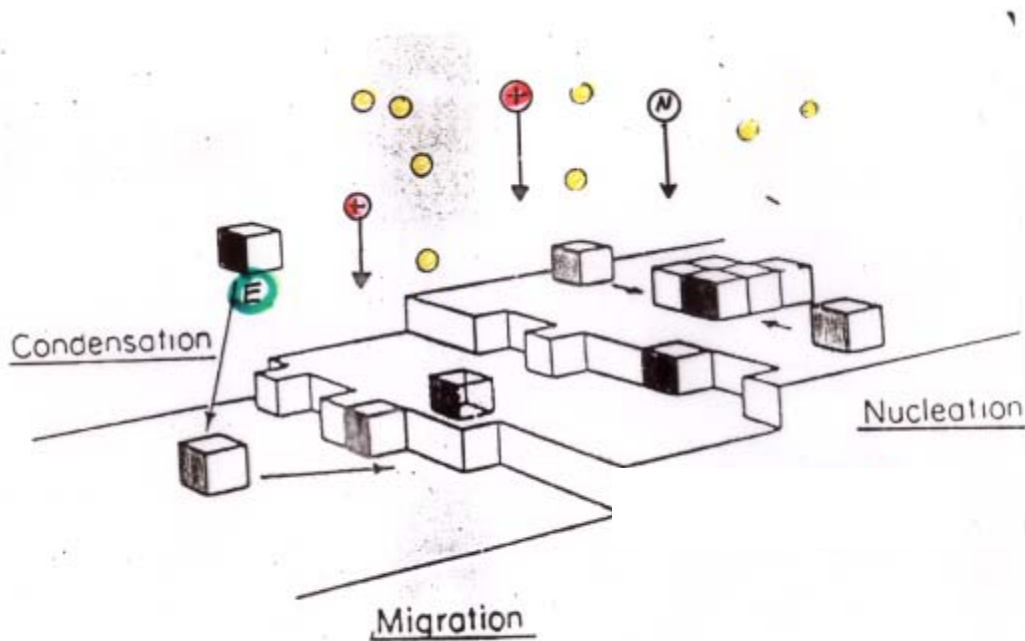


Figura 21: Schema semplificato dei fenomeni di condensazione

La fase di deposizione sulla superficie del substrato è quella fase in cui le particelle e atomi entrano in contatto con la superficie del substrato perdendo energia, dopo tale contatto generalmente non posseggono più energia sufficiente a distaccarsi di nuovo dal substrato, a causa del rapporto tra energia di legame con la superficie ed energia propria della particella, conservano tuttavia una certa quantità di energia tale a consentire loro di migrare sul substrato.

La migrazione, periodo in cui la particella condensata prende il nome "adatomo", descrive il cammino di questa, nonché eventuali collisioni con altri adatomi o con zone già nucleate fino alla circostanza in cui si troverà in corrispondenza di una posizione di legame stabile. I tempi legati alla mobilità degli adatomi sono principalmente legati all'energia propria dell'adatom, alle interazioni superficiali ed alla temperatura superficiale del substrato.

La nucleazione denomina la fase in cui gli adatommi migrando sul substrato, tra collisioni inter adatomo oppure con nuclei, sono alla ricerca di una posizione di legame stabile, che sarà proprio quella per cui l'energia di legame del sito risulterà maggiore rispetto all'energia posseduta dalla particella. La crescita del film, quindi la modalità di nucleazione dipende fortemente dai materiali e dalle energie del processo nonché dalle tecnologie adottate, si possono distinguere tre tipologie di crescita a seconda della natura dell'interazione tra adatomo e substrato.

La teoria di van der Merwe ipotizza la formazione in sequenza omogenea di monostrati, quella di Volmer-Weber propone una formazione in strutture tridimensionali non meglio definite, mentre la Stranski-Krastanov propone una morfologia alterata dello strato superficiale in prima istanza, ed una successiva nucleazione disomogenea a seconda delle caratteristiche della prima interfaccia, il tutto in funzione della mobilità degli adatomi. Generalmente la formazione del film avviene per isole, in cui attorno al singolo adatomo sia aggregano altri adatomi dando origine a formazioni sporadiche e sparpagliate, successivamente si trovano reti in cui le isole formatesi precedentemente sono giunte ad unirsi lasciando ancora molte regioni non coperte dal film, successivamente si troveranno formazioni buchi in cui le regioni non coperte risultano assai ridotte, per giungere infine ad una formazione di tipo continuo.



Figura 22: Fasi di nucleazione di un film sottile

In Figura 22 viene mostrato uno schema semplificato del processo di nucleazione di un film, partendo dalla formazione dei nuclei stabili, passando attraverso la fase di coalescenza, fino ad arrivare alla formazione di uno strato di film compatto e stabile tale da ricoprire completamente la superficie del substrato.

Entrando nel dettaglio si osserva che sia nelle fasi che precedono alla formazione dei nuclei stabili che in quelle successive, in cui avvengono i fenomeni di coalescenza, gioca un ruolo molto importante la mobilità posseduta dagli atomi presenti sulla superficie.

Se consideriamo un flusso di atomi J che entrano a contatto con la superficie del substrato, una volta a contatto con la superficie questi passano da una fase fisica gassosa a una fase adatomo (Figura 23).

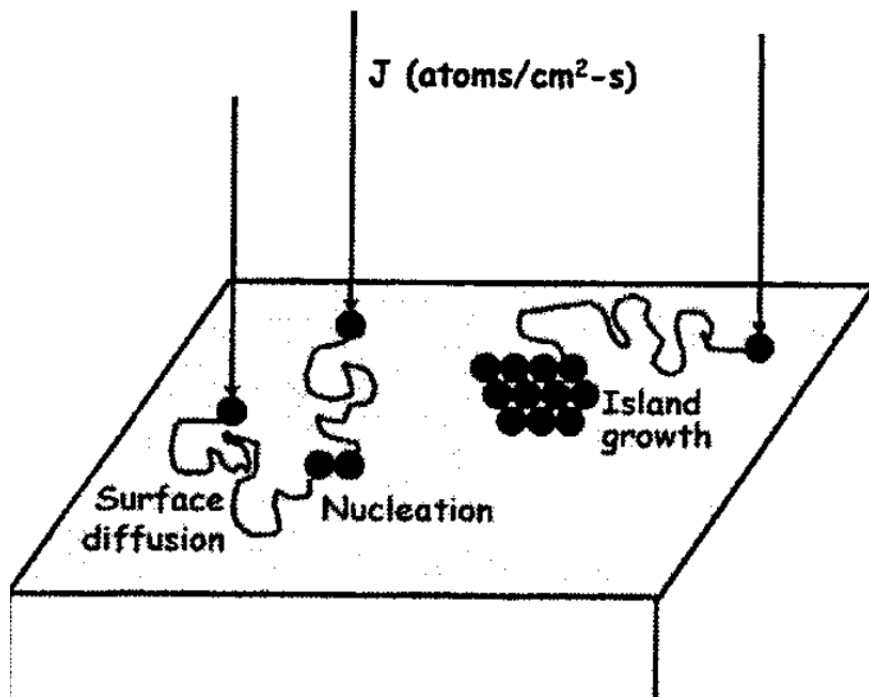


Figura 23: Rappresentazione di una fase adatomo

Durante questa fase sono di fondamentale importanza sia l'energia cinetica posseduta dagli atomi al momento dell'arrivo sulla superficie (questa condizione influenza tra l'altro anche la durata della fase adatomo), che il tipo di interazione chimico fisica con la superficie.

L'interazione degli atomi con la superficie può avvenire tra atomi del rivestimento in fase adatomo e substrato o tra atomi del rivestimento in fase adatomo e nuclei stabili di rivestimento già solidificati.

Nel primo caso le interazioni che tra le due tipologie di atomi governano quelle che sono definite le proprietà all'interfaccia del film e generalmente le proprietà di adesione del film stesso.

Le interazioni tra atomi di rivestimento già solidificato e le fasi adatomo invece determinano più in generale le proprietà meccaniche, morfologiche e microstrutturali del film.

Un modello energetico di interazione tra atomi in fase adatomo e nuclei stabili, può spiegare come avvenga la nucleazione o accrescimento di un film.

In riferimento alla Figura 24 , si osserva come l'interazione tra un atomo mobile e gli atomi disposti su uno "step" di un'isola consolidata avviene a un certo livello energetico.

Le interazioni tra atomi stabili e atomo mobili in fase adatomo hanno un certo livello di fluttuazione dell'energia potenziale. Generalmente la fase adatomo prosegue fino a che l'energia cinetica dell'atomo non risulta più sufficiente a uscire dalle buche di potenziale, e quindi l'atomo si ferma formando un legame stabile con gli atomi vicini.

Nel caso un atomo volesse passare da una struttura a step superiore a uno step inferiore è necessario superare un gap energetico superiore.

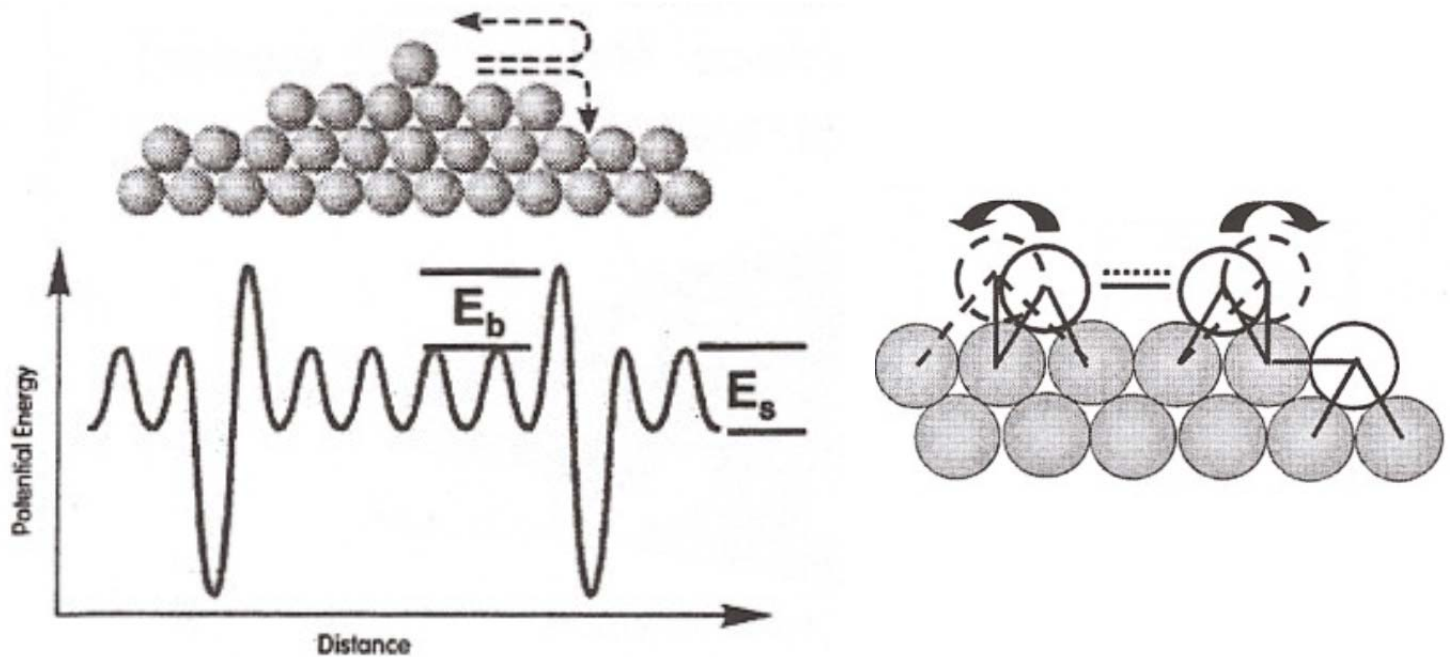


Figura 24: Fenomeno delle barriere energetiche nella fase adatomo

A seconda pertanto di quanta energia possiede l'atomo al momento del contatto della superficie e di quali siano le interazioni di legame con gli atomi stabili, si possono creare strutture che abbiano morfologie differenti.

In Figura 25 vengono schematizzate due tipologie di rivestimenti uno "step-flow" o detto anche "Layer by layer", che origina tipicamente film compatti e lisci e l'altro "multilayer" dove si hanno origine strutture più tridimensionali definite anche a terrazza

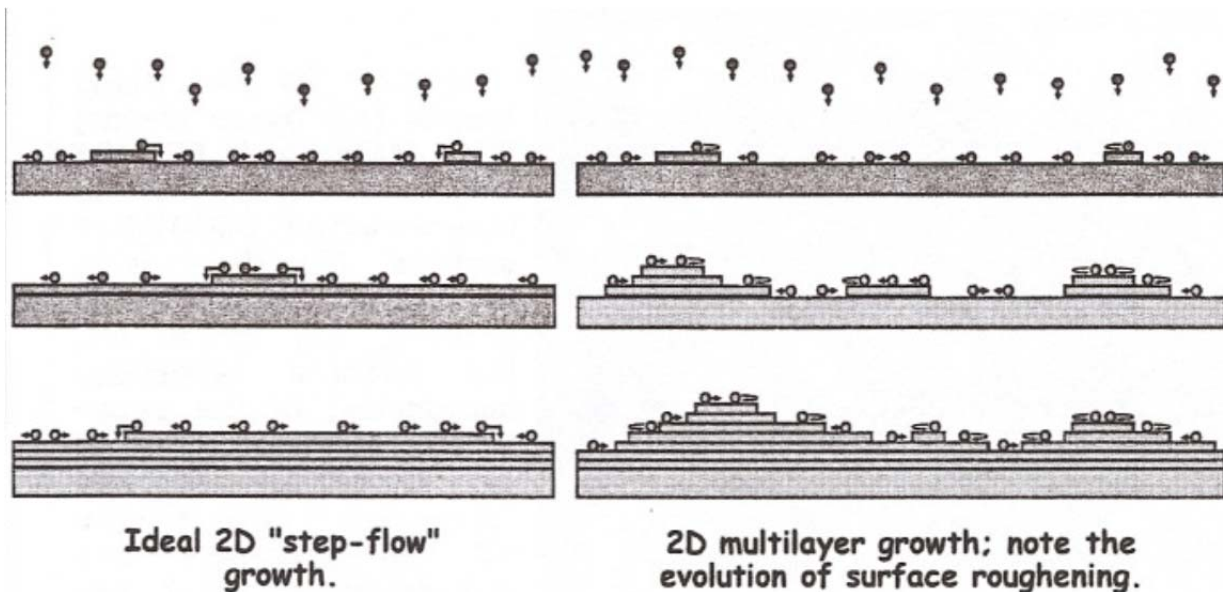


Figura 25: Tipologie di crescita step-flow o multilayer

Una tecnica molto utilizzata, soprattutto in passato, consiste nel riscaldare il substrato in modo da minimizzare l'energia ceduta dall'adatom durante la migrazione, con l'inconveniente di dover attendere che la temperatura di processo fosse raggiunta, oltre ad attendere che il substrato si raffreddasse al termine.

In fasi successive si è preferito l'utilizzo di cannoni per bombardamento ionico o particellare, che conferiscono all'adatom energia di natura elettrica o meccanica consentendone il prolungamento del cammino. Oltre ad agire sulla durata della migrazione, un bombardamento ionico o particellare aumenta la compattezza del film eliminando inclusioni gassose, a causa della formazione di tensioni interne elevatissime, in secondo luogo tende a livellare la superficie. Nello specifico caso, in presenza di un dispositivo di bombardamento, oppure in presenza di un processo qualsivoglia di energizzazione particellare, siamo in presenza di un processo di Ion plating.

Riepilogando si ha pertanto che i fenomeni che governano le fasi di nucleazione e crescita di un film sottile sono molteplici e generalmente dipendenti da:

- Tipologie delle tecnologie utilizzate per la vaporizzazione del target
- Condizioni energetiche del gas
- Percentuali di ionizzazioni
- Tipologia del gas
- Condizioni operative nel reattore di processo
- Presenza o meno di gas reattivi (parzialmente ionizzati o non)
- Condizioni e tipologia dei substrati
- Etc.

In ultima analisi la previsione dei fenomeni di crescita di un film è un argomento molto complesso, che non è possibile affrontare completamente in maniera generica e senza entrare nel merito di specifiche condizioni operative e tipologie di film.

Semplificando notevolmente il discorso e concentrandolo alle tipologie di film ceramici prodotti per mezzo di PVD, sono stati avanzati in passato modelli per l'analisi delle dipendenze tra alcuni parametri di processo e microstrutture dei film prodotti.

La microstruttura finale di un film ceramico dipende fortemente dalle condizioni di processo durante la crescita del film sottile.

Per dare una spiegazione a questa dipendenza negli anni sono stati sviluppati molti modelli, detti structure zone models (modelli a zona). Movchan and Demchishin svilupparono il primo structure zone model riguardante film metallici e ceramici, successivamente Thornton sviluppò un modello per i film depositati tramite il metodo dello sputtering, basandosi su due parametri: la temperatura (T_s), normalizzata rispetto ad un valore di riferimento (T_m) e la pressione del plasma.

Thornton individuò quattro zone:

- zona 1, dove la struttura è caratterizzata da grani sottili, accresciuti in direzione parallela al flusso di atomi;
- zona 2 e zona T, dove la crescita colonnare risulta uniforme e la dimensione dei grani tende ad aumentare con T_s/T_m ;
- zona 3, dove i grani tendono a svilupparsi in maniera globulare.

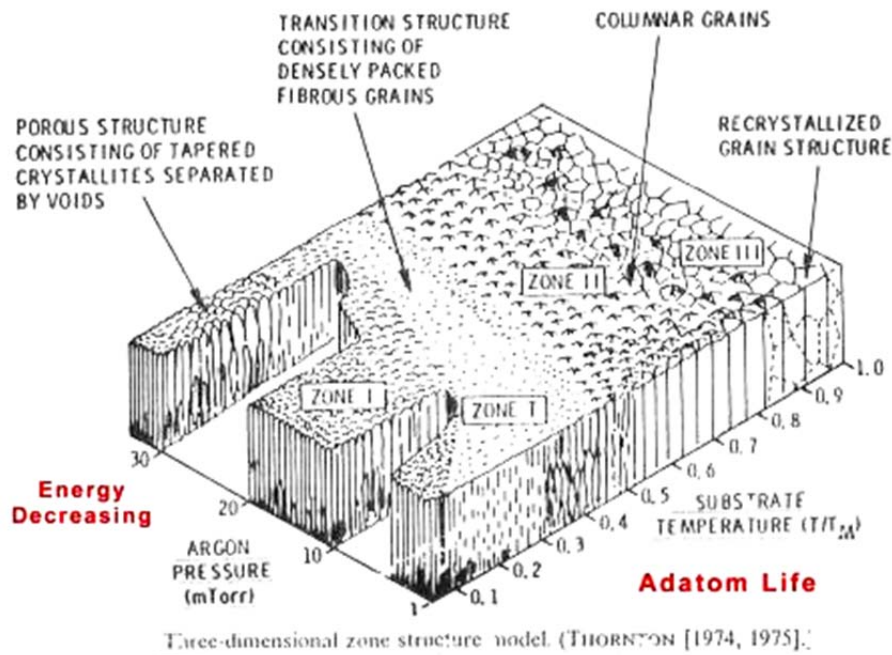


Figura 26: Diagramma di Thornton

A seconda della disposizione degli atomi nel reticolo, i materiali possono essere classificati in tre differenti categorie:

1. Amorfi
2. Monocristallini
3. Policristallini

Nel caso dei film sottili in nitruro di alluminio l'attenzione verrà focalizzata sui policristallini, le cui caratteristiche principali possono essere riassunte dalla dimensione dei grani, dall'orientazione preferenziale (reticolo) e dalla densità. I film policristallini possono essere a loro volta divisi in ulteriori tre categorie:

- Non-textured: i cristalli sono orientati casualmente;
- Textured: c'è una direzione preferenziale, indicante che molti cristalli crescono in una direzione specifica, ma senza una relazione epitassiale con il substrato;
- Epitaxial: I cristalli hanno un'orientazione preferenziale coerente con quella della superficie del substrato.

Le proprietà e la struttura finale del film sottile dipendono fortemente da come viene effettuato il processo di formazione.

La crescita del film di AlN segue il processo di Volmer-Weber, caratterizzato da quattro fasi principali di crescita: nucleazione e formazione delle isole, coalescenza delle isole, formazione di canali preferenziali, formazione del film continuo.

Inizialmente, il flusso di ioni provenienti dal target, viene a contatto con il substrato, dopo l'avvenuto contatto possono accadere tre fenomeni: gli atomi aderiscono perfettamente al substrato; gli atomi diffondono sulla superficie, se hanno sufficiente energia e interagiscono con gli altri atomi adsorbiti (adatom) oppure il terzo fenomeno che può accadere è l'immediata rievaporazione degli stessi (resputtering).

Il primo step del processo, la nucleazione, avviene quando piccoli gruppi di atomi adsorbiti, detti nuclei, iniziano a condensare. Prima che i nuclei crescano andando a formare un'isola, devono raggiungere una dimensione minima detta grandezza critica del nucleo.

La velocità di formazione della dimensione critica dipende dalla capacità degli atomi adsorbiti di diffondere e collidere l'uno con l'altro; in altre parole la condensazione dei nuclei sarà determinata dalla diffusione superficiale e dall'energia di legame.

Se l'energia di attivazione per la diffusione superficiale degli adatom del substrato è molto elevata, ci sarà prevalentemente un fenomeno di rievaporazione; i nuclei cresceranno esclusivamente grazie al materiale ricevuto direttamente dalla fase vapore.

Maggiore è l'energia di legame fra gli atomi adsorbiti ed il substrato, minore è la dimensione critica dei nuclei e maggiore la frequenza di nucleazione.

Il successivo accrescimento dato dall'unione dei nuclei dà origine a quei composti che vengono detti isole.

Un film costituito da una densa quantità di isole diventa continuo per spessori molto bassi, poiché queste isole verranno a contatto velocemente e cresceranno insieme per quasi tutto il processo di deposizione. Contrariamente in un film costituito da poche, ma grandi isole questo meccanismo si instaura per spessori del film più elevati.

Il secondo step del processo è la coalescenza di alcune isole, che si uniscono per formare i grani del film continuo, l'effetto della nucleazione è comunque ancora visibile: possono essere distinti bordi di grano grandi laddove l'energia di nucleazione è elevata e bordi di grano fini ove l'energia di nucleazione è bassa.

Pertanto la fase di nucleazione è da considerare la più importante di tutto il processo di formazione, perché sia in film spessi che sottili influenza drasticamente la struttura finale. Nella terza fase si formano dei canali preferenziali, le isole si allungano e si uniscono per formare una struttura di rete continua in cui il materiale depositato è separato da lunghi canali stretti ed irregolari di larghezza compresa fra i 50 e i 200 Å. Durante l'ultima fase si forma il film continuo, le isole coalescono e il loro orientamento cambia, dando vita a fenomeni di ricristallizzazione. Poiché ogni isola ha un'orientazione cristallina diversa, il film che si ottiene dalla coalescenza è caratterizzato dalle singole strutture cristalline, ognuna con il suo piano cristallografico normale al substrato e la sua orientazione assiale; la crescita del film sarà allora determinata dalla velocità con cui accrescono i grani cristallini in direzione normale al substrato.

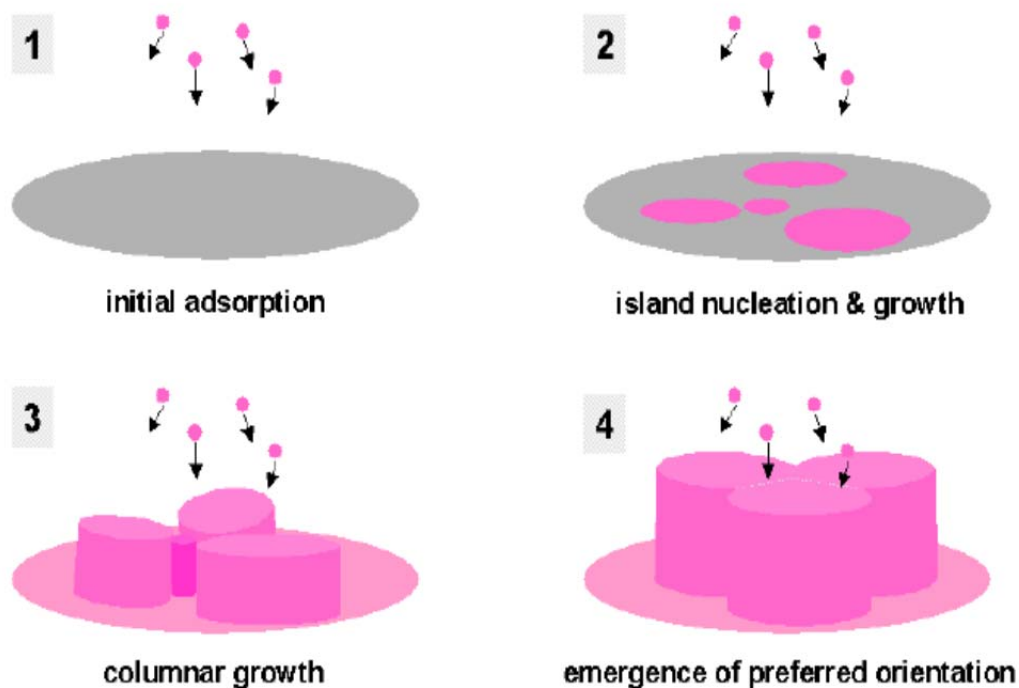


Figura 27: Meccanismo di crescita del nitrato di alluminio

4 Allestimento degli impianti PVD

Nel presente capitolo vengono descritte le attività relative all'allestimento degli impianti sperimentali realizzati presso i laboratori del Dipartimento di Ingegneria Meccanica dell'Università Degli Studi Roma Tre, per la produzione dei film sottili mediante tecnologia Physical Vapor Deposition (PVD).

Un prima attività ha riguardato la modifica e riconfigurazione di un impianto preesistente (RADES), adibito originariamente a operazioni di preparativa campioni TEM, il quale è stato ripristinato e modificato per permettere l'alloggiamento di catodi o sorgenti di plasma per la deposizione su substrati tridimensionali.

La seconda attività di allestimento ha riguardato l'assemblaggio e messa in funzione di un completo impianto PVD, basato su tecnologia Magnetron Sputtering.

Il secondo impianto descritto è l'impianto utilizzato successivamente per tutte le campagne sperimentali di deposizione descritte nei successivi capitoli.

4.1 Modifica dell'impianto RADES per riconversione in PVD

L'impianto che si è voluto modificare è un impianto precedentemente utilizzato per la realizzazione di campioni per microscopi elettronici TEM. Questo impianto realizzava un graduale assottigliamento dei campioni, successivamente da analizzare a TEM, attraverso un bombardamento ionico in condizioni controllate di vuoto.

L'impianto è dotato pertanto di un completo sistema per la generazione e controllo del vuoto, di un sistema per la movimentazione del campione all'interno della camera e di un set di due cannoni ionici per l'esecuzione del "milling" sul campione da assottigliare.

In Figura 28 viene mostrato l'impianto RADES prima delle modifiche attuate

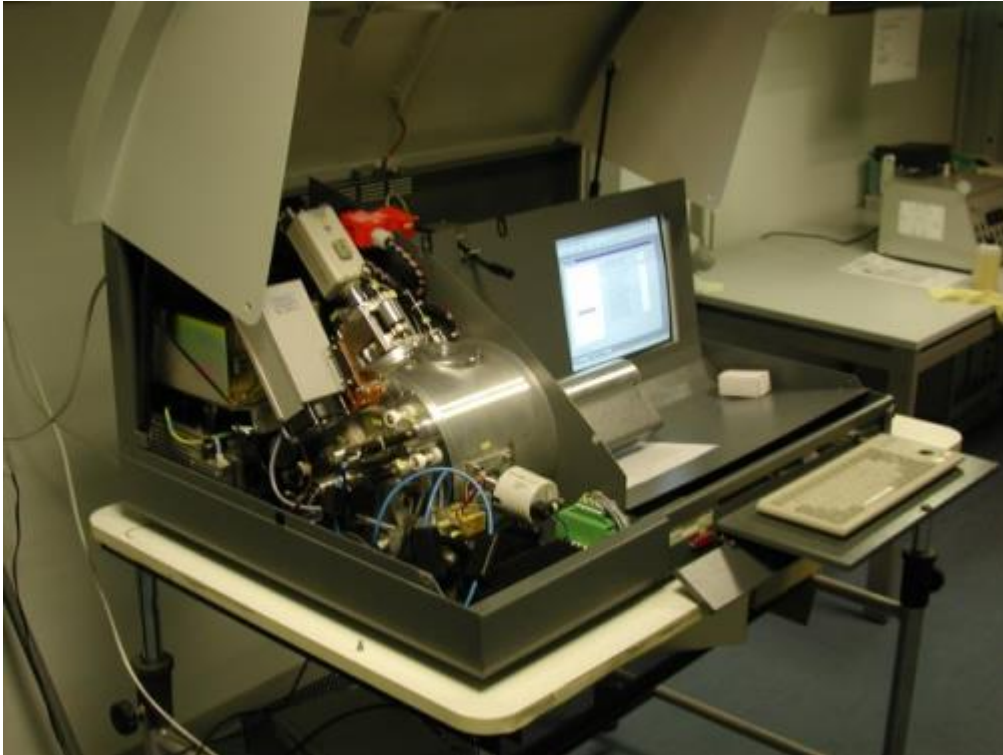


Figura 28: Impianto RADES pre-modifica

L'impianto era configurato per operare in condizioni semi-automatiche, generando e controllando il vuoto attraverso un sistema integrato di controllo, attuando l'introduzione e movimentazione automatica dei campioni all'interno della camera e attuando e controllando l'erogazione del bombardamento ionico sul campione.

Il primo passo è stato la rimozione del sistema di controllo generale per l'opportuna riconfigurazione isolata dei soli sottosistemi di interesse.

L'attività ha previsto pertanto una preliminare fase di studio sul funzionamento e controllo dei sotto sistemi: generazione e controllo del vuoto, movimentazione del campione all'interno della camera, gestione e controllo dei gas all'interno della camera, attuazione e controllo del bias sul substrato (campione).

Successivamente si è passato alla rimozione delle componenti di non interesse, come i cannoni ionici, e la riconfigurazione della camera.

Le modifiche realizzate sono state: rimozione dei cannoni ionici, sostituzione della flangia di chiusura (opportunamente dimensionata), realizzazione di opportuni passaggi per la strumentazione accessoria.

Di seguito vengono mostrati i disegni costruttivi e immagini della camera in oggetto.

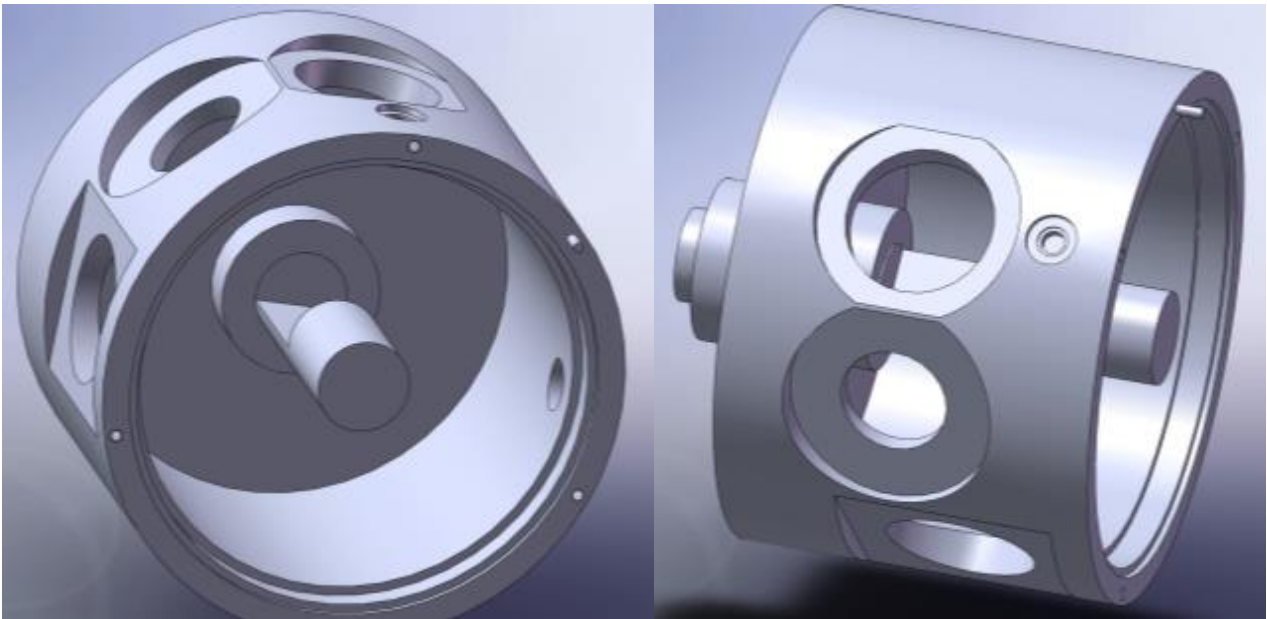


Figura 29: Schema camera impianto ex RADES

Sulla camera pre-esistente sono state predisposte modifiche meccaniche al fine di garantire l'allestimento di passanti accessori per l'impianto PVD in realizzazione.

Si è inoltre dimensionata e realizzata una nuova flangia di chiusura laterale, considerando che la flangia precedente era provvista dei passanti e alloggiamenti dei cannoni ioni non più utilizzati.

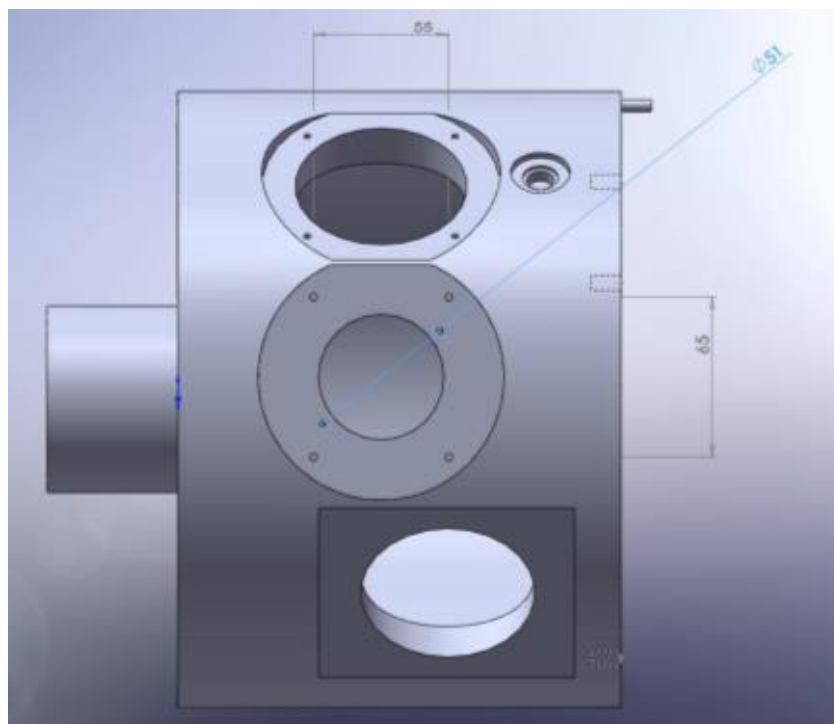


Figura 30: Schema camera impianto ex RADES

Di seguito viene mostrato a scopo illustrativo uno degli schizzi di progetto per le modifiche proposte e attuate sulla preesistente camera

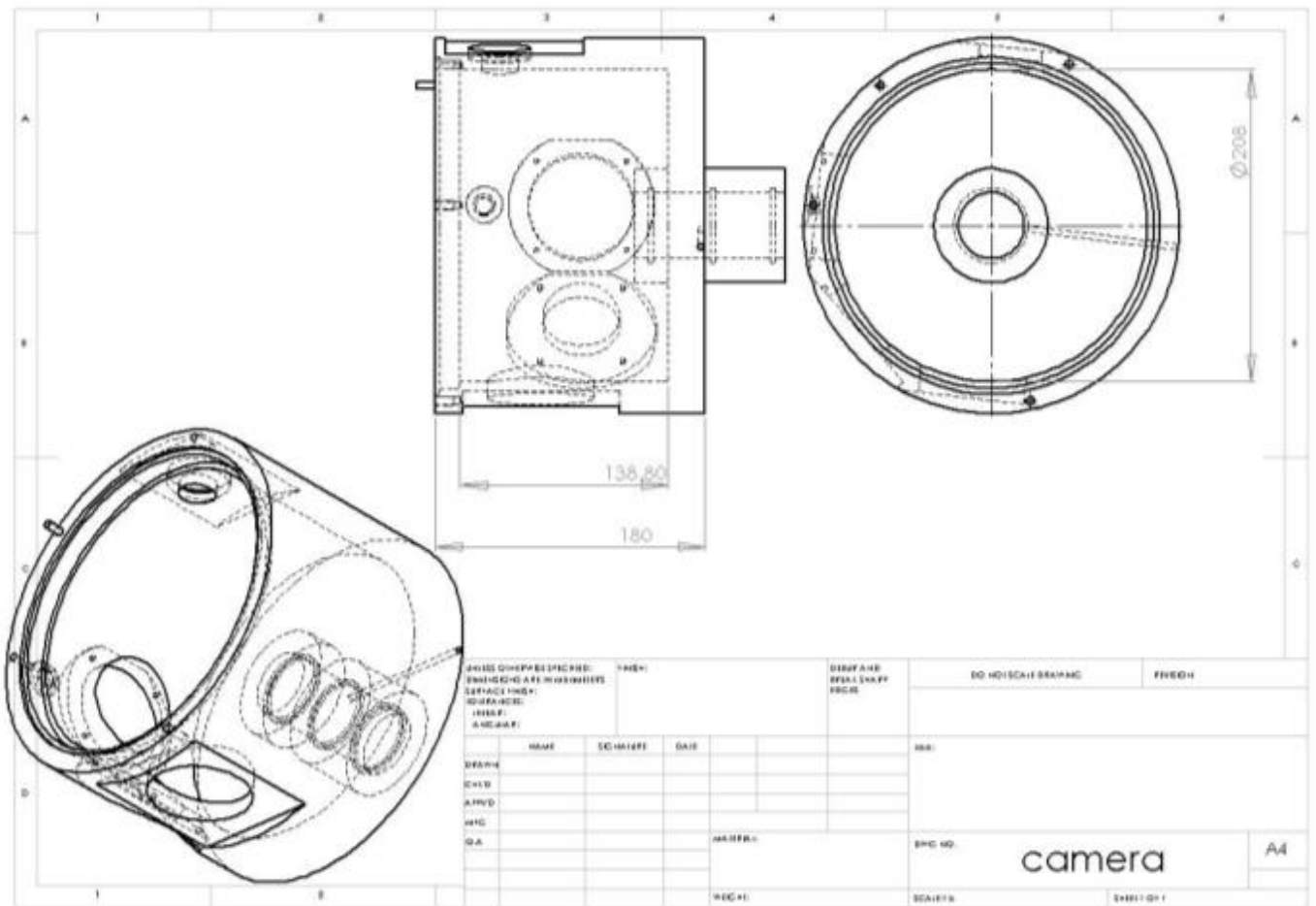


Figura 31: Disegno della camera di deposizione

Dopo aver attuato le opportune modifiche per ottenere l'integrità strutturale della camera e le tenute di vuoto, si è passato a prendere in esame il sistema di generazione e controllo del vuoto.

Il vuoto nella camera viene realizzato mediante l'utilizzo di una pompa turbo-molecolare e una pompa meccanica a membrana collegate in serie.

L'attività di modifica ha previsto:

- 1) il ripristino in funzione delle pompe;
- 2) la realizzazione dei sistemi di by-pass ed esclusione;
- 3) la realizzazione di canalizzazione all'interno della camera e nella pre-camera;

4) la realizzazione di un sistema di controllo del vuoto sia in manuale che tramite interfaccia Labview®.

Il controllo del vuoto è stato realizzato mediante misuratore di vuoto multiplo per l'acquisizione da basso ad alto vuoto, connesso su piattaforma Labview® per il controllo del sistema. In particolare tale sistema è un vacuometro a doppia testa, avente la possibilità di funzionare con pirani (per basse-medie condizioni di vuoto) e con catodo caldo (per medie – alte condizioni di vuoto)

Di seguito viene mostrata un'immagine del sistema allestito.

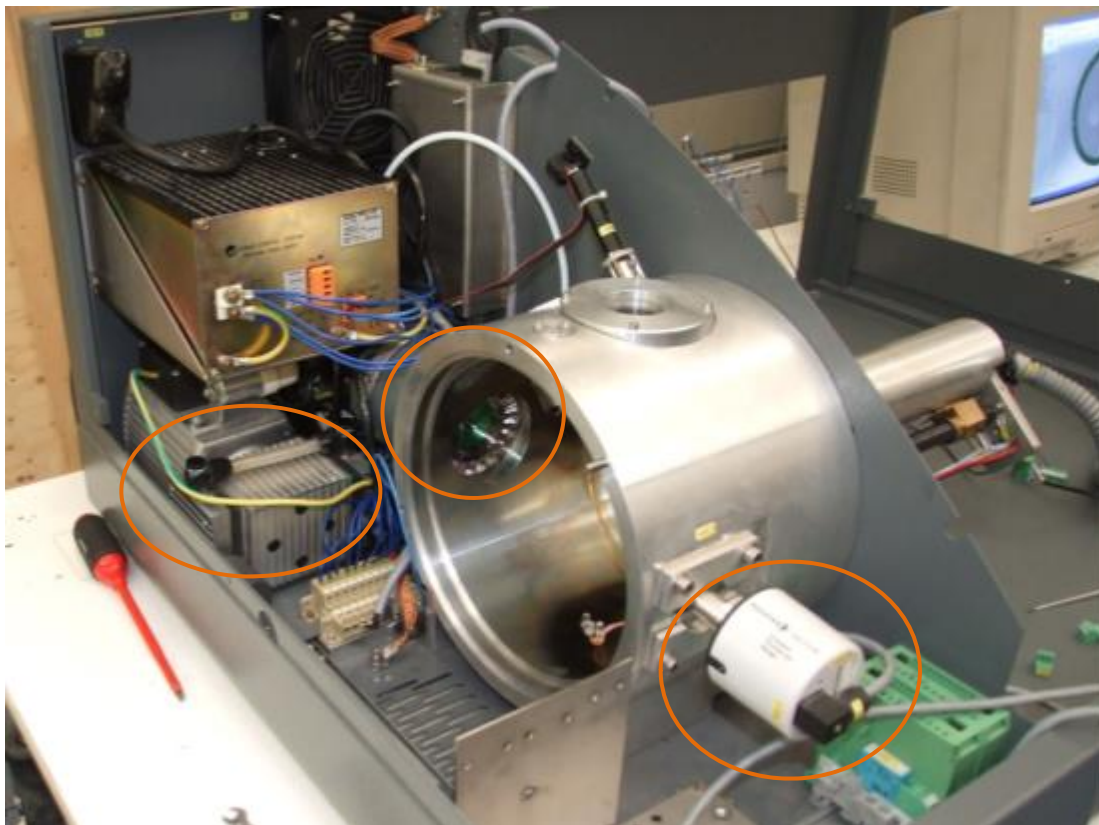


Figura 32: Sistema generazione e controllo vuoto impianto ex RADES

Modifiche al controllo dei gas di processo all'interno della camera:

Nel preesistente sistema l'introduzione dei gas in camera avveniva attraverso dei flussimetri controllati direttamente dal main control del RADES.

La modifica attuata è stata l'isolamento dei flussimetri in esame e la loro integrazione in un sistema di controllo aperto e gestibile dall'utente (sviluppato in ambiente Labview®).

Inoltre, considerando che l'introduzione dei gas nel preesistente sistema avveniva direttamente dai cannoni ionici, è stato necessario provvedere modifiche alla camera per la realizzazione degli opportuni passanti per i tubi dei gas.

Modifiche al sistema di movimentazione ed inserimento dei campioni:

Il sistema di inserimento dei campioni nel preesistente impianto consisteva in un meccanismo in grado di poter inserire il campione all'interno della camera attraverso una precamera, assicurando l'inserimento del campione senza alterare le condizioni di vuoto in camera.

Inoltre il meccanismo rende possibile la movimentazione del campione su tre gradi di libertà. Ovviamente il sistema nel preesistente impianto era interamente controllato dal sistema di controllo del RADES e non permetteva sufficienti autonomie sulla movimentazione.

È stato necessario pertanto isolare il controllo dei singoli motori di movimentazione del meccanismo al fine di assicurare un controllo autonomo del nuovo sistema.

È stata posta molta attenzione al problema della movimentazione ed inserimento dei campioni all'interno della camera, in quanto la corretta esposizione del substrato alle sorgenti rappresenta una delle principali criticità nella realizzazione di un impianto da vuoto.

Sfruttando il sistema meccanico pre-esistente e apportando alcune modifiche si è sviluppato un completo sistema di controllo per l'azionamento dei motori elettrici, permettendo la movimentazione del campione su tre gradi di libertà: traslazione (inserimento nella camera attraverso la pre-camera), rotazione rispetto l'asse di traslazione (tilt) e rotazione rispetto alla verticale.

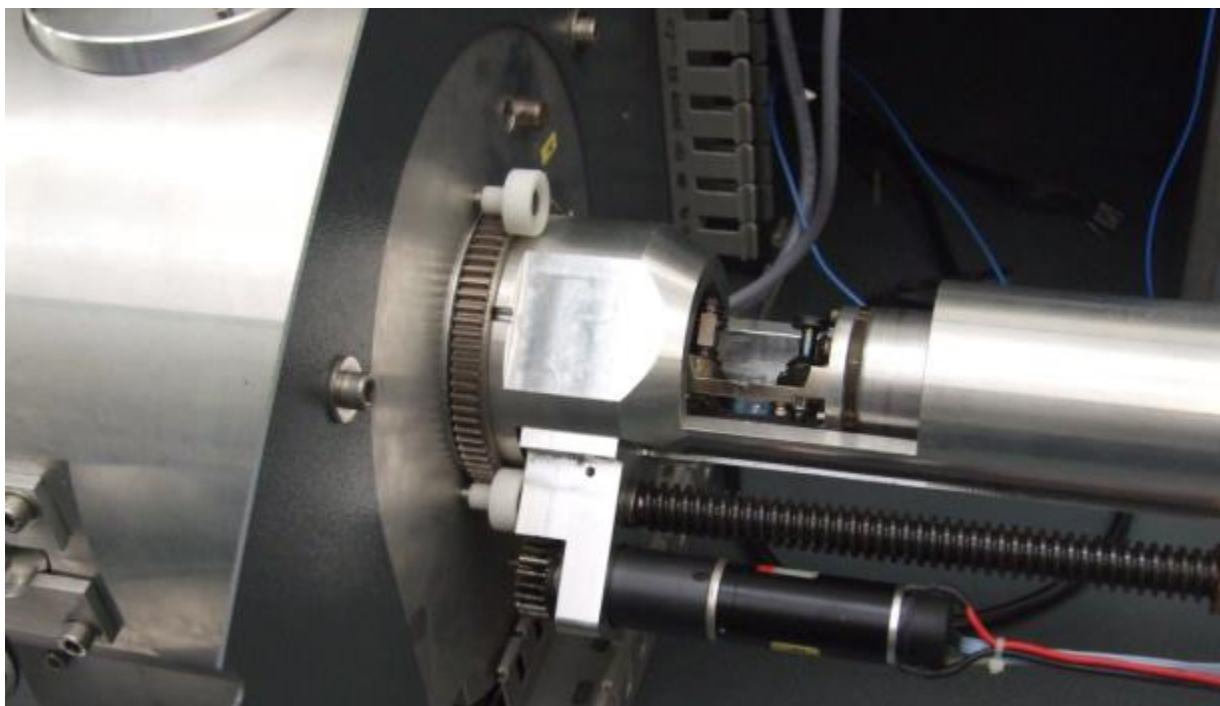


Figura 33: Meccanismo di movimentazione dei campione

Il controllo dei motori è stato realizzato sviluppando una piattaforma hardware e l'utilizzo di microchip programmabili NutChip per la gestione a basso livello. Questa fase ha comportato, tra l'altro, la realizzazione di schede di controllo su circuiti stampati e l'elaborazione di controlli per l'azionamento di motori elettrici passo-passo. Tale sistema è stato interfacciato al sistema di controllo generale sviluppato in ambiente Labview®, in modo da poter azionare il sistema sia manualmente che attraverso il main-control.

Di seguito in Figura 34 viene mostrato lo schema dell'impianto di deposizione progettato sulla base del preesistente impianto RADES.

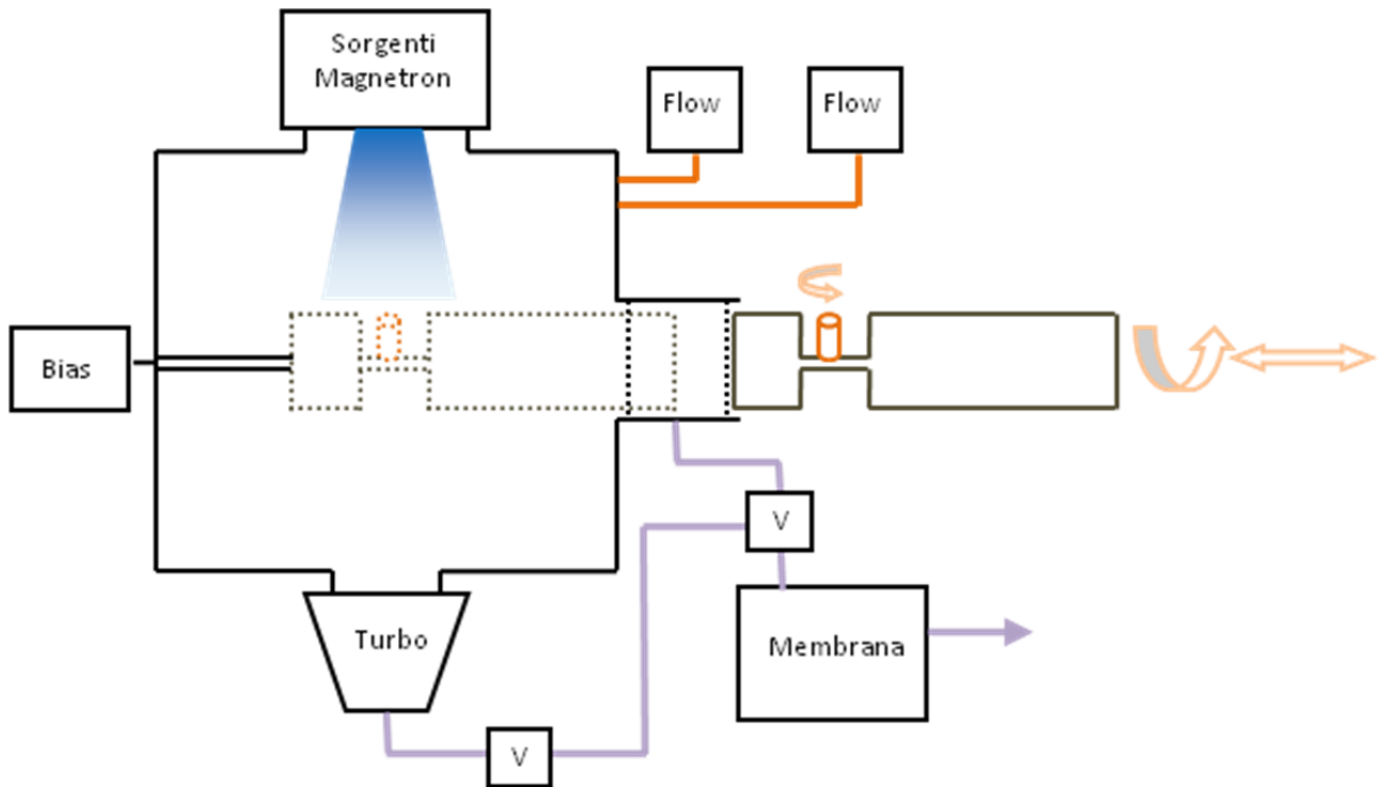


Figura 34: Schema dell'impianto PVD da ex RADES

L'unica componente non ancora installata è la sorgente del plasma, ovvero il catodo.

4.2 Allestimento e sviluppo dell'impianto MS-PVD

Successivamente alla fase di modifica e allestimento dell'impianto RADES, secondo una configurazione tale da poter permettere il montaggio di catodi di deposizione, si è passati al progetto di allestimento di un secondo impianto di deposizione PVD.

Le caratteristiche volute per tale impianto sono state quelle di realizzare processi di deposizione secondo tecnologia Magnetron Sputtering (MS-PVD), in condizioni di vuoto tali da permettere la realizzazione di film sufficientemente puri (senza elevati livelli di contaminazione derivanti da bassi vuoti iniziale).

L'attività di allestimento dell'impianto è stata condotta attraverso una preliminare selezione dei sotto sistemi e configurazione impiantistica di base e successivamente attraverso l'acquisto e allestimento dei dispositivi.

L'impianto che è stato realizzato è un PVD Reactive Magnetron Sputterin in grado di poter realizzare rivestimenti mono e multi layer nanostrutturati su diverse tipologie di substrati. Di seguito viene riportato uno schema semplificato dell'impianto.

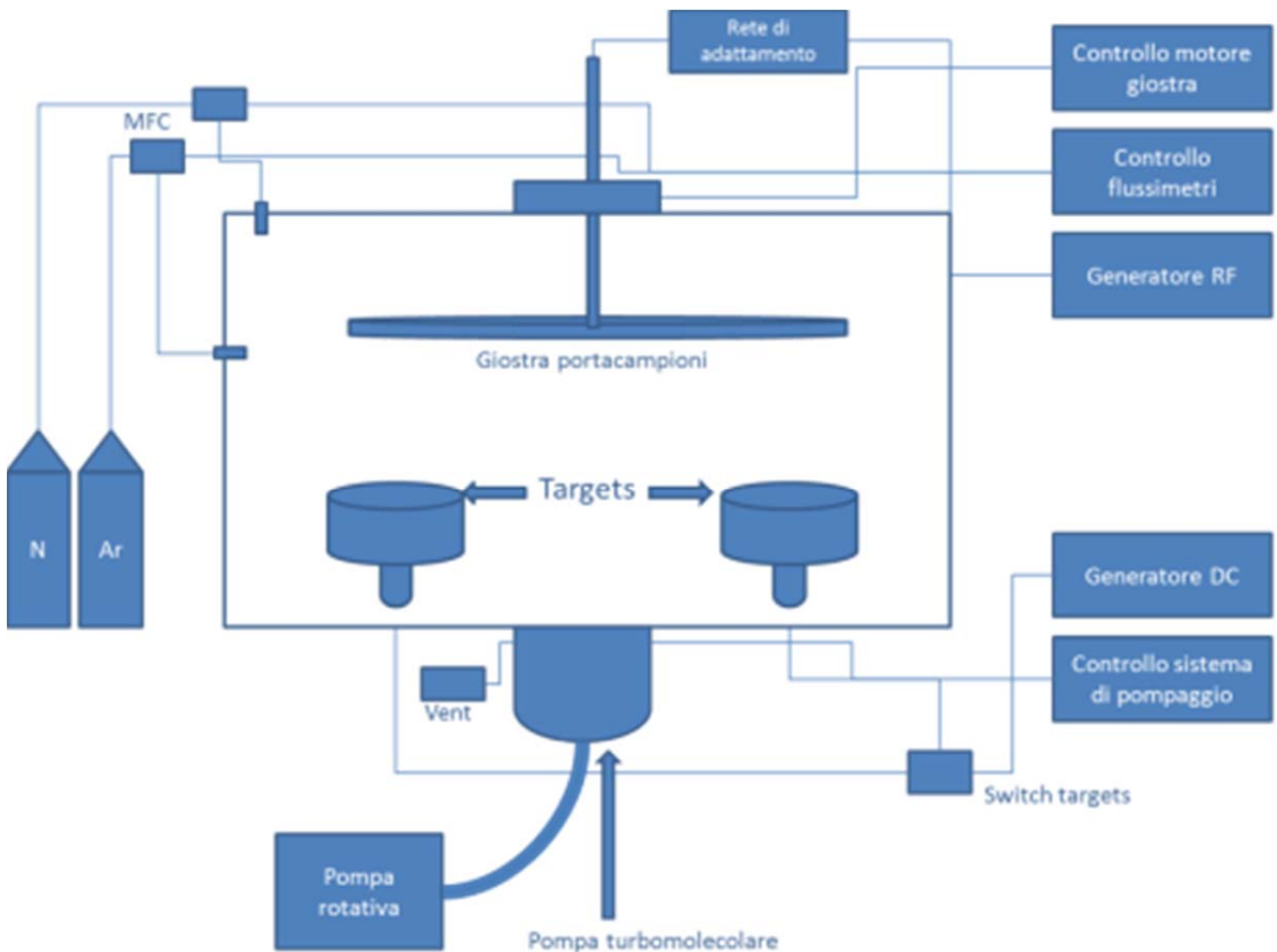


Figura 35: Schema dell'impianto MS-PVD de DIMI

L'impianto è costituito da una camera cilindrica di 90 l di volume, in cui all'interno sono collocati nella parte inferiore due target MS cilindrici.

Nella parte superiore vi è alloggiato il sistema di supporto e movimentazione dei campioni. La camera è dotata di una apertura laterale per l'inserimento e rimozione dei campioni. Nell'immagine successiva si può osservare uno esploso della camera di deposizione in questione.

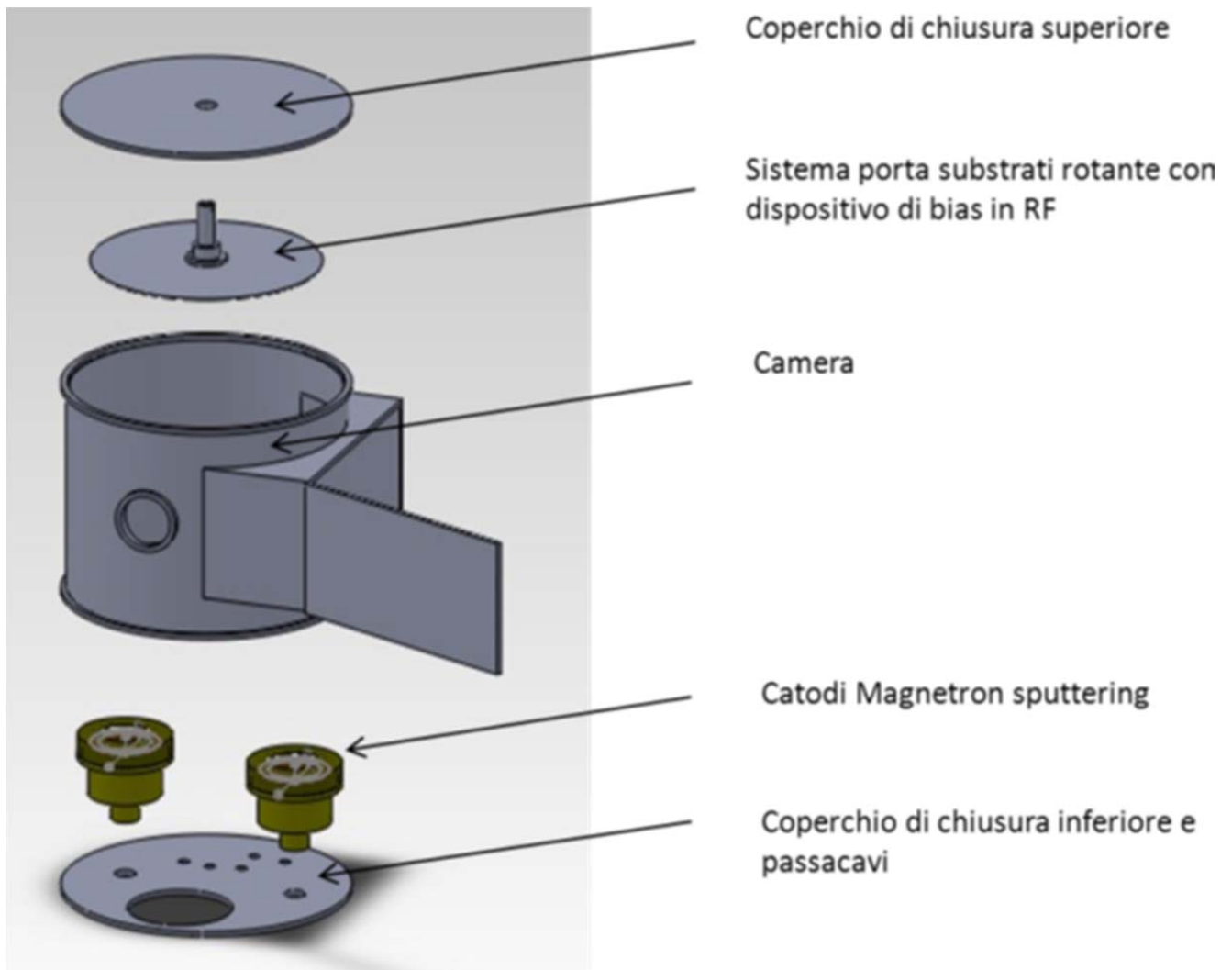


Figura 36: Esploso schematico della camera di deposizione MS-PVD

La generazione del plasma avviene attraverso il bombardamento ionico su target opportunamente dimensionati.

Tali catodi sono due magnetron bilanciati, ovvero permettono un confinamento magnetico toroidale del plasma in prossimità dei target. Il confinamento magnetico avviene attraverso un insieme di magneti permanenti collocati all'interno del catodo. I catodi stessi sono alimentati in Dc da un power supply e raffreddati ad acqua.

Di seguito vengono riportati i disegni costruttivi dei catodi Magnetron sputterg utilizzati.

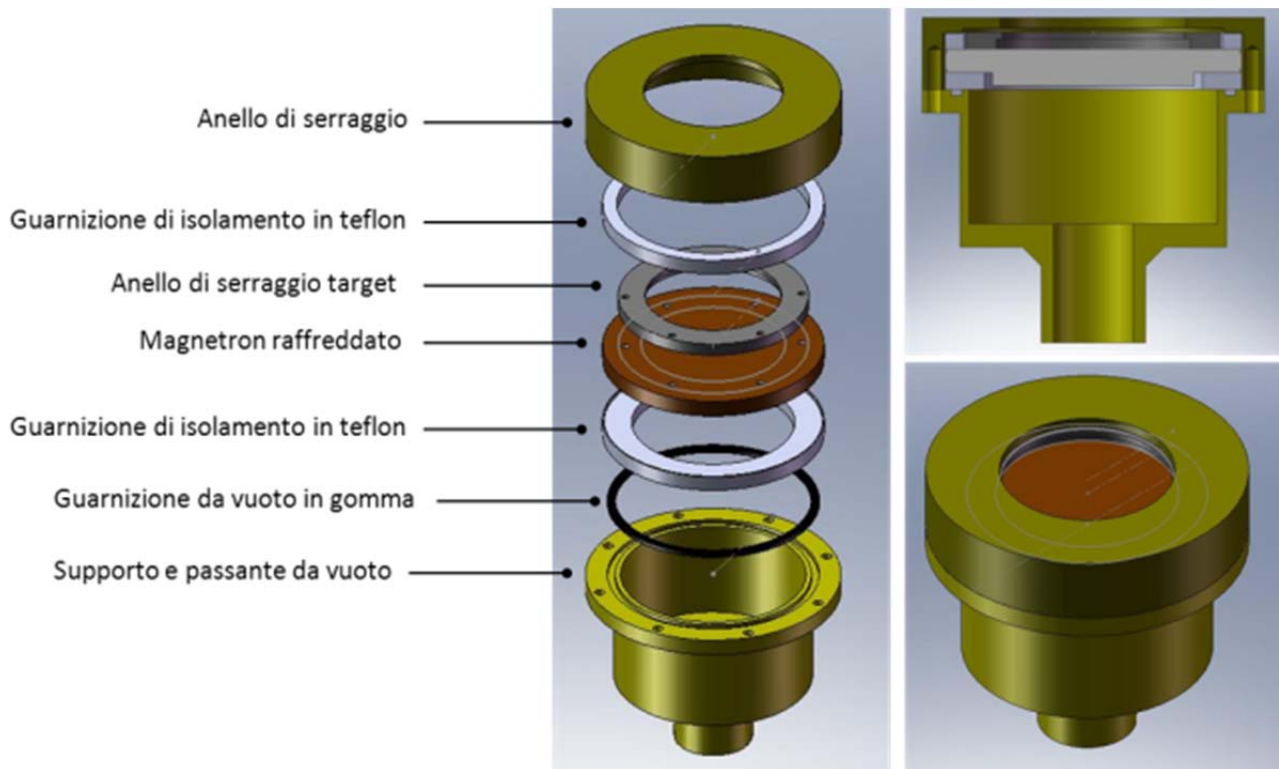


Figura 37: Esploso schematico dei catodi nell'impianto MS-PVD

All'interno della camera sono installati due magnetron, di 4' di diametro, che permettono la deposizione di rivestimenti multistrato. Attraverso la gestione dei gas di processo, mediante due mass flow controller, è possibile realizzare deposizioni sia in ambiente inerte che reattivo.

L'alimentazione dei target è affidata a un generatore Huttinger di potenza pari a 2,5 kW, mentre la polarizzazione del porta substrati è realizzata mediante un generatore Huttinger RF.

Il generatore DC è un HUTTERING PFG 2500 DC, capace di erogare 2500 W, con una tensione massima di 400 V e una corrente di 8,3 A. Il sistema può essere pilotato in potenza, tensione o corrente.

Per la polarizzazione del substrato viene utilizzato un generatore HUTTERING PFG 600 RF, capace di erogare 600W in radiofrequenza a 13,56 MHz. L'uscita è composta da un cavo coassiale standard con impedenza di 50 ohm, che è collegato ad una rete di adattamento HUTTINGER PFM 1500 A, detta match-box, che ha il compito di adattare l'impedenza del

cavo coassiale e del generatore a quella del plasma in camera. Senza la rete di adattamento la potenza verrebbe tutta riflessa nel generatore.

L'utilizzo di radiofrequenza come sistema di polarizzazione del porta substrati permette di applicare un bias negativo anche a substrati non conduttivi, ampliando notevolmente le potenzialità dell'impianto per la scelta dei substrati da rivestire.

Il supporto porta substrati è dotato inoltre di un sistema di movimentazione che permette l'omogenea esposizione di differenti campioni al plasma.

Il sistema per la generazione del vuoto è composto da una pompa turbo molecolare da alto vuoto (Pfeiffer modello TMH 1601P), connessa in serie con una pompa rotativa a doppio stadio (Pfeiffer DCU 600)

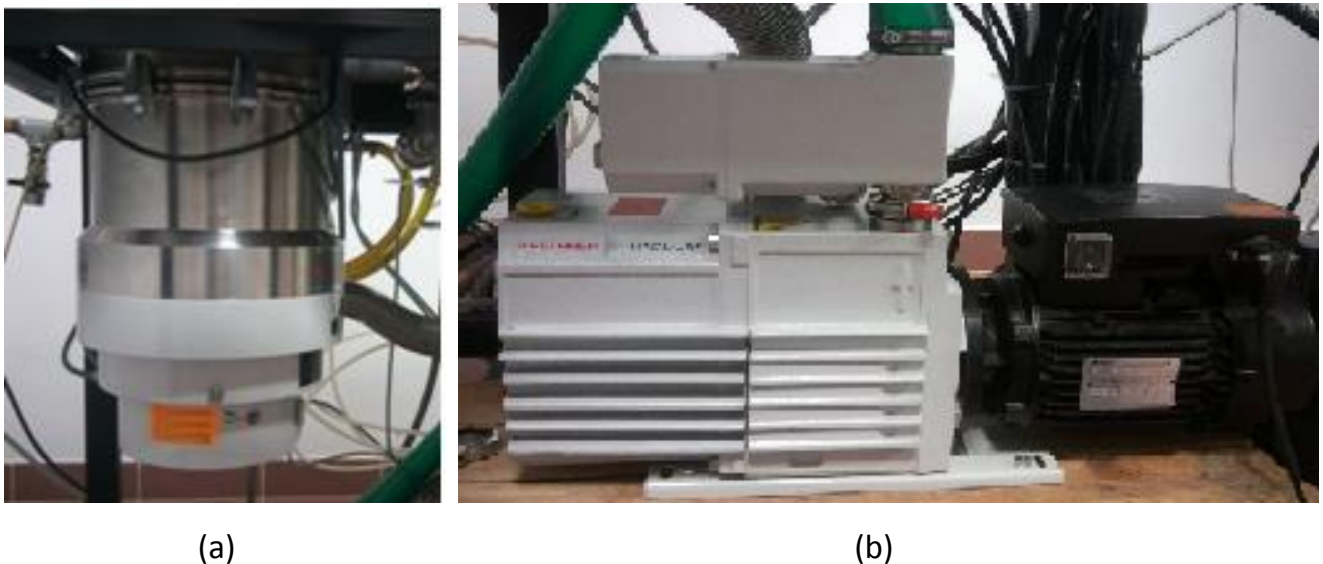


Figura 38: Sistema generazione del vuoto: (a) pompa turbo molecolare, (b) pompa rotativa

Il controllo del vuoto avviene attraverso l'utilizzo di un vacuometro a doppia testa, avente la possibilità di funzionare con pirani (per basse-medie condizioni di vuoto) e con catodo caldo (per medie – alte condizioni di vuoto).

Il sistema è interfacciato su un sistema di controllo che gestisce contemporaneamente anche la movimentazione della pompa turbo molecolare e le valvole di rientro d'aria in camera.

Il controllo della pompa rotativa avviene invece attraverso un comando manuale.



Figura 39: Front panel del sistema di generazione e controllo del vuoto

L'introduzione dei gas in camera avviene attraverso un sistema di controllo MKS PR 400, che opera un diretto controllo su due flussimetri.

Ai due flussimetri sono collegati i due gas, generalmente uno è il gas inerte (argon) e l'altro è un gas reattivo (azoto).

I flussimetri hanno un range che varia da 1 a 1000 sccm (centimetri cubici standard al minuto) e vengono alimentati tramite un sistema di piping in pressione fra i 3 e i 5 bar, collegato a bombole di Argon e Azoto, che sono a loro volta a 200 bar.



Figura 40: Sistema di controllo dei flussimetri per l'introduzione dei gas in camera

Riassumendo l'impianto allestito presso i laboratori dell'Università Roma Tre ha le seguenti caratteristiche:

- Camera cilindrica 90l (525x410 mm Dxh)

- Sistema da vuoto composto da pompa turbo molecolare Pfeiffer TMH 1601 + rotativa Pfeiffer DUO 20
- Generatore DC PFG 2500 DC Hüttinger 2.5 kW (alimentazione target)
- Generatore RF Hüttinger PR 600W (alimentazione substrati)
- Sistema di rotazione del porta-substrati
- Sistema per l'introduzione di due distinti gas di processo all'interno della camera di reazione

In Figura 41 e si può osservare l'interno della camera di deposizione utilizzata per la realizzazione dei rivestimenti e l'effetto luminescente indotto dal plasma proveniente dal catodo.



Figura 41: Interno della camera di deposizione MS-PVD

4.2.1 Studio e sviluppo delle modifiche impiantistiche

Rispetto all'iniziale configurazione dell'impianto di deposizione PVD sono state progettate e parzialmente realizzate una serie di modifiche meccaniche, impiantistiche e software in grado di ottimizzare la funzionalità e operatività dell'impianto.

Di seguito vengono elencate le modifiche sviluppate per l'impianto:

- Realizzazione di nuovo supporto rotante porta substrati, realizzato in acciaio INOX AISI 304.

- Realizzazione di un sistema di riscaldamento/monitoraggio porta substrati, in grado di poter erogare un riscaldamento attivo dei substrati e monitorare contemporaneamente le temperature di processo sui substrati.
- Realizzazione dei sistemi per l'automatizzazione dei sistemi manuali di shutter e switch power supply ai catodi.
- Realizzazione di un'interfaccia software, sviluppata in ambiente labview, in grado di operare il controllo unico automatizzato di tutti i sotto sistemi dell'impianto.
- Allestimento di un sistema diagnostico in grado di poter effettuare il controllo delle velocità di deposizione in funzione delle 'sputtering rate' (microbilancia oscillante al quarzo)

Realizzazione di nuovo supporto rotante porta substrati, realizzato in acciaio INOX AISI 304:

La realizzazione di un nuovo sistema rotante per la movimentazione e supporto dei substrati, realizzato in acciaio INOX, si rende necessaria in virtù della futura realizzazione del sistema di riscaldamento substrati.

L'attuale sistema porta substrati è infatti realizzato in lega di alluminio, ciò rende impossibile il suo riscaldamento a temperature superiori a 200-300 °C senza rischi strutturali legati all'indebolimento del materiale stesso. Si ha pertanto l'esigenza di riprogettare il sistema in acciaio INOX da vuoto, capaci di resistere strutturalmente a temperature più elevate e nello stesso tempo di non generare evidenti fenomeni di degassaggio.

In riferimento alla Figura 42, l'attuale sistema è costituito da un disco di alluminio (punto 3), collegato tramite una guida (punto 2) all'albero rotante (punto 1).

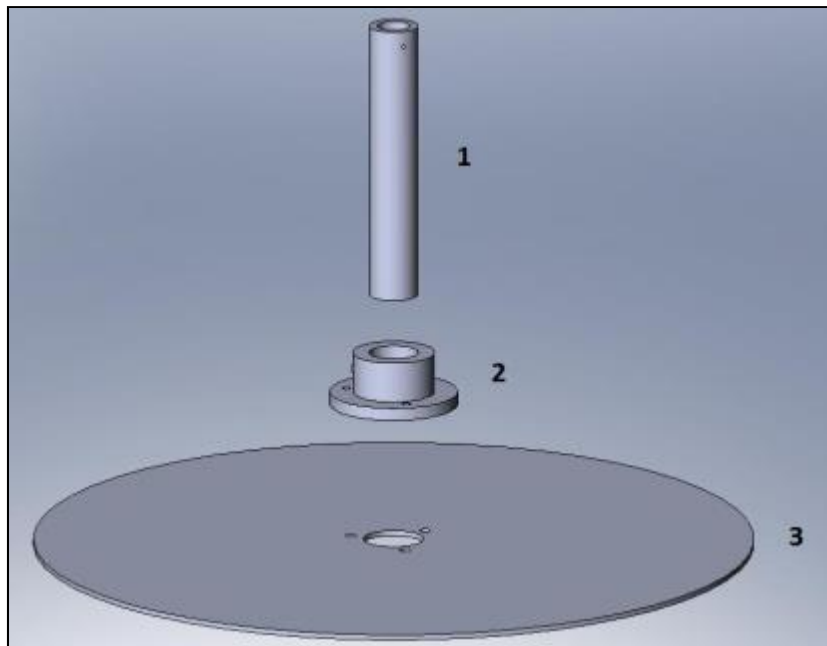


Figura 42: Sistema porta campioni sistema esistente

Se si pensasse di sostituire semplicemente i materiali con acciaio INOX e ricostruire tutti i componenti con le stesse dimensioni, l'intero sistema avrebbe un peso eccessivo e non sostenibile sia per il sistema di aggancio sia per l'azionamento motorizzato di movimentazione.

Si è pensato pertanto, di riprogettare il sistema con una configurazione più snella e alleggerita.

Il nuovo sistema di supporto e movimentazione substrati è composto da piatto di acciaio spesso 1 mm, con un anello di rinforzo sulla circonferenza di 2 mm. L'asse ha un diametro pari a quello di una vite M8, per avvitarsi sull'albero motore, ed è fissato al piatto con dado e controdado M8.

Di seguito viene mostrato uno schema costruttivo del sistema meccanico (Figura 43).

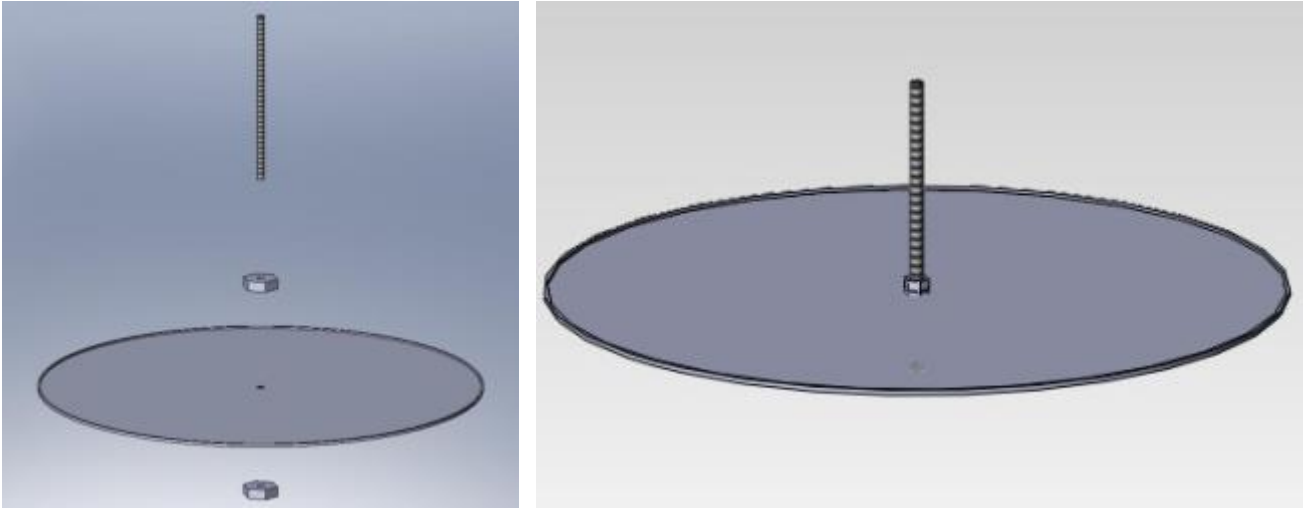


Figura 43: Nuovo sistema porta campioni

Il sistema ha un volume di 166 cm^3 e una massa di 1.4 Kg (paragonabile con l'attuale sistema in alluminio), pertanto la funzionalità del sistema di rotazione e i carichi sul serraggio superiore sono assicurati.

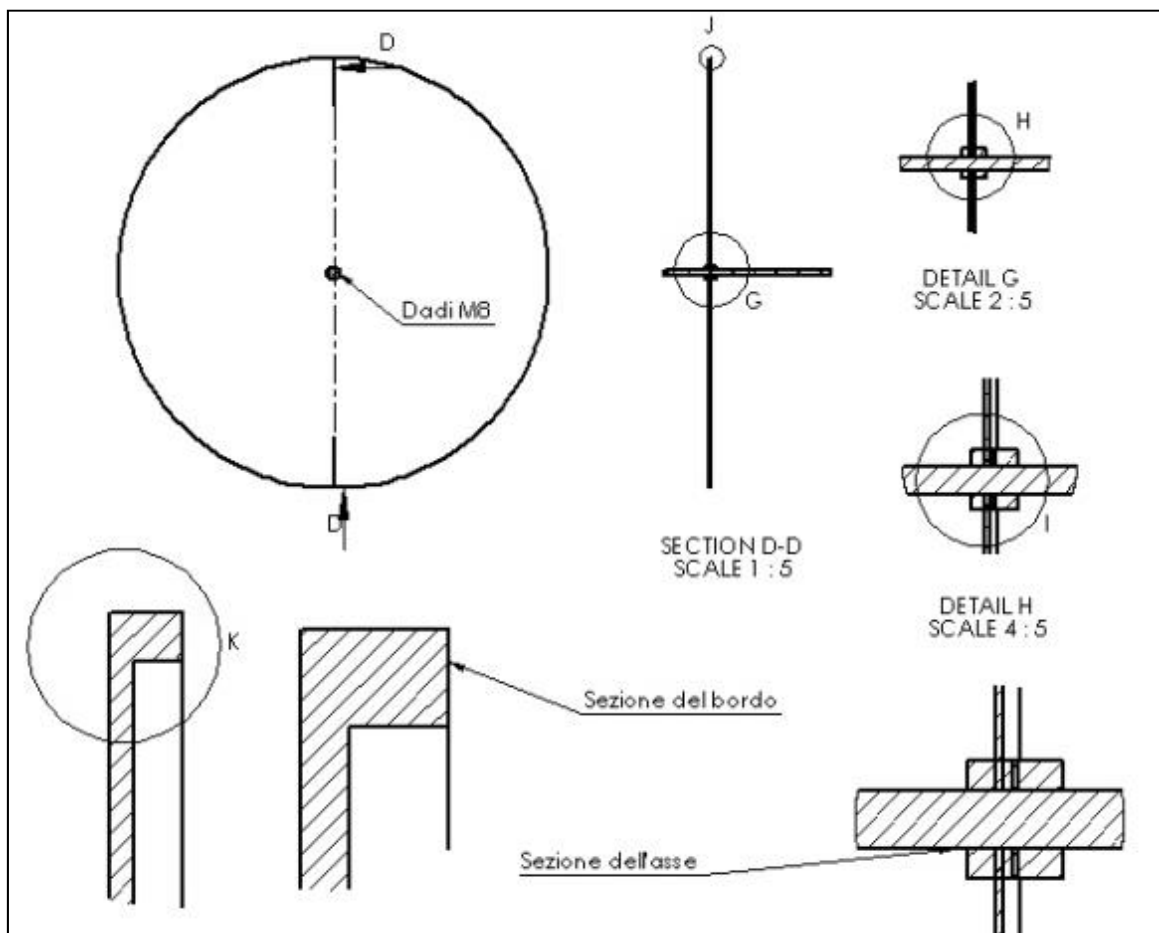


Figura 44: Particolari costruttivi nuovo sistema porta campioni

La regolazione dell'altezza del disco porta-substrati avviene mediante la regolazione dei due bulloni di serraggio. L'intero sistema è solidale all'albero motore tramite un accoppiamento filettato e un bullone di serraggio.

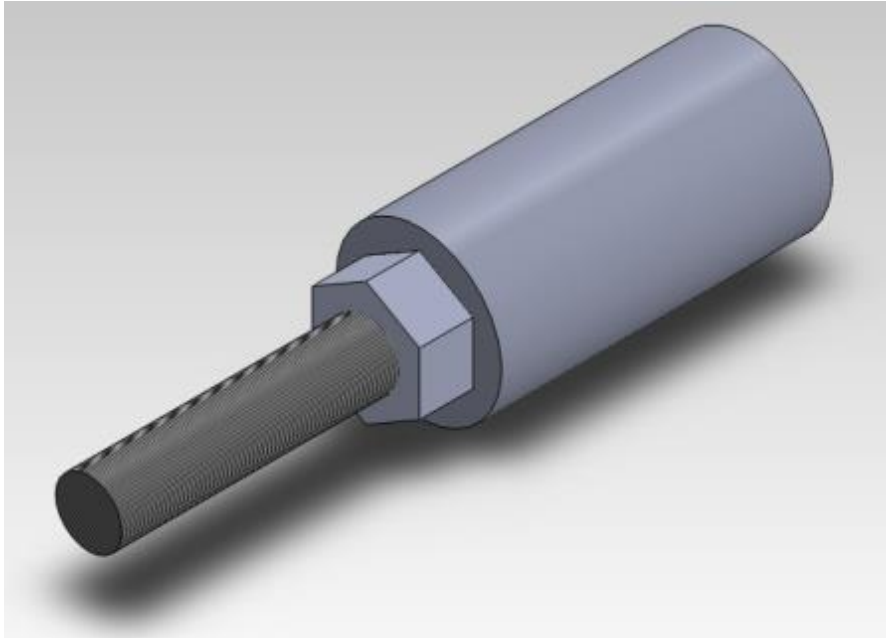


Figura 45: Particolare sistema di regolazione dell'altezza nuovo porta campioni

Considerando che questi componenti meccanici sono direttamente esposti al plasma e al flusso di gas che condensandosi realizza il fil sottile, sono ad ogni deposizione soggetti a ripetute deposizioni non volute. Al fine di preservare la funzionalità degli elementi più delicati (le superfici di accoppiamento tra viti e dadi), va aggiunta la costruzione di alcuni cilindri in acciaio lunghi 9,6 e 4 cm atti a coprire la parte filettata dell'asse dagli atomi che si vanno a deporre nel processo. In questo modo la parte filettata non si sporca e rimarrà possibile muovere il piatto anche dopo molte deposizioni.

Di seguito vengono mostrate le immagini costruttive di questi elementi di schermatura.



Figura 46: Particolare sistemi di protezione su accoppiamenti nuovo porta campioni

Realizzazione di un sistema di riscaldamento/monitoraggio porta substrati:

Per la realizzazione di un sistema capace di effettuare un riscaldamento efficace dei substrati, senza tuttavia interferire sia meccanicamente che elettricamente con il dispositivo rotante porta substrati, si è pensato a un sistema costituito da lampade alogene. Questo sistema ha il vantaggio di erogare una potenza termica diretta senza stabilire un contatto meccanico o elettrico con il sistema in rotazione.

Il sistema è costituito da un generatore elettrico controllabile, un sistema di misura della temperatura e un sistema di controllo (realizzato in ambiente LabView) in grado di poter regolare l'erogazione della potenza in funzione della temperatura voluta.

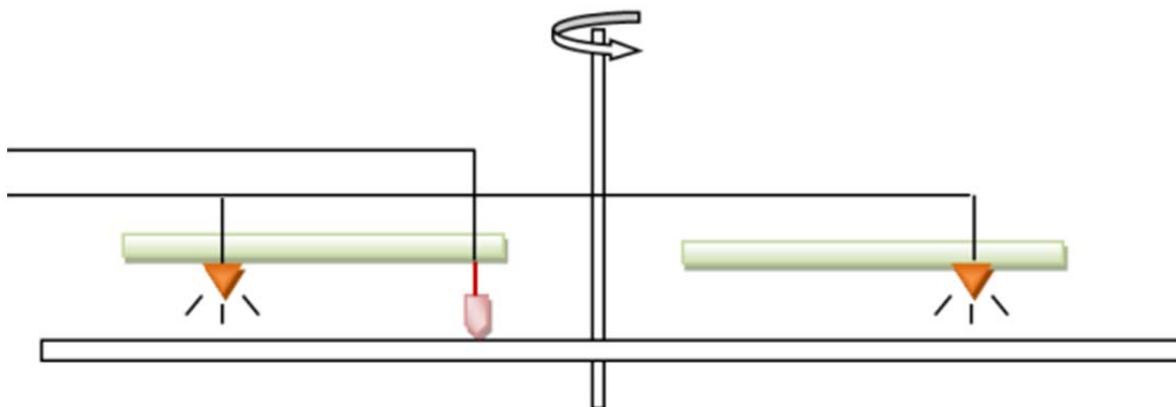


Figura 47: Schema di funzionamento sistema di riscaldamento alogeno porta campioni

Il sistema di riscaldamento all'interno della camera è costituito da un disco in acciaio, solidale alla camera, sul quale vengono montate le lampade alogene e la termocoppia. Questo supporto viene montato in prossimità e direttamente sopra del disco rotante porta substrati, per tale motivo tale supporto è forato centralmente al fine di permettere il passaggio dell'albero rotante porta substrati.

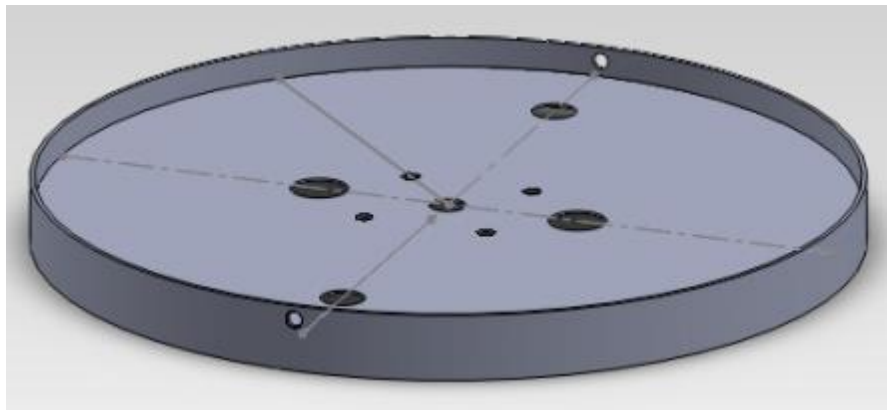


Figura 48: Schematico supporto porta lampade sistema di riscaldamento

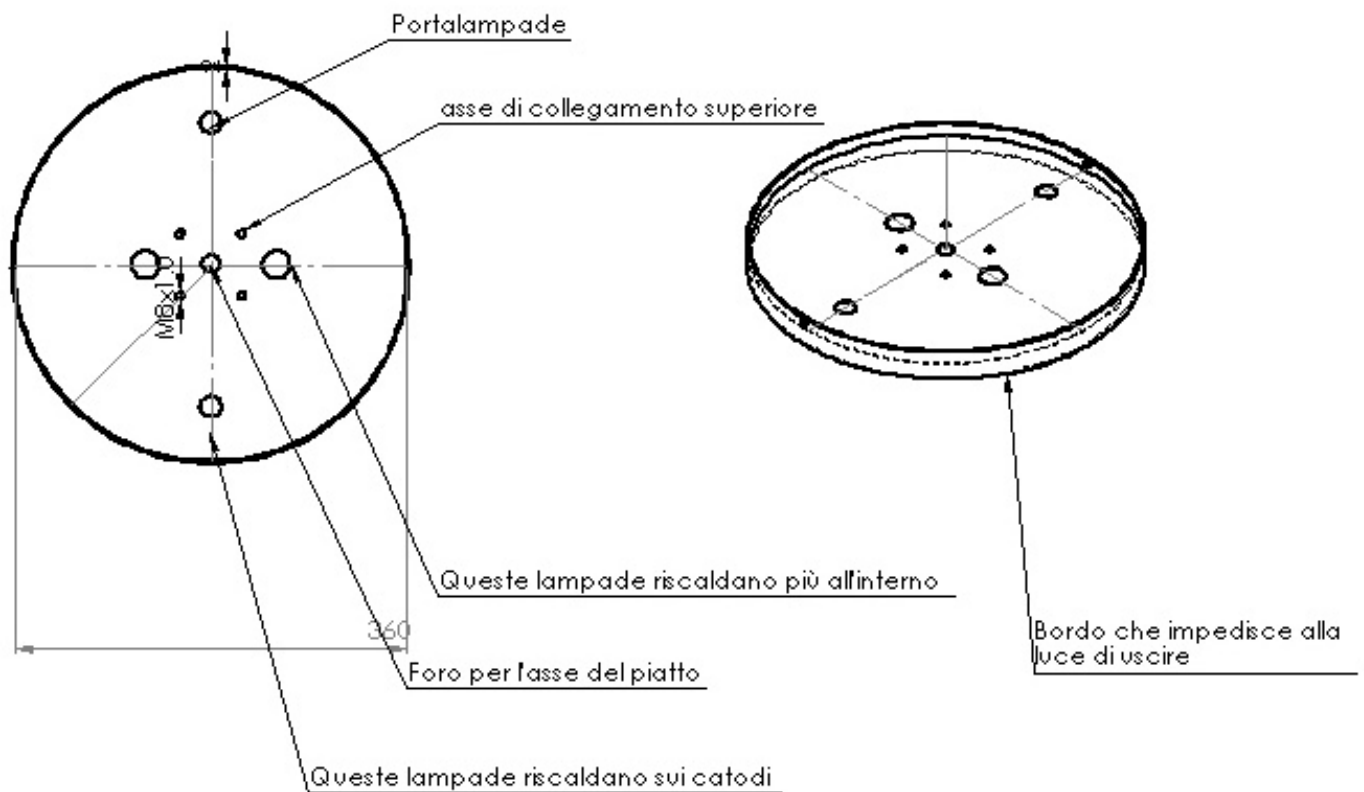


Figura 49: Progetto supporto porta lampade sistema di riscaldamento

Il supporto delle lampade è progettato per alloggiare quattro lampade da 150W. Lateralmente al supporto è presente un bordo in acciaio, che svolge la funzione di confinamento della radiazione luminosa. Tale circostanza determina il confinamento del riscaldamento per irraggiamento tra le due superfici porta substrato e porta lampade.

Considerando che il supporto porta lampade ha massa e geometria paragonabile al disco porta substrati sottostante e che la fonte di radiazione luminosa è allocata approssimativamente in mezzo alle due superfici, ci aspettiamo che porta substrati e porta lampade abbiano lo stesso comportamento termico.

Tale circostanza permette di misurare la temperatura raggiunta dal porta substrati (e pertanto dai substrati) misurando direttamente la temperatura della superficie del porta lampade. La misura della temperatura raggiunta dal porta lampade può essere effettuata mediante la semplice acquisizione del segnale di una termocoppia, posizionata sulla superficie. La misura diretta della temperatura del porta substrati, altrimenti sarebbe stata molto più difficoltosa, considerando che tale sistema si trova in rotazione e sotto polarizzazione in Radio Frequenza.

Il porta lampade è sorretto da un sistema di supporto, agganciato al tappo superiore della camera.

Questo sistema permette una traslazione verticale grazie al quale è possibile avvicinare le lampade al porta substrati per le diverse posizioni del porta substrati. In questo modo è possibile avvicinare il sistema di riscaldamento al disco porta substrati indipendentemente dalla quota di deposizione scelta per il sistema porta substrati.

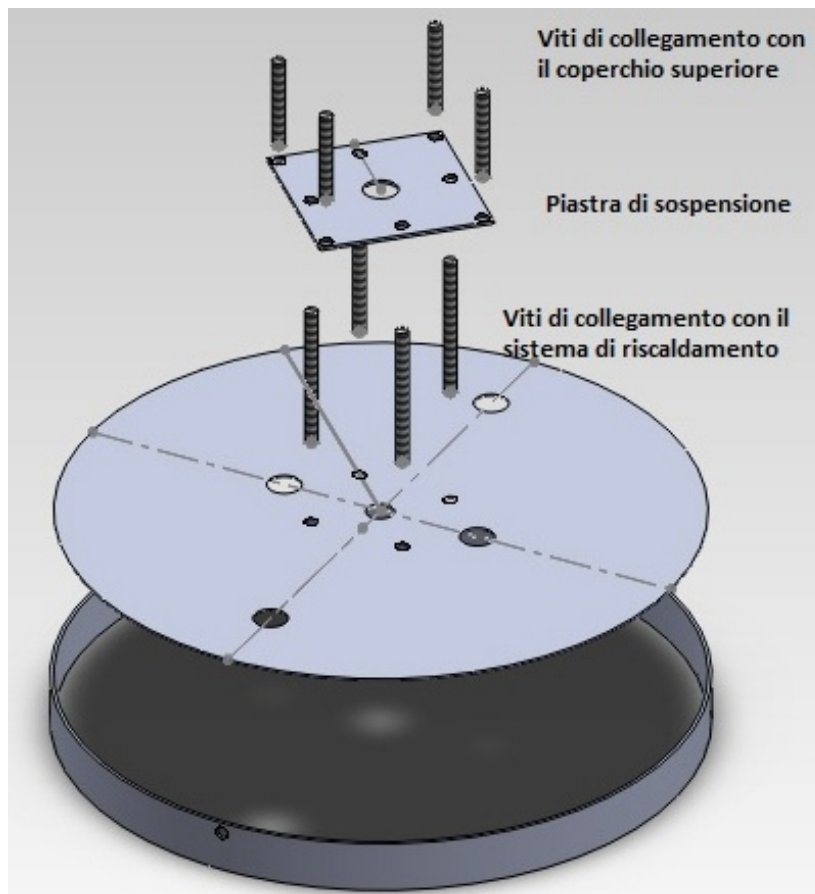


Figura 50: Schematico sistema di traslazione supporto porta lampade per sistema di riscaldamento

In funzione della grandezza della camera e degli ingombri è stato calcolato che per assicurare un'adeguata escursione sulla regolazione dell'altezza è necessario disporre di viti di collegamento con il sistema di riscaldamento di tre lunghezze differenti: 35, 55, 85 mm (Tutte le viti sono fissate da dadi e controdadi M8).

Tutti questi componenti andranno connessi secondo lo schema elettrico seguente:

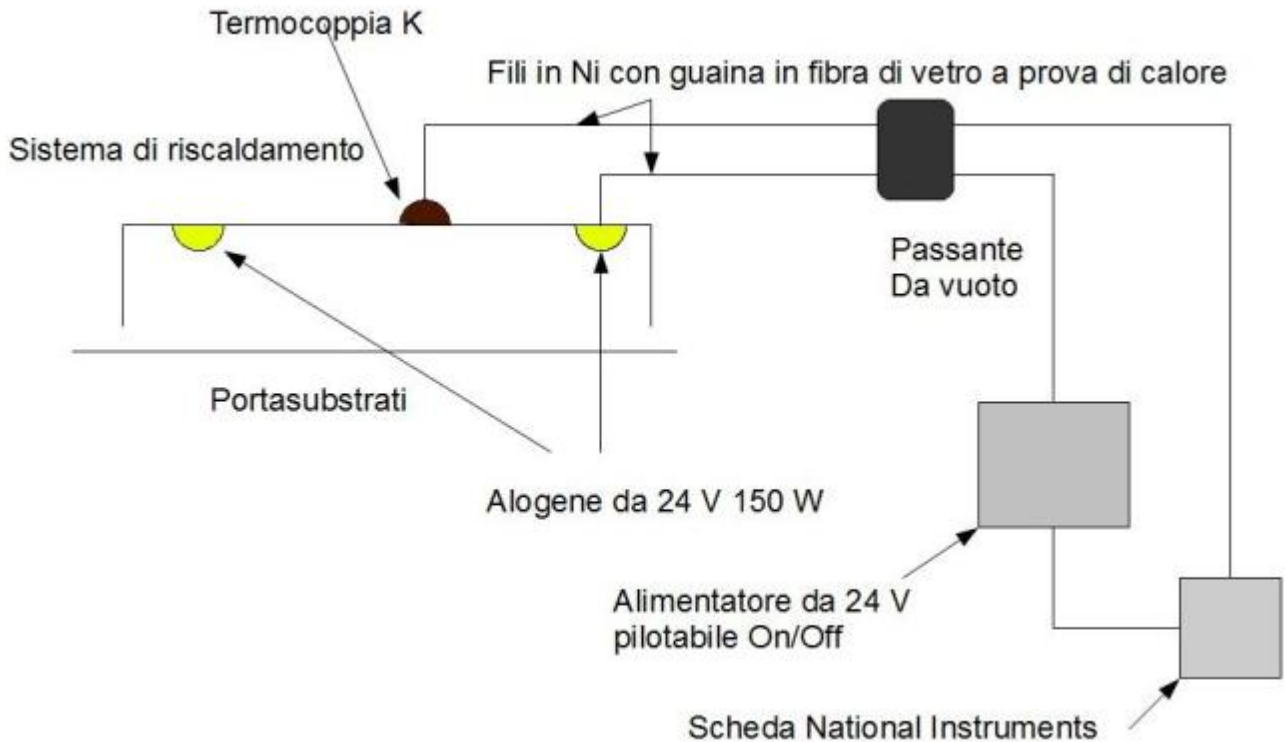


Figura 51: Schema elettrico sistema di riscaldamento

Realizzazione dei sistemi per l'automatizzazione dei sistemi manuali:

Allo stato attuale lo switch selezionatore per l'alimentazione dei catodi, il controllo della velocità di rotazione dei porta substrati, la movimentazione dello shutter sui target, l'azionamento della pompa rotativa e le valvole di immissione dell'acqua di raffreddamento sono gestiti attraverso controlli manuali.

Inoltre non c'è alcun sistema di sicurezza che impedisca al generatore di radiofrequenza di accendersi con il portello aperto. Tutti questi sistemi necessitano una gestione automatizzata mediante sistemi pilotabili e controllabili elettronicamente.

Per quanto riguarda lo shutter, dobbiamo automatizzare l'operazione di girare la sua manopola affinché venga coperto un catodo, oppure l'altro, oppure nessuno dei due. Essendo un sistema con solo tre stati, ben definiti, abbiamo ritenuto non convenienti sistemi tipo motorizzati mediante motori passo-passo, preferendo un sistema elettromagnetico, decisamente più semplice e robusto.

Il sistema è costituito da un magnete permanente, solidale all'albero dell' shutter, e da tre elettrocalamite azionate mediante tre relè. La gestione dei relè per l'azionamento delle elettrocalamite verrà effettuata tramite scheda Labview. L'intero sistema è raccolto

all'interno di una scatola di materiale ferromagnetico, che ha lo scopo di schermare il campo prodotto dalle calamite.

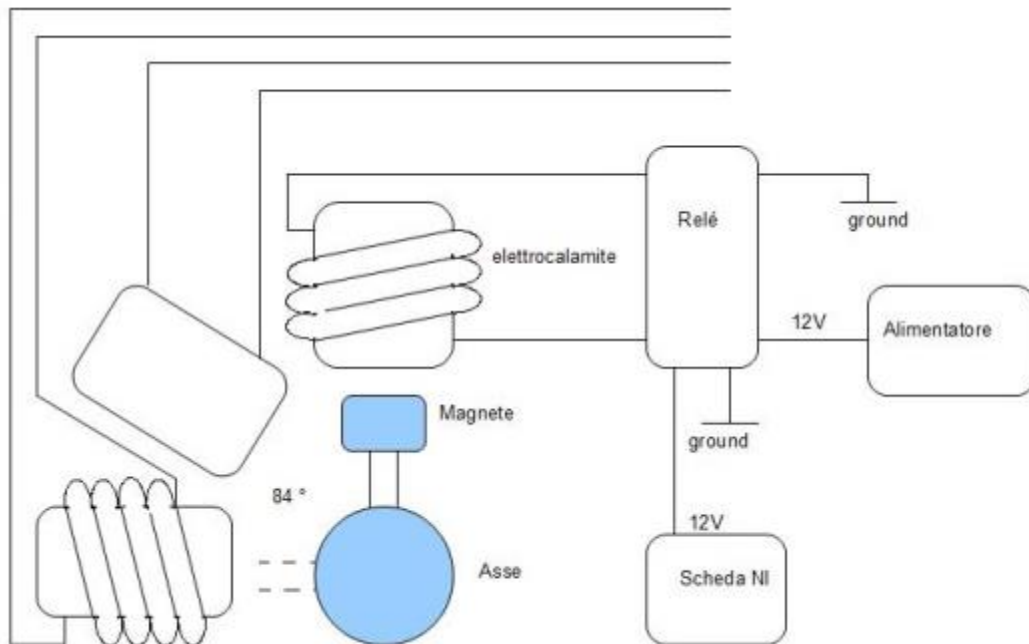


Figura 52: Schematico elettrico sistema di movimentazione shutter magnetico

La scatola di contenimento del sistema è assemblata mediante viti si serraggio M4. Il sistema è agganciato alla camera mediante il cilindro superiore che avvolge il passante da vuoto

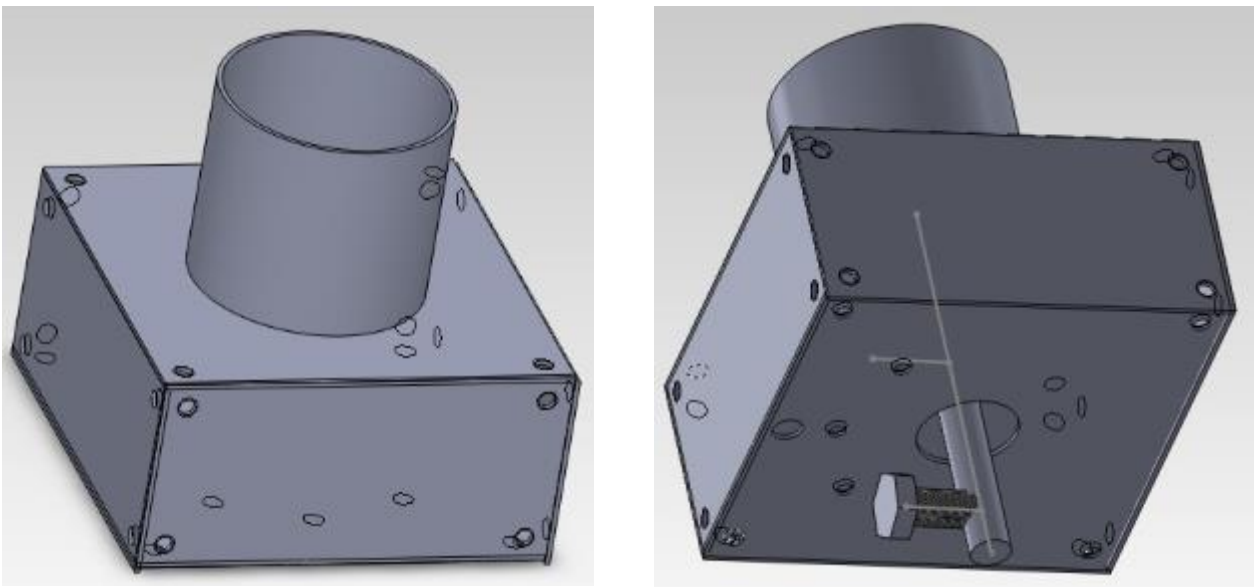


Figura 53: Scatola di contenimento sistema di movimentazione shutter magnetico

Nella figura di sopra si può vedere come l'asse che aziona lo shutter fuoriesca dalla scatola ferromagnetica, permettendo di operare anche manualmente il meccanismo tramite questa manopola di backup costituita da una semplice vite M8. I fori che si possono vedere sul fondo della scatola sono per fissare le elettrocalamite e per far passare i loro cavi di alimentazione.

A seguire i dettagli dell'asse, lungo 8 cm in alluminio, con, sulla "T" un elemento ferromagnetico per le elettrocalamite:

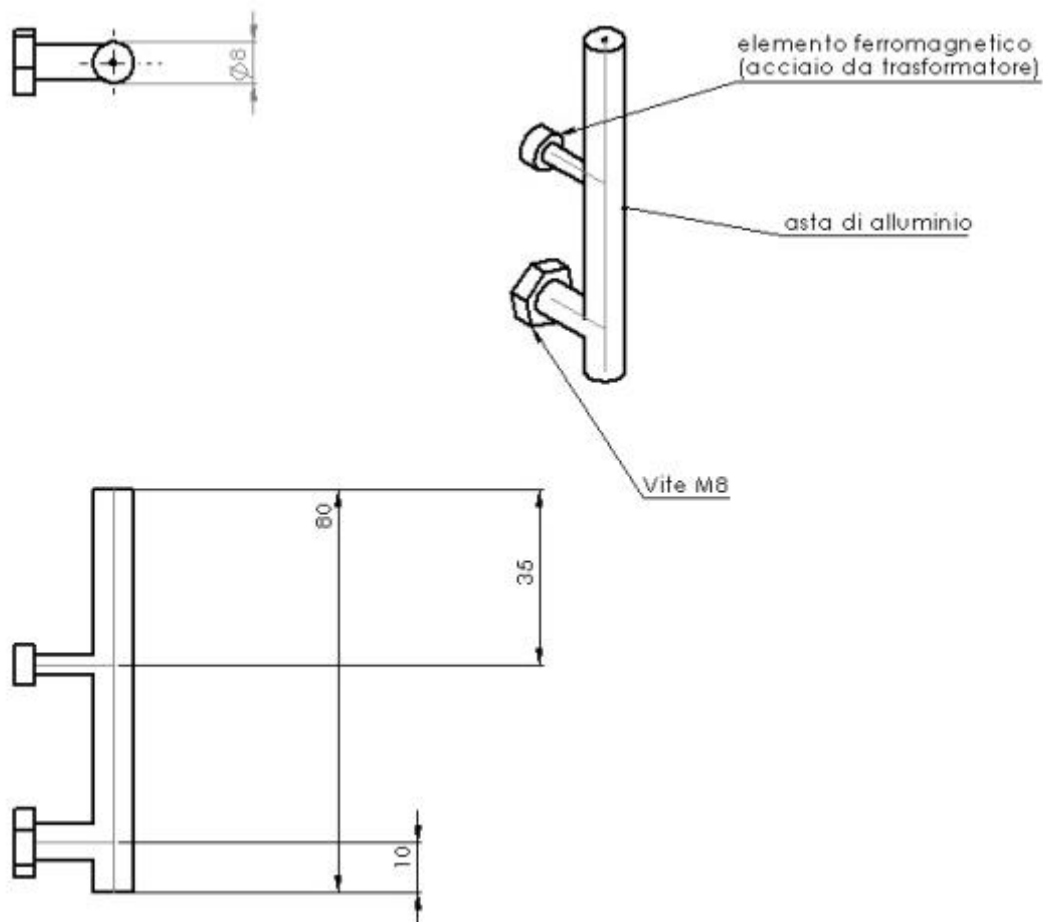


Figura 54: Schema di progetto per perno movimentazione del sistema di movimentazione shutter magnetico

Anche questa asta si fissa all'albero del passante da vuoto con un giunto a collare.

Realizzazione di un' interfaccia software in ambiente di lavoro LabViewW:

Allo stato attuale, i sotto sistemi dell'impianto sono controllati solamente in modo manuale tramite le tastiere di comando sui rispettivi pannelli frontali.

Questi strumenti sono:

Mass flow controller MKS International PR000F, strumento atto alla regolazione dei flussi di gas in camera;

Generatore RF Huttinger PFG600RF, atto alla generazione di radiofrequenza a 13.56 Mhz per la generazione di un bias sul porta campioni;

Generatore DC Huttinger PFG2500DC, atto alla alimentazione dei catodi dove sono collocati i target dei materiali di cui fare sputtering.

Controller Pfeiffer DCU600, la cui funzione è il pilotaggio della turbopompa e la lettura delle misurazioni del sensore di pressione.

Gli equipaggiamenti Pfeiffer (turbopompa e sensore) sono pilotabili attraverso porta seriale RS485,

gli altri attraverso porta RS232. Dato che il pc è sprovvisto di porta RS485 e dispone di una unica porta RS232 è stato necessario acquistare:

- N. 1 Convertitore da RS485 a USB
- N.1 Scheda dotata di quattro ingressi seriali

E pertanto stato possibile sviluppare una interfaccia in ambiente Labview per il controllo diretto su computer dei generatori DC e RF , del sistema di pilotaggio della turbo e del sensore di vuoto, del controller per l'introduzione dei gas in camera.

Di seguito vengono mostrati alcuni degli schemi a blocchi relativi a Virtual Instruments, sviluppati in ambiente Labview, per i controllo dei sotto sistemi precedentemente elencati.

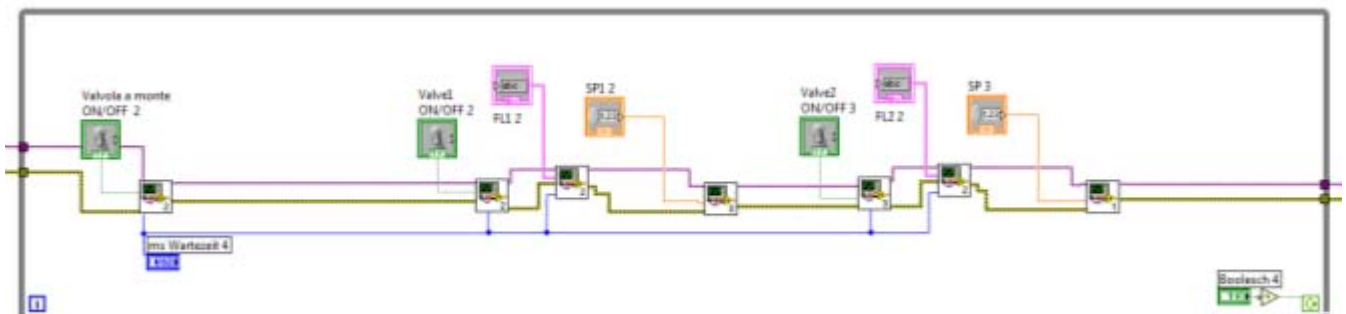


Figura 55: Diagramma a blocchi del VI relativo al pilotaggio dei flussimetri

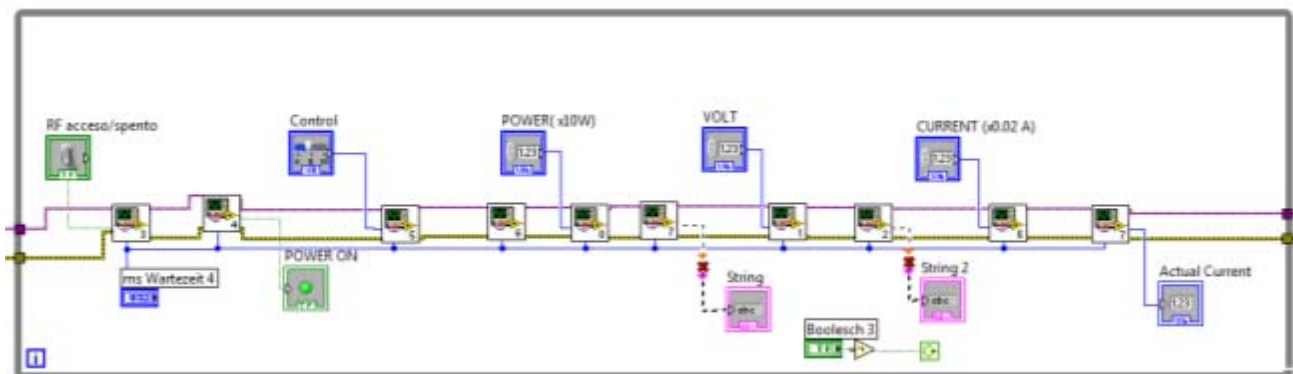


Figura 56: Diagramma a blocchi del VI relativo al controllo generatore DC

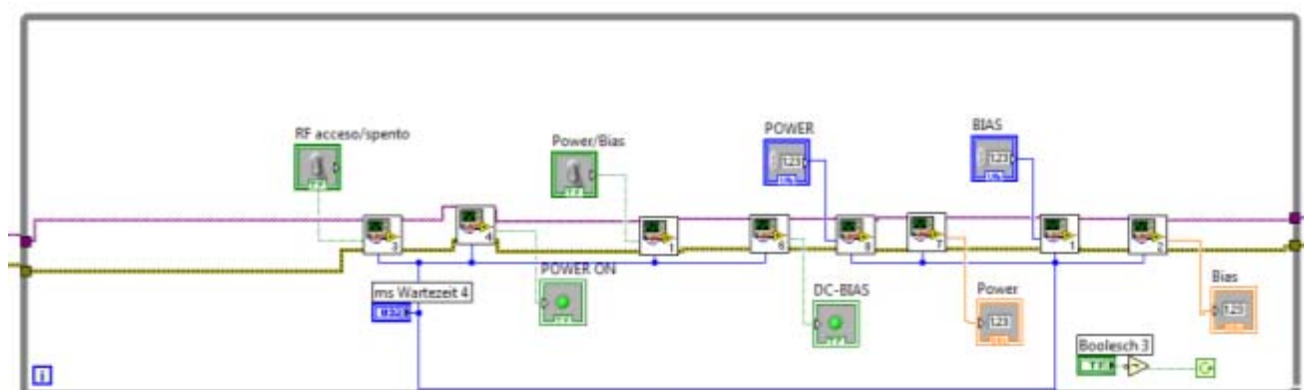


Figura 57: Diagramma a blocchi del VI relativo al controllo generatore RF

In Figura 58 viene mostrato il front panel generale per il controllo contemporaneo dei gas in ingresso alla camera, delle potenze in DC ai catodi, delle potenze RF ai substrati e dell'azionamento della rotazione della giostra porta campioni.

Si può notare che questo sistema prevede contemporaneamente l'introduzione e la lettura dei parametri impostati.

Potenzialmente è possibile un suo ulteriore sviluppo con l'introduzione di sotto programmi in grado di impostare una certa variazione controllate dei parametri di processo e contemporaneamente l'estrazione dei dati durante il processo di deposizione.

Ovvero è possibile programmare il sistema in modo che operi il controllo e monitoraggio dei parametri di deposizione sulla base di opportune "ricette".

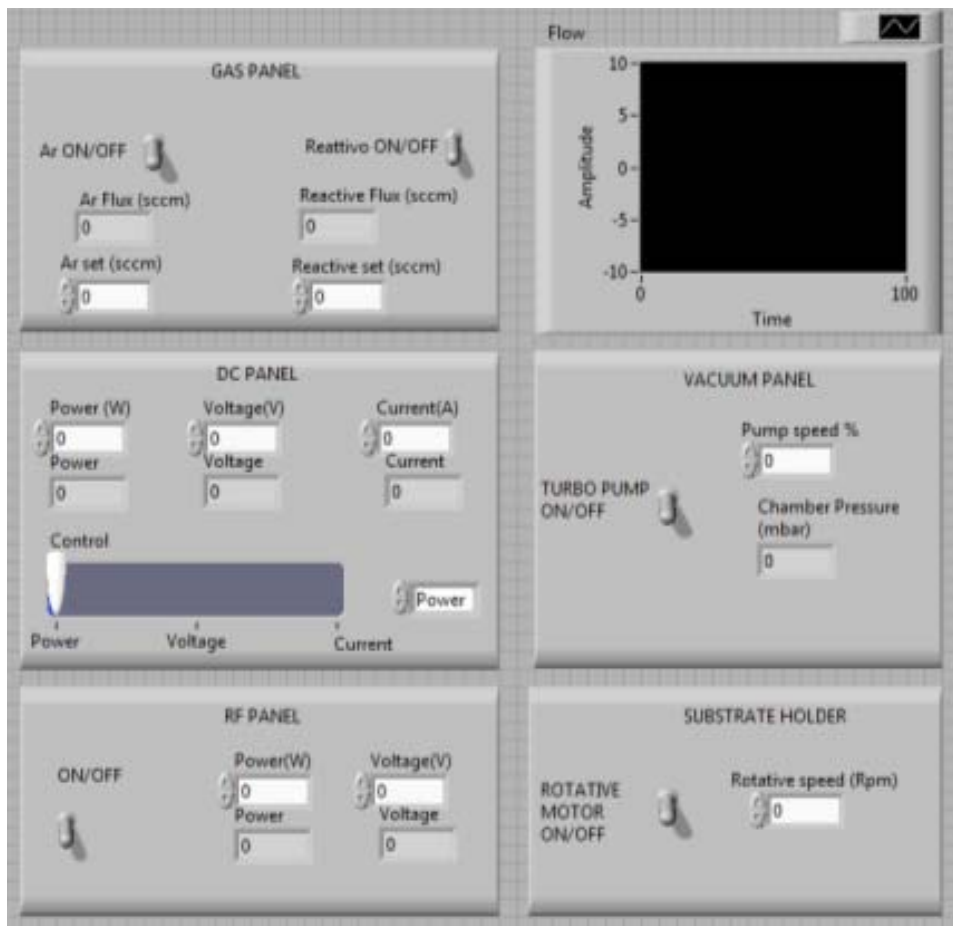


Figura 58: Front panel del controller generale

Questo sistema di controllo rappresenta un primo sviluppo del completo sistema di automazione pensato, in quanto ancora non prevede l'automazione del sistema di movimentazione magnetico dello shutter e il sistema di switch sull'alimentazione dei catodi.

Una volta attuato anche questo sistema sarà possibile impostare il controller generale in modo da operare anche ripetuti switch sull'alimentazione dei Target, movimentazione dello shutter e potenzialmente variazioni dei flussi di gas in camera. In questo modo sarà possibile anche realizzare film costituiti da multi-layer nanometrici di differenti materiali o ottenuti con gradienti di concentrazioni di gas reattivi, etc.

La programmazione sulla base di variazioni controllate e periodiche delle variabili di processo, in questo caso, permette di incrementare notevolmente le possibilità di produzione dell'impianto.

5 Caratterizzazione meccanica dei film sottili: studio delle proprietà di adesione mediante scratch test

5.1 Introduzione alla misura di adesione dei film sottili

Una delle proprietà fondamentali di un rivestimento, capace di condizionare completamente qualsiasi caratteristica sia meccanica che funzionale, è senza dubbio l'adesione del film sul substrato.

Quale che sia la funzione specifica per cui è stato progettato un film sottile, come ad esempio resistere a particolari sollecitazioni meccaniche, effettuare una barriera termica, conferire particolari proprietà ottiche o elettroniche, etc. , queste proprietà cessano quasi istantaneamente nel caso avvenga una delaminazione o rottura del film.

Risulta pertanto di fondamentale importanza conferire una maggiore adesione possibile del film al substrato.

L'adesione è per definizione l'attrazione molecolare sull'interfaccia che tiene unite tra loro le superfici di due componenti. L'interfaccia si forma quando un materiale allo stato liquido (l'adesivo) viene posto in contatto con un altro materiale allo stato solido (l'aderente) e poi solidifica. Il contatto ravvicinato, tra le molecole liquide dell'adesivo e la superficie solida, origina delle forze attrattive che possono essere le forze di van der Waals, o legami chimici di qualsiasi tipo o forze elettrostatiche create dalle cariche mobili che si diffondono nel contatto a causa dell'iniziale differenza di potenziale elettrochimico tra l'adesivo e l'aderente.

Il miglior parametro rappresentativo dello stato di adesione dell'interfaccia è il lavoro di adesione, cioè la misura del legame chimico attraverso l'interfaccia. Ad ora non vi è alcun test che permette di ottenere il valore del lavoro di adesione. Si deve allora procedere ad una distinzione tra adesione fondamentale, che è il massimo valore di adesione ottenibile, e adesione pratica che si ottiene sperimentalmente. Ovviamente l'adesione pratica assume valori inferiori a quella base, in quanto è dipendente da diversi fattori come il tipo di test utilizzato, gli stress residui presenti sul film, la distribuzione dei difetti interfacciali.

Sperimentalmente l'adesione può essere misurata in due modi, considerando o le forze o le energie. In termini di forze, la forza di adesione, FRS, è definita come la minima forza per

unità di area richiesta per separare il rivestimento dal substrato. In termini di energia il lavoro di adesione, LAD, è definito come:

$$LAD = \gamma_R + \gamma_S + \gamma_{RS} + DR + DS \text{ (Equazione 21)}$$

Dove il termine $(\gamma_R + \gamma_S + \gamma_{RS})$ è il lavoro termodinamico del film da separare, mentre DR , DS sono le energie dissipate dal rivestimento e dal substrato durante la separazione a seguito della deformazione plastica.

Seppur al livello concettuale l'analisi dell'adesione risulta un parametro di facile comprensione, al livello sperimentale una sua diretta misura su film di spessori micrometrici comporta una serie di complessità.

La maggior parte delle prove adottate per la stima dell'adesione consistono in prove indirette dell'adesione, ovvero in prove dove viene misurato è un parametro, più facilmente misurabile, direttamente correlato all'adesione.

Queste tipologie di prove, come lo scratch test e i wear test, sono quelle più largamente utilizzate, soprattutto in ambiente industriale.

Vi sono tuttavia alcune prove, purtroppo non sempre applicabili, capaci di misurare direttamente la forza di adesione

Di seguito vengono esposti brevemente alcune prove per la misura diretta dell'adesione.

Peel test:

Come è già stato esposto, l'adesione è definita come l'energia per unità di area necessaria a separare due superfici. L'unica prova in grado di applicare alla lettera questa definizione è il peel test (Figura 59). Il rivestimento viene strappato via dal substrato e nel contempo si valuta l'energia necessaria per il distacco. Questa tecnica risulta, però, di difficile applicazione nel caso in cui si debbano testare rivestimenti fragili e sottili (dell'ordine di pochi micron). Infatti si possono danneggiare durante la prova.

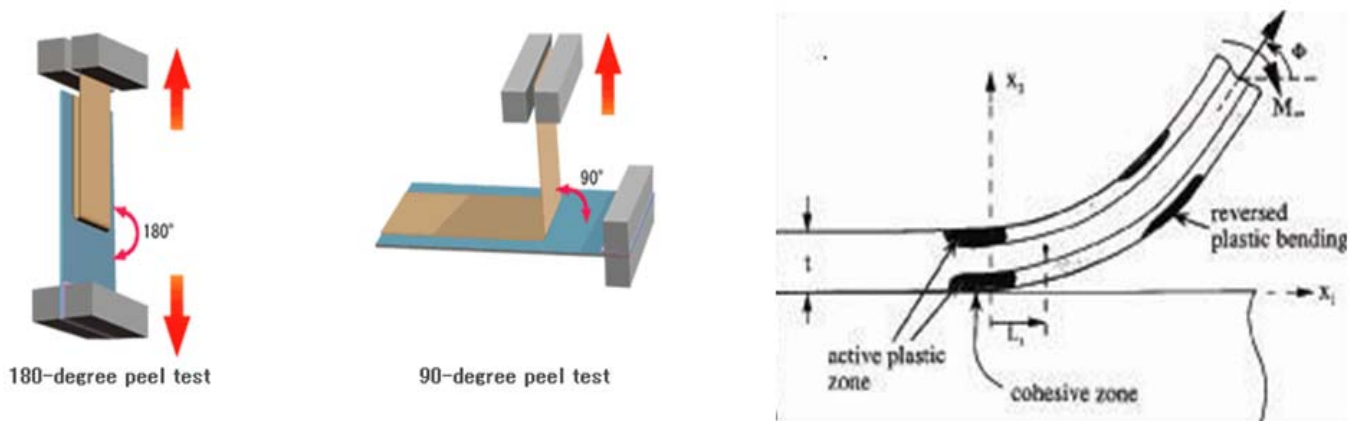


Figura 59: Peel test

Adhesive tape test:

Il rivestimento viene strappato via dal substrato utilizzando un nastro adesivo sul quale è applicata una forza F continuamente misurata. Il test può essere eseguito con diverse modalità e su substrati sia flessibili che rigidi (Figura 60).

Nel caso di prova a 90° su substrato rigido la difficoltà è mantenere l'angolo prestabilito di 90° . Il problema viene risolto utilizzando una piattaforma che si muove lateralmente in funzione della forza di trazione verticale applicata. Quando il test viene eseguito su substrato flessibile, il provino viene montato sulla periferia di una ruota libera di girare. L'angolo di 90° è mantenuto dalla rotazione libera della ruota. Comunque per poter valutare l'uniformità di adesione del nastro sul rivestimento vanno eseguite ulteriori prove.



a) Test a 180°



b) test a 90° su substrato rigido



c) test a 90° su substrato flessibile

Figura 60: Adhesive tape test

Pull Off Test:

Il pull-off tester misura la forza richiesta per tirare via uno specifico diametro del rivestimento dal substrato come esposto in figura 2.3.

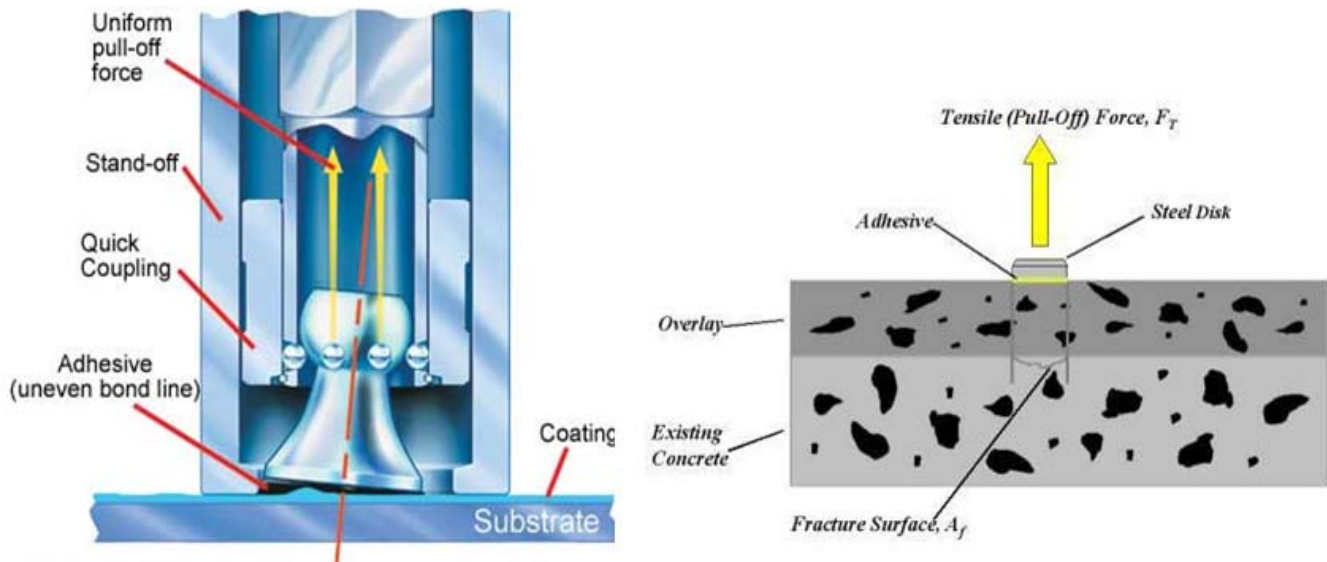


Figura 61: Pull off test

Il provino, prima di essere sottoposto al test, subisce un trattamento di pulizia secondo quanto previsto dalla normativa. Successivamente viene applicata sulla sua superficie una soluzione di epossilico foto reattivo.

A questo punto il provino viene posto in rotazione per garantire un'applicazione uniforme della soluzione. Il passo successivo consiste nel riscaldare il provino ciclicamente ed esporlo ai raggi UV. Utilizzando un opportuno schermo è possibile ottenere un cuscinetto di prova delle dimensioni volute.

Ora per poter eseguire il test viene incollato un perno al cuscinetto. La prova consiste nell'applicare una forza di trazione verticale F sul perno e registrare il suo valore al momento del distacco.

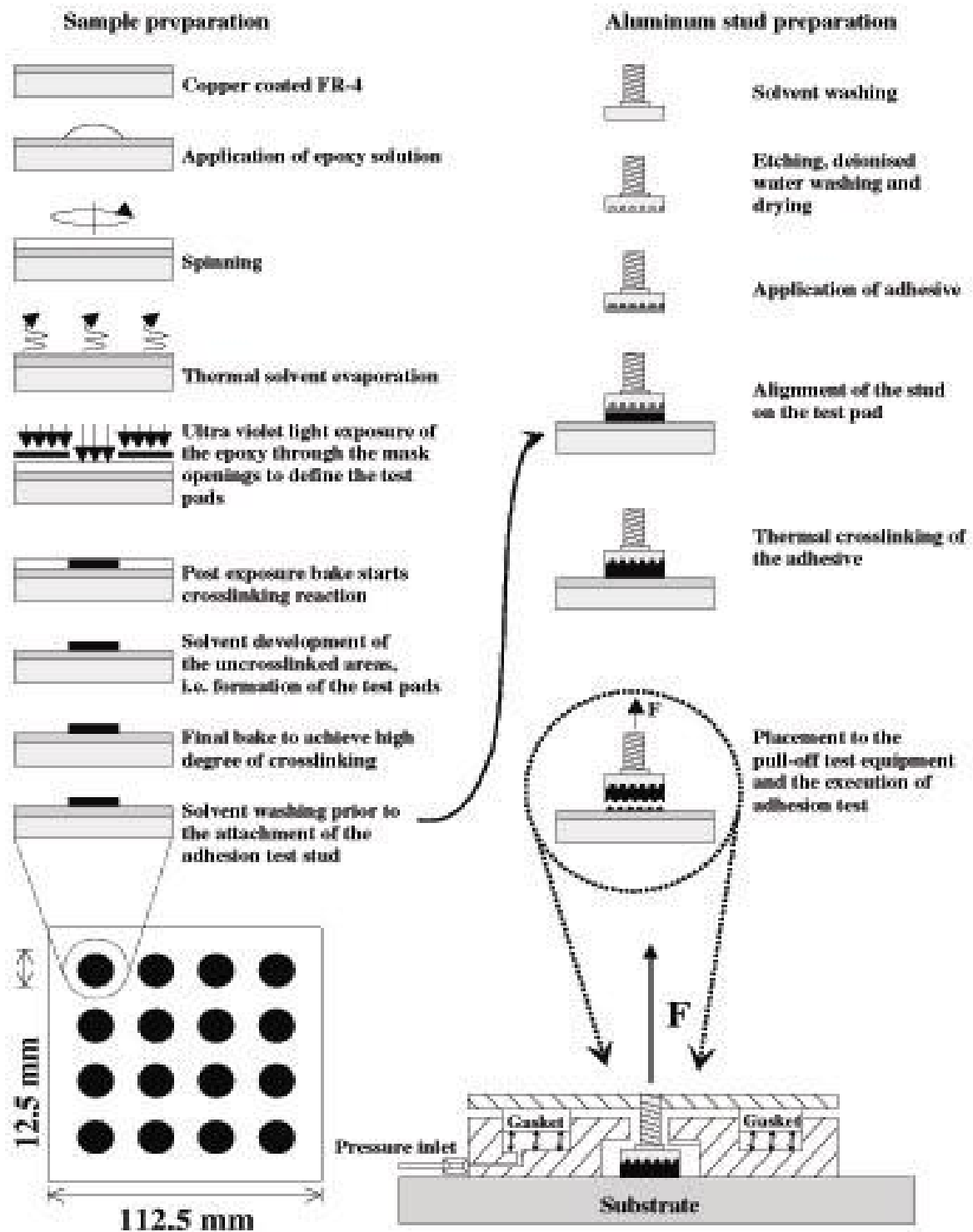


Figura 62: Presentazione schematica della preparazione del cuscinetto adesivo ed esecuzione con equipaggiamento pull-off

5.2 Lo scratch test

Come precedentemente annunciato la prova dello scratch test è la prova tecnologia più largamente utilizzata per la stima indiretta dell'adesione di un film sottile

L'adesione è il risultato delle forze attrattive tra il materiale del substrato ed il materiale del rivestimento.

Un film di spessore h può delaminare quando l'energia elastica β per unità di volume dovuta allo stress s diventa superiore all'energia di frattura superficiale (γ); l'adesione viene definita come:

$$2\gamma > \frac{\sigma^2 h}{2\beta}$$

(Equazione 22)

oppure

$$h < \frac{4\gamma\beta}{\sigma^2}$$

(Equazione 23)

Lo scratch test è un metodo che consente di valutare le proprietà di adesione mediante una prova indiretta, ovvero viene realizzato un "graffio" controllato sulla superficie del campione e vengono misurate le condizioni nelle quali avvengono le rotture del film.

Il test è realizzato tramite una punta diamantata con elevata durezza di raggio di curvatura comunemente pari a 200 μm , che viene premuta contro la superficie del campione con un carico normale o variabile e trascinata con una velocità costante parallelamente alla superficie.

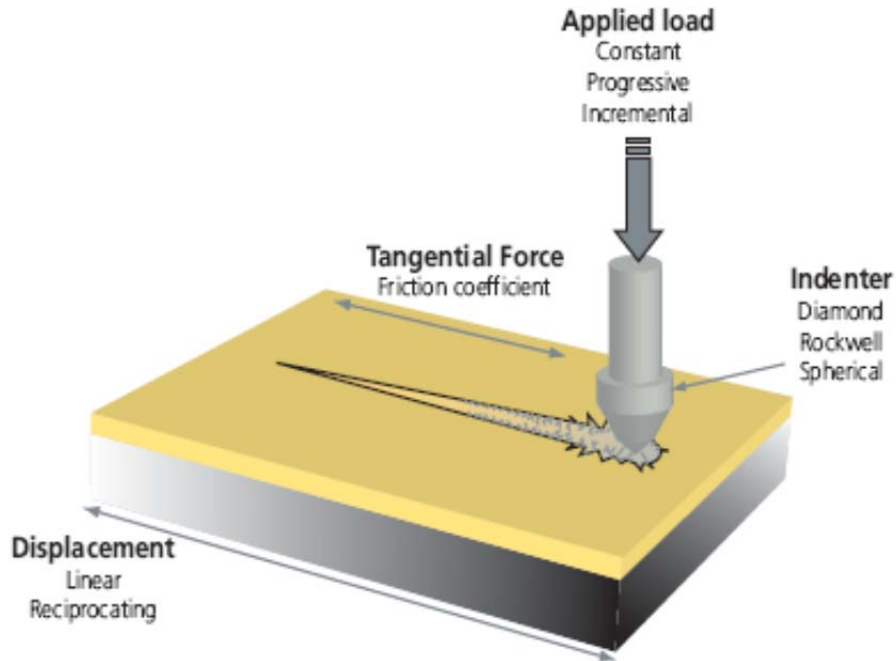


Figura 63: Schema di funzionamento durante una prova di scratch test

All'aumentare del carico avviene il distacco del rivestimento; il minimo carico che provoca la de coesione è detto Critical Load.

Oltre al Critical Load con lo scratch test si possono avere informazioni riguardanti il coefficiente d'attrito e la frattura all'interfaccia layer-substrato, tramite un sensore acustico.

Le prove di scratch test seguono la normativa UNI EN 1071-3:2005, che stabilisce i valori del carico normale minimo e massimo e la velocità di avanzamento a seconda dello spessore del rivestimento. Inoltre la norma definisce quelli che sono i carichi critici, che contraddistinguono i vari Critical Load secondo il seguente schema:

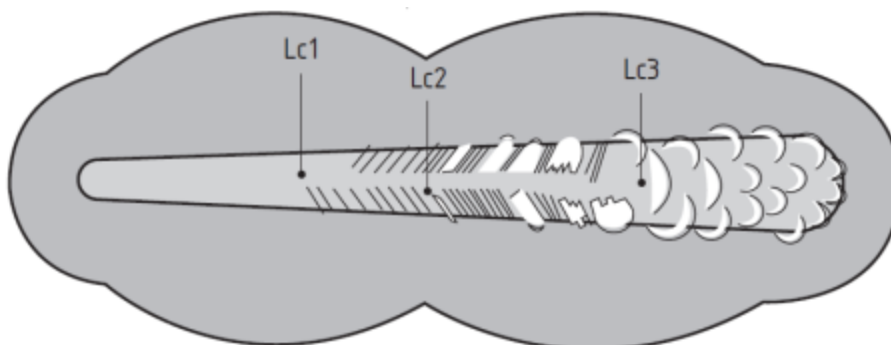


Figura 64: Schema dei Critical Load secondo la normativa UNI EN 1071-3

Lc1: primo crack a bordo traccia o centro traccia

Lc2: Delaminazione ai bordi

Lc3: Penetrazione della punta a centro traccia

I valori di Lc1, Lc2, Lc3 possono essere determinati grazie a dei moderni strumenti tramite:

- Emissioni acustica
- Variazione nella profondità di penetrazione dello stilo
- Variazione della forza tangenziale d'attrito tra punta e campione
- Microscopia ottica

Le derivino torce per la rottura del sistema rivestimento-substrato nello scratch test sono una combinazione di sforzi di indentazione elasto-plastici, sforzi dovuti all'attrito e sforzi residui presenti nel rivestimento.

Il metodo dello scratch test può essere utilizzato per valutare le forze di adesione di qualunque rivestimento ma risulta sicuramente più efficace per rivestimenti duri in cui la deformazione plastica è più limitata.

L'obiettivo dello scratch test è quello di portare alla conoscenza di un parametro che possa essere rappresentativo dello stato di adesione del sistema rivestimento –substrato e possa essere implementato in un modello dei modi di cedimento usato per studiare e migliorare la resistenza alla frattura interfacciale.

Vorremmo che questo parametro fosse il più possibile indipendente da altri parametri, il miglior parametro sarebbe il lavoro di adesione che è una misura dei legami chimici all'interfaccia; ciò che il test fornisce è però una misura pratica di questo parametro che fonde in sé altri fattori, specifici per quella particolare coppia di materiali esaminati.

Per questo motivo lo scratch test viene considerato come un test semi quantitativo.

Per ottenere uno scratch test quantitativo sono necessari quattro requisiti:

- Una relazione tra adesione e tipo di rottura.

- La completa definizione del meccanismo di rottura.
- Un metodo che identifica il tipo di danno occorso al rivestimento, dove è localizzato e le sue dimensioni.
- Un metodo per determinare gli sforzi che hanno causato il danno al rivestimento.

Di seguito (Figura 65) viene mostrato il grafico corrispondente ad una prova di scratch.

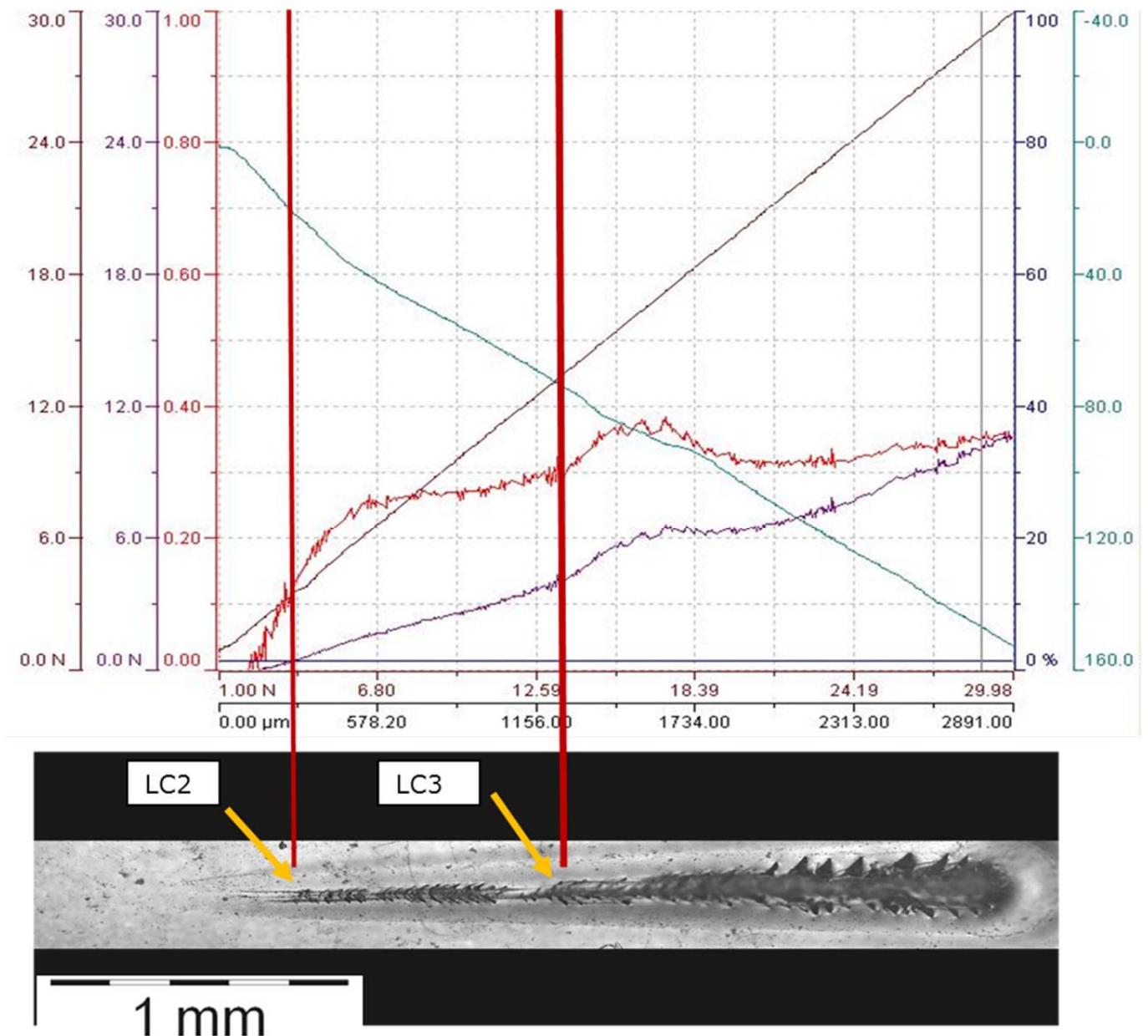


Figura 65: Curve rappresentative in una prova di scratch

5.3 Attività sperimentali e sviluppo di una “failure mode map” per la corretta interpretazione dei risultati di scratch

Nel presente paragrafo vengono descritte le attività relative a una campagna sperimentale di caratterizzazione di film sottili “hard coating” che ha avuto come principale scopo quello di sviluppare modelli descrittivi per l’interpretazione delle prove di adesione mediante scratch test.

Nella fase preliminare alla campagna sperimentale, sono stati selezionati una serie di rivestimenti a film sottile, abitualmente utilizzati per applicazioni tribologiche antiusura e una gamma di substrati a differenti valori di durezza superficiale. Si è pertanto provveduto alla realizzazione dei campioni, mediante preparativa metallografica, in modo da ottenere differenti gradi di finitura superficiale. La gamma di campioni così selezionata e realizzata (Tabella 1) ha permesso di effettuare le successive prove su di un considerevole “range” di durezza e finiture superficiali, permettendo una corretta determinazione delle mappe di cedimento.

		CSM		CSM		RTM		RTM		BALZER	
		RIVESTIMENTI									
		TiN (PVD)		CrN (PVD)		TiAlN (PVD)		CrN+DLC (PVD+CVD)		AlCrN (PVD)	
		Nudo	Rivestito	Nudo	Rivestito	Nudo	Rivestito	Nudo	Rivestito	Nudo	Rivestito
LEGA AL6000	Finitura grossa	1203	<u>1255</u>	1206	<u>1267</u>	1209	<u>1279</u>	1212	<u>1291</u>	1215	<u>1303</u>
	Finitura media	1204	<u>1256</u>	1207	<u>1268</u>	1210	<u>1280</u>	1213	<u>1292</u>	1216	<u>1304</u>
	Finitura fine	1205	<u>1257</u>	1208	<u>1269</u>	1211	<u>1281</u>	1214	<u>1293</u>	1217	<u>1305</u>
ACCIAIO DA UTENSILE	Finitura grossa	1236	<u>1258</u>	1239	<u>1270</u>	1242	<u>1282</u>	1245	<u>1294</u>	1248	<u>1306</u>
	Finitura media	1237	<u>1259</u>	1240	<u>1271</u>	1243	<u>1283</u>	1246	<u>1295</u>	1250	<u>1307</u>
	Finitura fine	1238	<u>1260</u>	1241	<u>1272</u>	1244	<u>1284</u>	1247	<u>1296</u>	1249	<u>1308</u>
ACCIAIO INOX (316 L)	Finitura grossa	1191	<u>1261</u>	1194	<u>1273</u>	1197	<u>1285</u>	1200	<u>1297</u>	1218	<u>1309</u>
	Finitura media	1192	<u>1262</u>	1195	<u>1274</u>	1198	<u>1286</u>	1201	<u>1298</u>	1219	<u>1310</u>
	Finitura fine	1193	<u>1263</u>	1196	<u>1275</u>	1199	<u>1287</u>	1202	<u>1299</u>	1220	<u>1311</u>
ACCIAIO INOX (316 L) + WC-Co	Finitura grossa	1222	<u>1264</u>	1225	<u>1276</u>	1228	<u>1288</u>	1231	<u>1300</u>	1234	<u>1312</u>
	Finitura media	1221	<u>1265</u>	1224	<u>1277</u>	1227	<u>1289</u>	1230	<u>1301</u>	1233	<u>1313</u>
	Finitura fine	1223	<u>1266</u>	1226	<u>1278</u>	1229	<u>1290</u>	1232	<u>1302</u>	1235	<u>1314</u>

Tabella 1: Selezione dei campioni per la campagna sperimentale

Le attività sperimentali hanno pertanto comportato, oltre alla caratterizzazione morfologica e meccanica dei substrati selezionati e preparati, la valutazione quantitativa e qualitativa dell'adesione dei differenti rivestimenti mediante l'utilizzo dello "scratch testing" e delle prove di indentazione Rockwell; la caratterizzazione morfologica e micro strutturale dei rivestimenti e l'analisi dei principali modi di cedimento, osservati durante le prove di scratch (analisi FIB-SEM).

Le informazioni così ottenute hanno permesso di elaborare dei grafici comparativi che mettano in luce le influenze delle proprietà estrinseche (tipologie di rivestimento, durezza, rugosità) sulle caratteristiche peculiari dei rivestimenti studiati (carichi critici Lc1, Lc2, Lc2 e modalità di cedimento).

5.3.1 Realizzazione e caratterizzazione dei substrati

In fase preliminare si è scelto di utilizzare come substrati quattro differenti tipologie di materiale, aventi differenti caratteristiche di durezza. Nella scelta di tali materiali si è cercato di aumentare quanto più possibile il "range" della durezza dei substrati, considerando ovviamente i vincoli dettati dalle tecniche di deposizione (per la realizzazione dei successivi rivestimenti).

Tale approccio ha portato alla selezione dei seguenti materiali (in ordine di durezza): 1) lega di alluminio AL6082T6; 2) Acciaio Inox AISI 316L; 3) Acciaio rapido AISI M2 S600DE; 4) Rivestimento ceramico HVOF WC-Co, depositato su pastiglie di Inox 316L.

Per l'ultimo dei substrati, in realtà ci troviamo già in presenza di un rivestimento. Ciò nonostante, trattandosi di un rivestimento spesso ($s \approx 300 \mu\text{m}$) possiamo tranquillamente assumere che, sulla base dei test che verranno effettuati, le caratteristiche meccaniche dei rivestimenti sottili su di esso depositati non saranno influenzati dal sottostante materiale, ma esclusivamente dalle caratteristiche del solo strato di WC-Co.

Per la realizzazione della gamma di campioni substrato sono state utilizzate le classiche tecniche di preparativa metallografica, che comprendono generalmente le seguenti fasi:

1. Taglio a misura del provino, tramite troncatrice metallografica Isomet 4000.

2. Smerigliatura e lucidatura tramite l'uso della lappatrice Minimet 1000, mediante l'utilizzo di carte abrasive in SiC (dalla P180 alla P1200 a seconda del grado di finitura superficiale) e panni in sospensione diamantata (da 6 μm fino a 1 μm) per finitura fine.
3. Nel caso di presenza di sporcizia superficiale: pulitura in alcool ed ultrasuoni, asciugatura tramite Azoto e lampada ad infrarossi, comune a tutte le tecniche di analisi adottate.

L'utilizzo di carte abrasive e sospensioni diamantate ha permesso di ottenere differenti gradi di finitura e rugosità superficiale sui campioni substrato, classificando l'intera gamma di campioni in tre differenti famiglie di finitura superficiale (Grossa, Media e Fine). Durante tale fase si è potuto riscontrare che il grado di finitura ottenuto è significativamente influenzato, non solo dalla sequenza delle carte e sospensioni diamantate utilizzate, ma anche e soprattutto dalla tipologia di materiale oggetto della preparativa. Pertanto, la realizzazione di un comune grado di finitura superficiale (grosso-medio-fine) su differenti tipologie di substrato è stato realizzato mediante l'utilizzo di differenti carte abrasive e sospensioni diamantate.

L'intera fase preparativa è stata continuamente monitorata mediante acquisizioni profilometriche di rugosità, permettendo di poter rettificare e omogeneizzare i livelli di rugosità per le tre differenti categorie di finitura superficiale.

Analisi della rugosità superficiale:

L'analisi profilometrica sui campioni del substrato è stata eseguita tramite l'utilizzo dello strumento Talysurf CCI, integrato con il software di analisi TalyMap, il quale permette il rispetto delle normative ISO 25178 e ISO 4287. Su ogni campione è stata fatta un'acquisizione superficiale di 2,25 mm^2 , al fine di fornire un valore statisticamente significativo della rugosità globale.

In Tabella 2 vengono esposti i valori delle differenti rugosità superficiali S_a per le tre le differenti classi di finitura superficiale (grossa-media-fine), mettendo in relazione i vari tipi di substrato e i vari tipi di rivestimenti che saranno realizzati sui campioni.

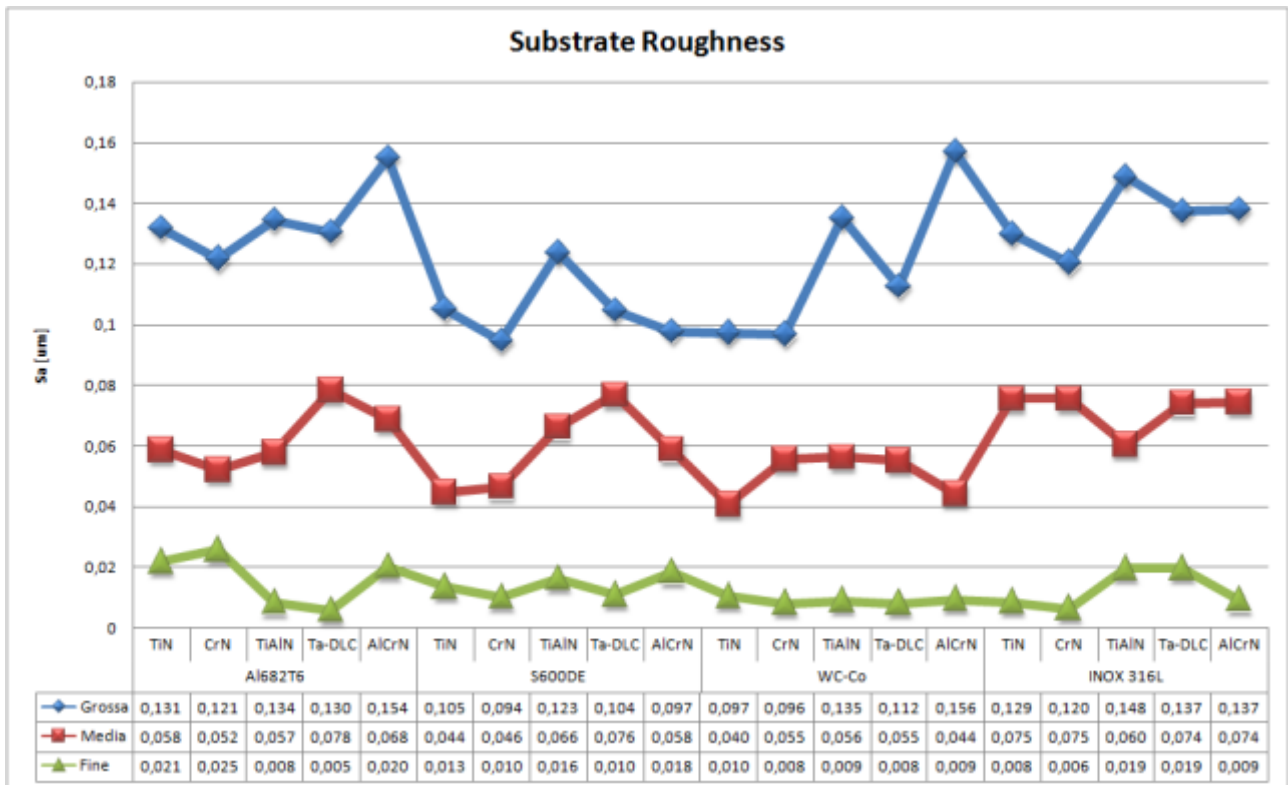


Figura 66: Andamento della rugosità superficiale Sa nei campioni substrato

Dal grafico si può notare come l'andamento della rugosità sia nettamente più omogeneo nella classe di finitura fine, mentre nelle restanti classi si osserva una, seppur contenuta, disomogeneità al variare delle tipologie di substrato.

Questo risultato è sintomo di come sia maggiormente difficoltoso ottenere lo stesso valore di rugosità, per differenti substrati, all'aumentare del valore di rugosità che si vuole ottenere.

Analisi di durezza sui substrati:

Per l'analisi della durezza superficiale dei substrati sono state utilizzate due differenti tecniche, basate entrambe su prove di indentazione. La prima su scala macroscopica (Macrodurezza HRC) e la seconda su scala microscopica (Microdurezza Viker MHV).

Per le analisi di macrodurezza si è utilizzato un Durometro Galileo A-200. Le prove sono state realizzate applicando norme UNI 562-563 e scegliendo un campione rappresentativo per ogni tipo di substrato adottato a differenti gradi di finitura superficiale.

Substrato	Finitura superficiale	Durezza HRC
AL6082T6	Grossa	38,5
	Media	35,5
	Fine	39,5
INOX 316L	Grossa	57,5
	Media	58
	Fine	58,5
S600DE	Grossa	82
	Media	82,6
	Fine	82,4

Tabella 2: Durezza HRC dei campioni substrato

Dai risultati delle prove di macro-durezza si è potuto constatare che la selezione dei differenti substrati produce un rilevante range di durezza, adatto alla determinazione della “failure modes map”

Non sono state realizzate prove di macroindentazione sul WC-Co, in quanto essendo esso stesso un rivestimento non è adatto alla prova di durezza HRC. La misura di durezza del WC-Co sarà pertanto ottenuta esclusivamente mediante prove di micro durezza.

Dai risultati ottenuti si osserva che il valore di macrodurezza del campione non dipende, in maniera rilevante, dal grado di finitura superficiale.

Le prove di micro durezza sono state effettuate mediante l'utilizzo di un microdurometro Mitutoyo HM-124 e applicando la seguente serie di carichi: 1000 gf, 500 gf, 300 gf, 200 gf, 100 gf, 50 gf, 25 gf, 10gf, 5gf, 3gf (1gf = 0,0098 N). Ad ogni carico sono state realizzate una serie di tre indentazioni, al fine di fornire un valore statisticamente valido dalla misura acquisita. L'elaborazione delle curve di durezza è stata condotta mediante l'applicazione delle formule di Thomas e di Meyer (1) e (2) per il calcolo delle durezze.

- ISE – Meyer HV : $H(d) = H_0 \cdot d^{n-2}$ (Equazione 24)
- ISE – Thomas HV : $H(d) = H_0 + \frac{k}{d}$ (Equazione 25)

Le prove di microindentazione sono state condotte su una serie di campioni rappresentativi di ciascuno dei substrati scelti e per tutte e tre le classi di finitura superficiale, per un totale di dodici campioni.

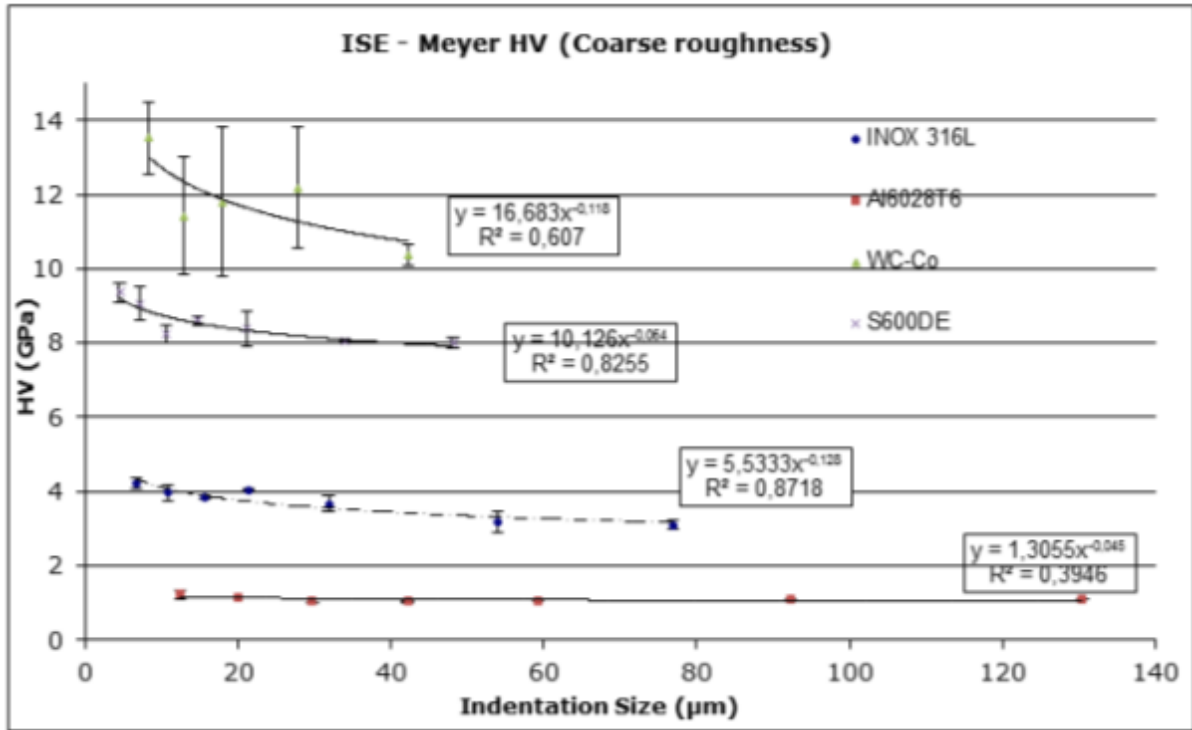


Figura 67: Curve di micro durezza Meyer HV su substrati a finitura grossa

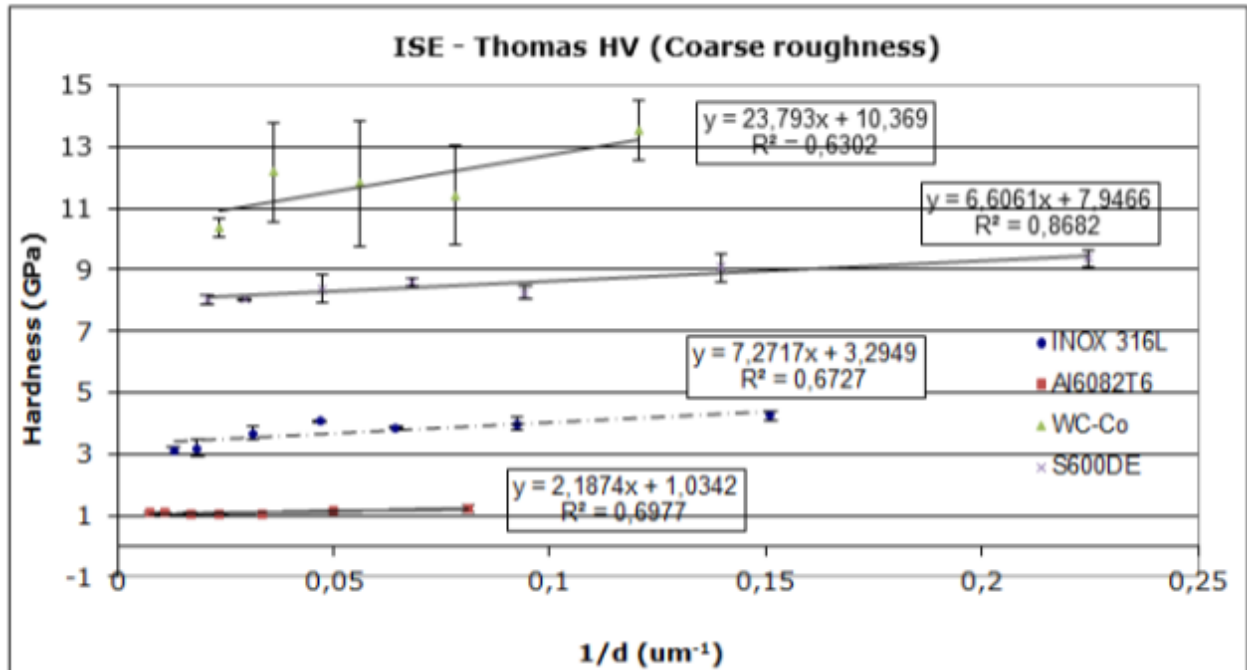


Figura 68: Curve di micro durezza Thomas HV su substrati a finitura grossa

Le prove di micro durezza condotte sulle varie tipologie di substrato hanno mostrato generalmente una maggiore distribuzione delle bande di errore nel substrato WC-Co, ciò è dovuto principalmente alla composizione multifasica del substrato in oggetto.

E' da rilevare inoltre, che la media della deviazione standard (per le misure condotte ai differenti carichi) risulta generalmente crescente al crescere della rugosità del campione, sintomo che al crescere della rugosità crescono anche gli errori e le alterazioni sulle misure stesse.

Dall'analisi dei parametri di durezza, si può notare che i valori di H0 di Meyer e Thomas (per una determinata tipologia di substrato), non presentano significative variazioni al variare del grado di finitura superficiale. Questo risultato permette di asserire che la fase di preparativa metallografica non produce alterazioni differenti delle proprietà meccaniche al variare del grado di finitura ottenuto, nonostante la sequenza e l'utilizzo di carte e sospensioni sia fortemente differente al variare dei differenti gradi di finitura.

Tipologia di substrato	Finitura	H0 (Meyer) [GPa/ μm]	n (Meyer)	R ² (Meyer)	H0 (Thomas) [GPa · μm]	k (Thomas) [GPa]	R ² (Thomas)	Dev.St. media
Al6082T6	Fine	1,0929	1,997	0,0395	1,076	0,151	0,1197	0,011839
	Media	1,0774	1,9991	0,0108	1,0721	0,0404	0,0205	0,014428
	Grossa	1,3055	1,955	0,3946	1,0342	2,1874	0,6977	0,032195
INOX 316L	Fine	4,2409	1,931	0,8179	3,2005	3,886	0,6507	0,161589
	Media	6,0584	1,838	0,9697	3,0592	10,381	0,9354	0,178135
	Grossa	5,5533	1,872	0,8718	3,2949	7,2717	0,6727	0,149561
S600DE	Fine	9,0307	1,98	0,385	8,4277	1,5433	0,2208	0,17557
	Media	9,9617	1,957	0,6539	8,4321	4,9917	0,8091	0,220068
	Grossa	10,126	1,936	0,8255	7,9466	6,6061	0,8682	0,245427
WC-Co	Fine	16,228	1,86	0,5703	9,4192	21,819	0,4914	0,936935
	Media	16,727	1,874	0,7464	10,805	13,245	0,5382	0,954756
	Grossa	16,683	1,882	0,607	10,369	23,793	0,6302	1,302478

Tabella 3: Indici di durezza HRV dei campioni substrato: H0(Meyer); n(Meyer); H0(Thomas); k(Thomas);R²: Coefficiente di determinazione per le due curve; Dev. St. media: Deviazione standard media. Calcolati sulle misure acquisite a differenti carichi.

Le analisi di durezza esposte finora, hanno notevole importanza nell'inquadrare il "range" selezionato per l'intera gamma di substrati e nel valutare le influenze delle precedenti fasi di preparativa metallografica sulle caratteristiche meccaniche. Tuttavia, tali dati non possono essere significativi della durezza effettiva delle varie tipologie di substrato dopo i processi di deposizione.

Al fine di determinare la durezza effettiva dei substrati dopo i rivestimenti, le analisi di durezza devono ovviamente tenere in considerazione i fenomeni di rilassamento e le variazioni micro strutturali che tali substrati subiscono durante i processi di deposizione.

Sono state pertanto condotte prove di micro durezza sull'intera gamma di substrati dopo le fasi di deposizione. Le analisi sono state effettuate su tutti i substrati ad eccezione del WC-Co, considerando che quest'ultimo non subisce significative alterazioni indotte dalle elevate temperature (principale causa di alterazione della durezza dei substrati).

Per ogni tipologia di substrato (Al6082T6, INOX 316L, S600DE), sono stati selezionati una serie di campioni rappresentativi di ognuna delle cinque tipologie di rivestimento, considerando che ciascun processo di deposizione altera in maniera differente i substrati stessi.

Per i campioni così selezionati, è stata effettuata la fase di preparativa metallografica su di un lato del campione non rivestito. La preparativa è stata condotta al fine di ottenere un grado di finitura fine ($<0.02 \mu\text{m}$), considerando, dalle analisi precedenti, che il valore della finitura non influisce in maniera significativa sul valore di durezza.

I valori di durezza dei substrati, utilizzati dalle successive elaborazioni, saranno pertanto quelli ottenuti da quest'ultime prove.

Nelle successive figure vengono esposti i grafici elaborati, secondo formule di Meyer, per le tre tipologie di substrato e per le cinque tipologie di processi di deposizione. Negli stessi grafici, vengono tracciate le curve di durezza ottenute precedentemente alle deposizioni, in modo da poter confrontare direttamente la variazione di durezza.

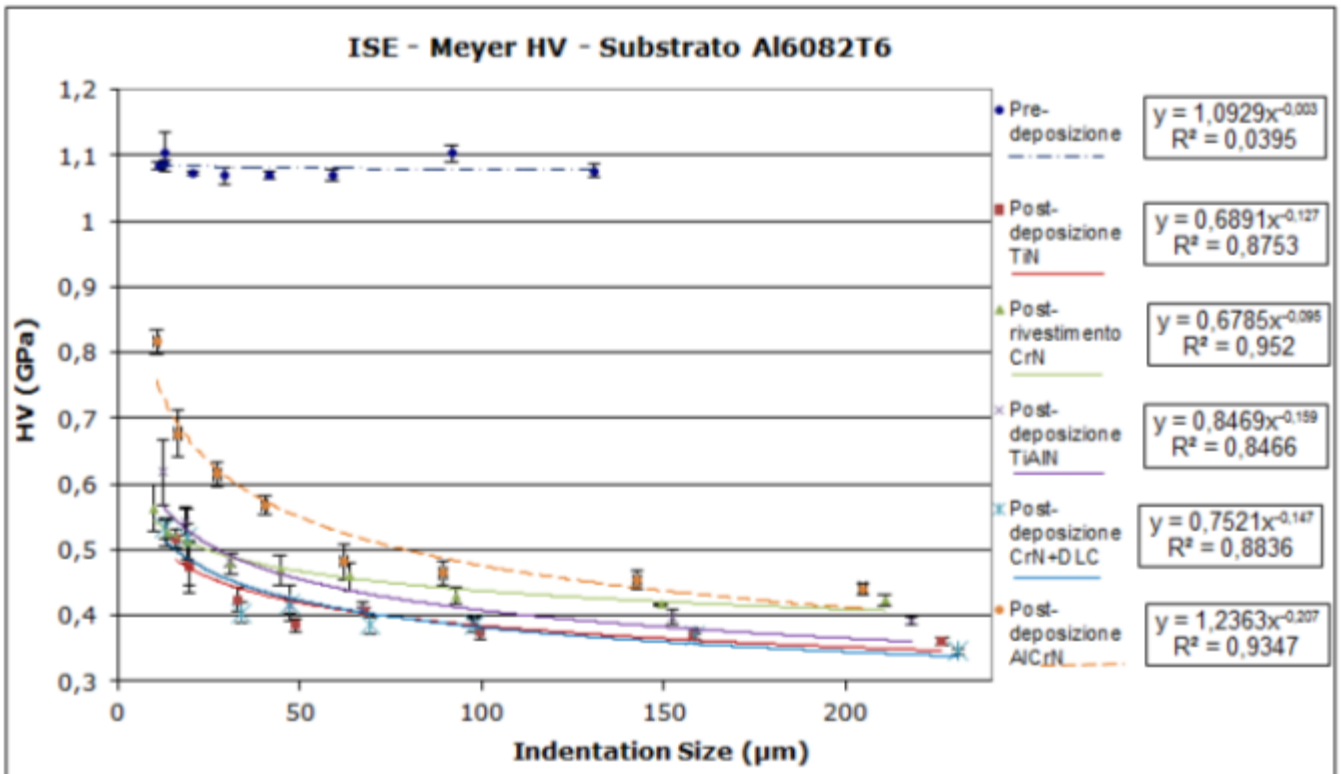


Figura 69: Curve di micro durezza (Meyer HV) su substrati Al6082T6

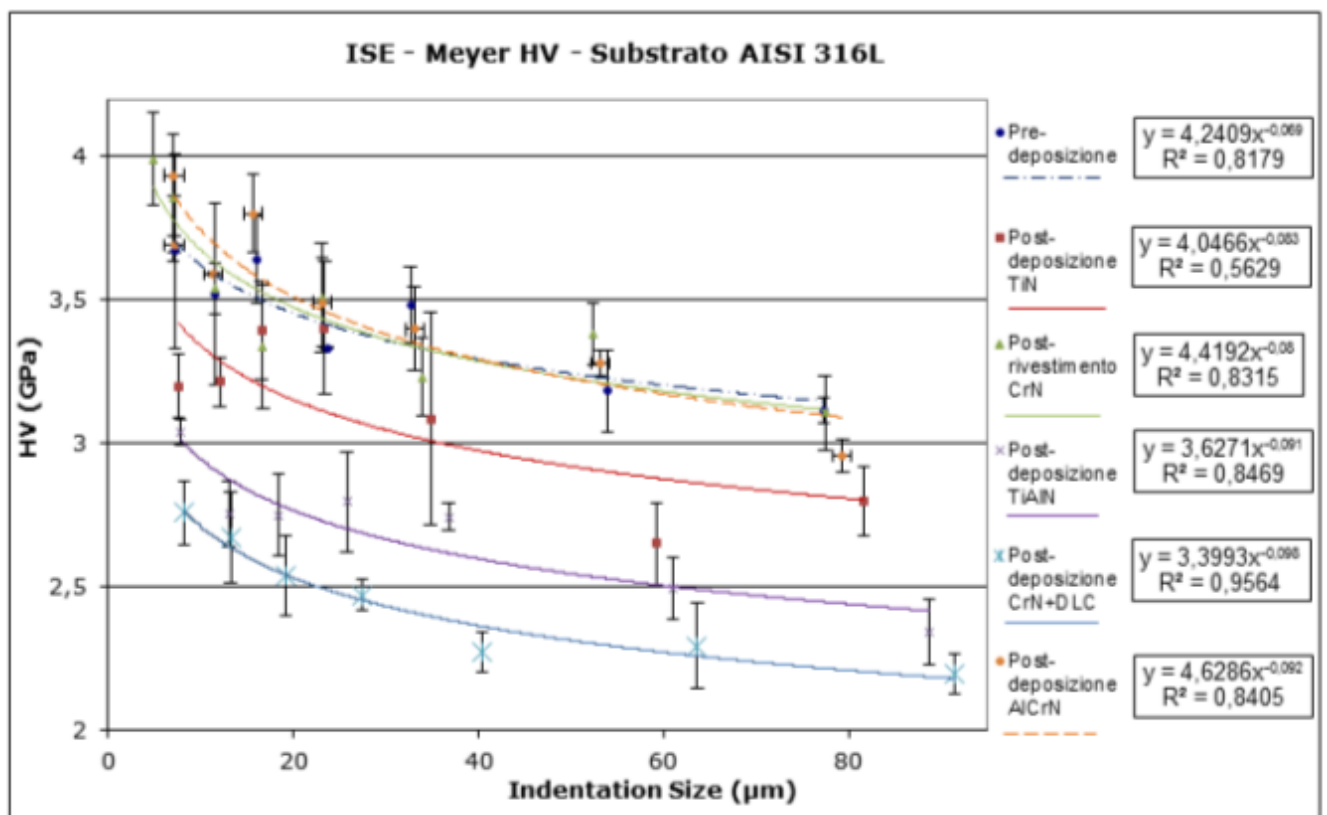


Figura 70: Curve di micro durezza (Meyer HV) su substrati AISI 316 L

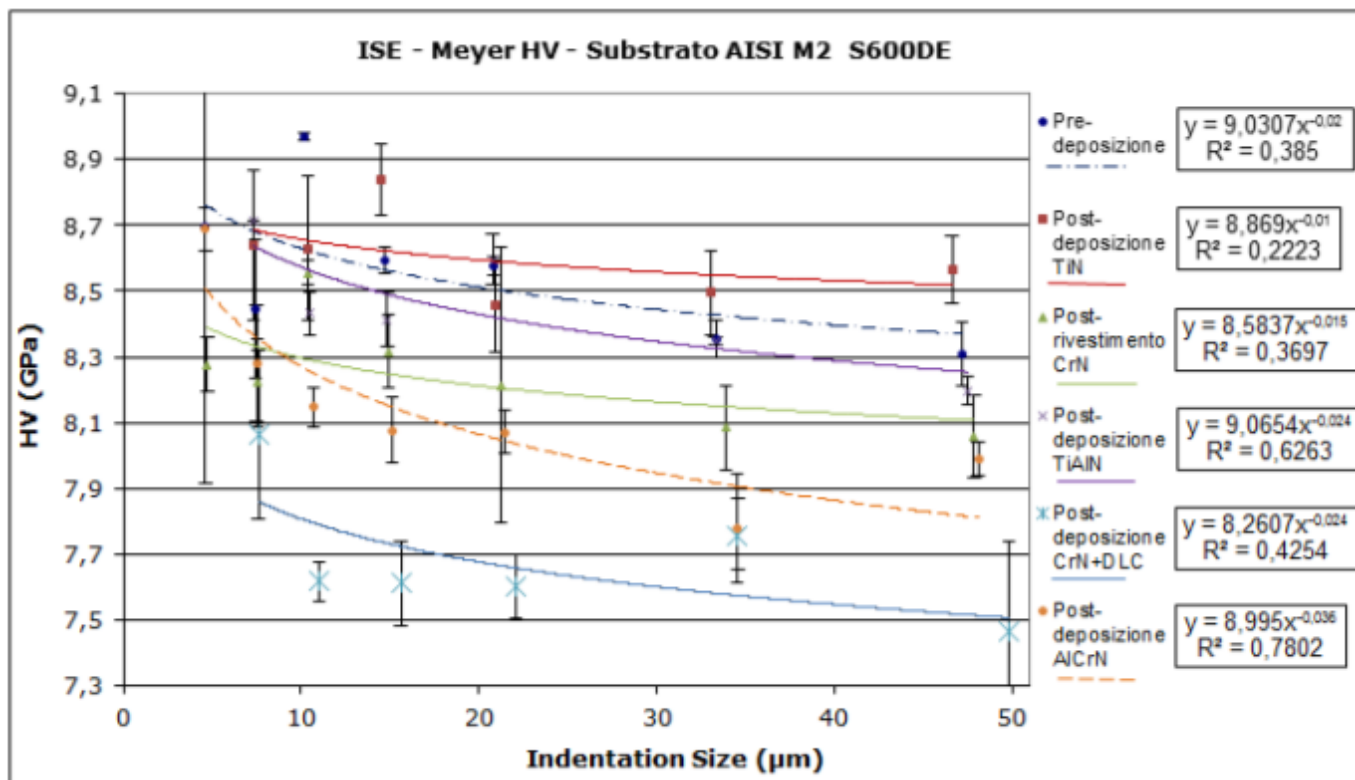


Figura 71: Curve di micro durezza (Meyer HV) su substrati AISI M2 S600DE

L'analisi delle precedenti figure mostra come le variazioni di durezza più significative si hanno nel substrato Al6082T6, mentre quelle più contenute si hanno nel S600DE.

Nella Tabella sottostante vengono esposti i valori di tutti gli indici di durezza HVR ottenuti dalle prove, per l'analisi del substrato WC-Co si sono acquisite le precedenti misure effettuate sul substrato prima della deposizione (a finitura fine).

Tipologia di substrato	Deposizione rivestimento	H0 (Meyer) [GPa/μm]	n (Meyer)	R ² (Meyer)	H0 (Thomas) [GPa · μm]	k (Thomas) [GPa]	R ² (Thomas)	Dev.St. media
Al682T6	TiN	0,6891	1,873	0,8753	0,3511	2,5484	0,9713	0,016784
	CrN	0,6785	1,905	0,952	0,4235	1,4532	0,9483	0,016192
	TiAlN	0,8469	1,842	0,8466	0,3688	3,1027	0,9807	0,015459
	CrN+DLC	0,7521	1,853	0,8836	0,3499	2,6345	0,9305	0,016228
	AlCrN	1,2363	1,793	0,9347	0,4308	4,2216	0,9776	0,018993
INOX 316L	TiN	4,0466	1,917	0,5629	2,9106	3,6429	0,2895	0,17
	CrN	4,4192	1,92	0,8315	3,1812	4,1462	0,8825	0,154785
	TiAlN	3,6271	1,909	0,8469	2,4694	4,6261	0,7187	0,105613

	CrN+DLC	3,3993	1,902	0,9564	2,2107	5,102	0,8923	0,10739
	AlCrN	4,6286	1,908	0,8405	3,1873	4,9073	0,6655	0,082099
S600DE	TiN	8,869	1,99	0,2223	8,5176	1,2947	0,1749	0,154692
	CrN	8,5837	1,985	0,3697	8,1607	0,9946	0,1632	0,159113
	TiAlN	9,0654	1,976	0,6263	8,2362	3,2057	0,5863	0,046723
	CrN+DLC	8,2607	1,976	0,4254	7,4546	3,6584	0,5569	0,154182
	AlCrN	8,995	1,964	0,7802	7,8088	3,9108	0,9137	0,103537
WC-Co	Tutti	16,228	1,86	0,5703	9,4192	21,819	0,4914	0,936935

Tabella 4: Indici di durezza HRV dei campioni substrato dopo il rivestimento: H0(Meyer); n(Meyer); H0(Thomas); k(Thomas);R²: Coefficiente di determinazione per le due curve; Dev. St. media: Deviazione standard media. Calcolati sulle misure acquisite a differenti carichi.

Al fine di ottenere un valore unico, rappresentativo della durezza dei substrati dopo le differenti deposizioni, si è assunto il valore ottenuto per prove di micro indentazione con carico costante di 50 grammi. Questi valori sono quelli che verranno utilizzati come base per la costruzione delle successive mappe di cedimento.

	Al6082T6		ASI 316L		AISI S600DE		WC-Co	
	HVR,50 [Gpa]	Dev. Std.	HVR,50 [Gpa]	Dev. Std.	HVR,50 [Gpa]	Dev. Std.	HVR,50 [Gpa]	Dev. Std.
Pre -deposizione	1,069618272	0,012401	3,637926305	0,151771	8,970501925	0,013473	14,09161744	0,297866
Rivestimento TiN	0,386089544	0,009922	3,393689777	0,17231	8,630508958	0,221428		
Rivestimento CrN	0,468642031	0,023135	3,337255158	0,213791	8,556106231	0,037626		
Rivestimento TiAlN	0,414423696	0,010726	2,748304265	0,142527	8,432089562	0,067009		
Rivestimento CrN+DLC	0,41821574	0,027343	2,538091664	0,141187	7,616818165	0,060448		
Rivestimento AlCrN	0,568095012	0,013195	3,801867411	0,137114	8,146909476	0,062004		

Tabella 5: Valori di durezza HRV calcolati a 50 grammi di carico.

5.3.2 Realizzazione dei rivestimenti

La realizzazione dei rivestimenti sui campioni precedentemente realizzati ha comportato l'utilizzo di differenti impianti e tecniche di deposizione, mantenendo come parametro comune lo spessore del rivestimento. Durante i processi nelle camere di deposizione si è

impostato come valore comune nominale per lo spessore del rivestimento 3 μm , ciò a permesso di poter confrontare i valori delle successive prove tribologiche e meccaniche.

Per ogni tipologia di rivestimento si è realizzato il processo di deposizione contemporaneamente sull'intera gamma di substrati e finiture, in modo da assicurare che lo stesso rivestimento non presenti differenze tra le varie tipologie di substrati.

La sequenza dei rivestimenti realizzati è la seguente:

- TiN : Deposizione PVD, "Cathodic arc deposition" , T=400 °C, Bias=135 V, Pressione in camera $1.5 \cdot 10^{-2}$ mbar
- CrN : Deposizione PVD, "Cathodic arc deposition" , T=350 °C, Bias=100 V, Pressione in camera $2 \cdot 10^{-2}$ mbar
- TiAlN : Deposizione PVD, "Sputtering deposition" , T=300-350 °C, Bias=120-140 V, Pressione in camera $3,5 \cdot 10^{-2}$ mbar
- CrN + DLC : Per il primo strato di CrN -Deposizione PVD, "Sputtering deposition" , T=180 °C, Bias=100 V, Pressione in camera $2 \cdot 10^{-2}$ mbar; Per il secondo strato di DLC -Deposizione PA-CVD, T=180 °C, Bias=500 V pulsata, Pressione in camera $2 \cdot 10^{-2}$ mbar;
- AlCrN : Deposizione PVD, T=450 - 480 °C

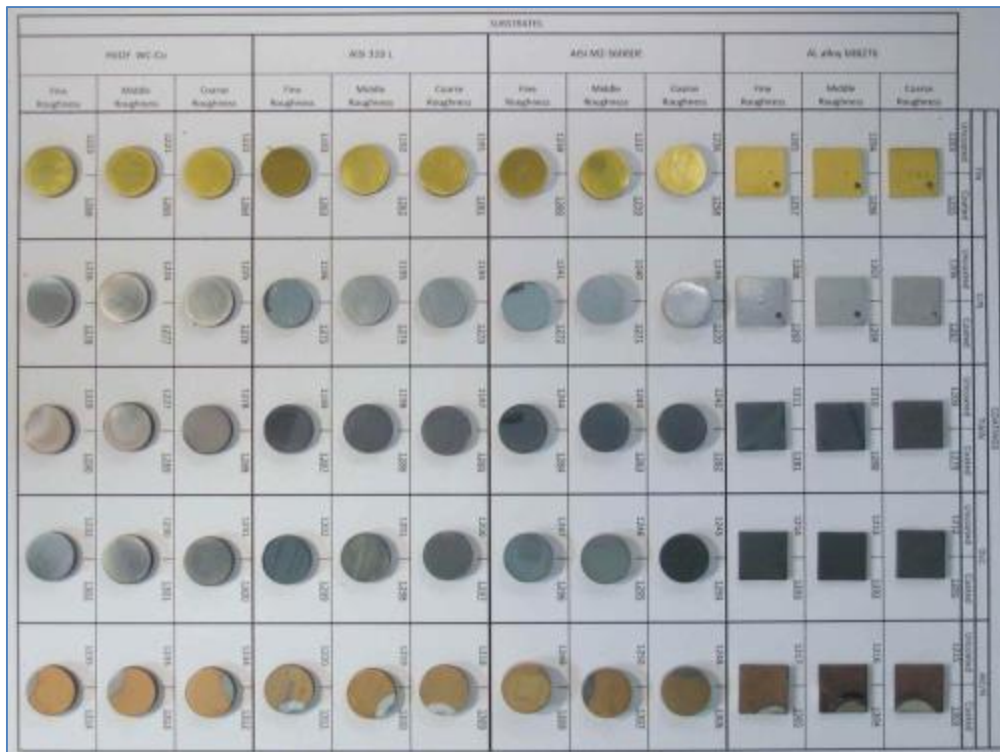


Figura 72: Immagine dei campioni realizzati

5.3.3 Caratterizzazione meccanica dei rivestimenti

Il set di rivestimenti realizzato sui campioni è stato caratterizzato mediante tecniche di analisi volte a determinare le proprietà di durezza, rugosità, difettosità superficiale, adesione con il substrato e caratteristiche microstrutturali.

Analisi della rugosità superficiale:

In maniera identica a quanto effettuato per i campioni substrato, sono state realizzate le analisi profilometriche dei campioni rivestiti. Per l'acquisizione ed elaborazione dei dati si è adottata la stessa procedura eseguita per l'elaborazione della rugosità dei substrati, in questo modo è stato possibile effettuare l'analisi comparativa della rugosità prima e dopo la deposizione.

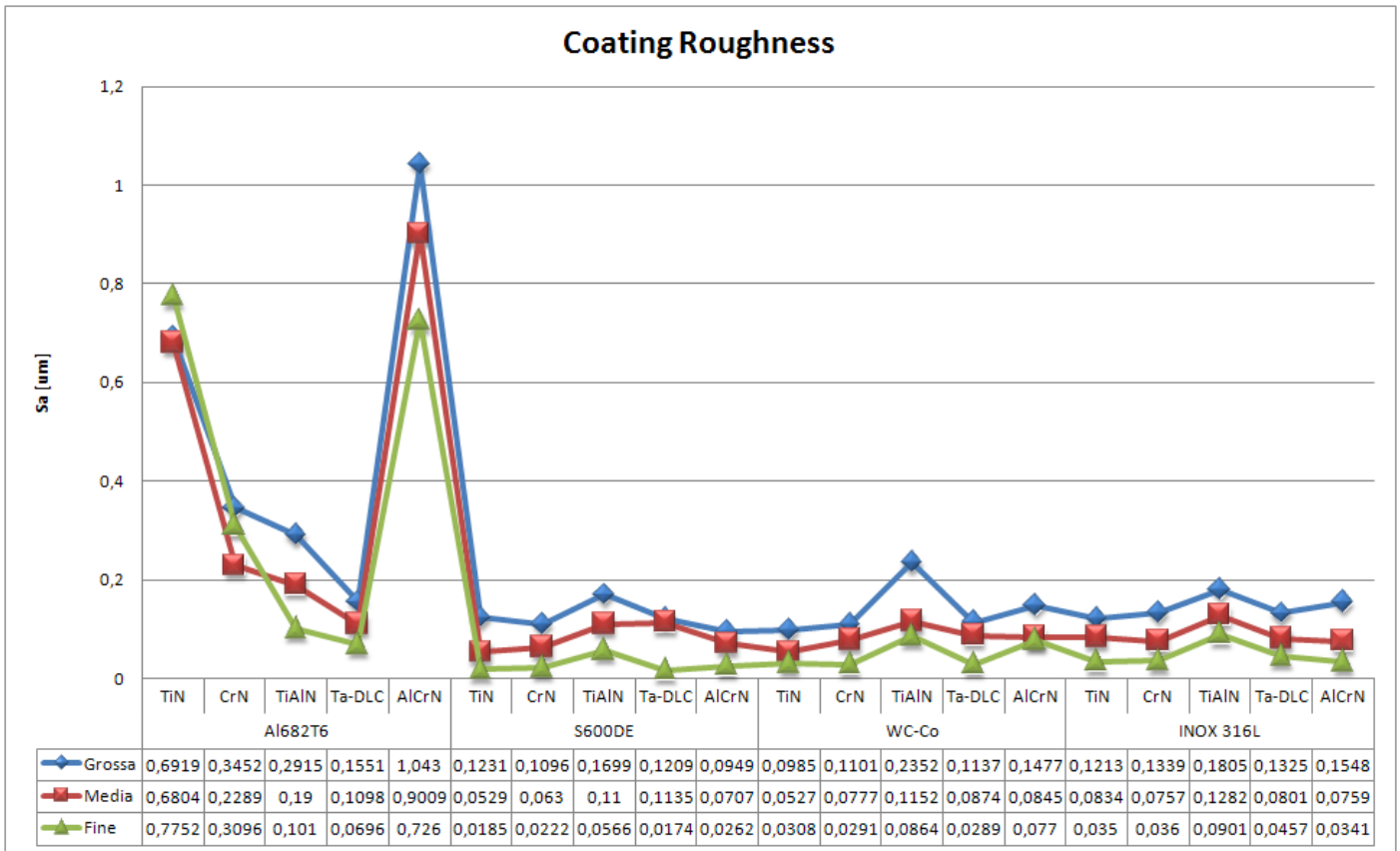


Figura 73: Andamento della rugosità superficiale Sa nei campioni rivestimento

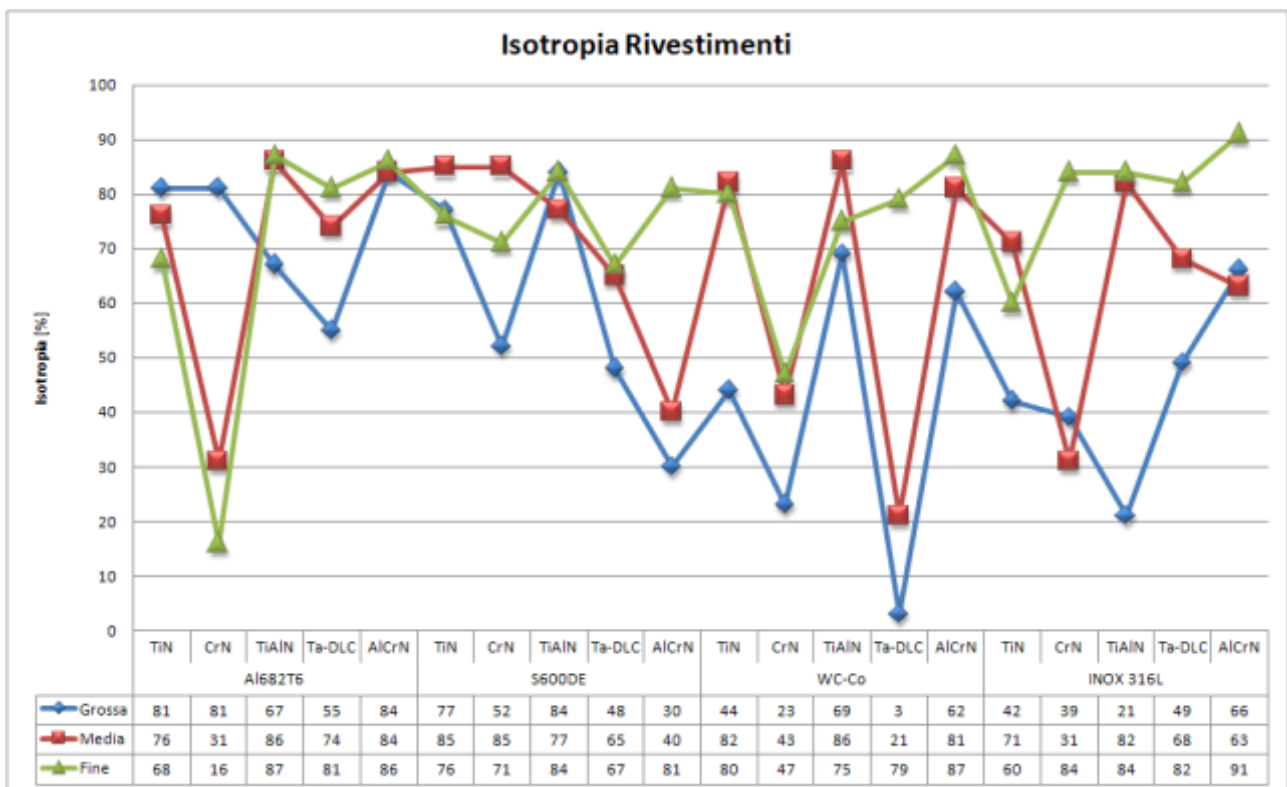


Figura 74: Andamento dell'isotropia della rugosità superficiale Sa nei campioni rivestimenti

Dall'analisi comparativa della rugosità, risulta evidente una generale tendenza all'aumento della rugosità superficiale. In alcuni casi l'aumento della rugosità è sufficientemente contenuto, mentre in altri casi si osserva un notevole incremento (superiore anche del 700 %).

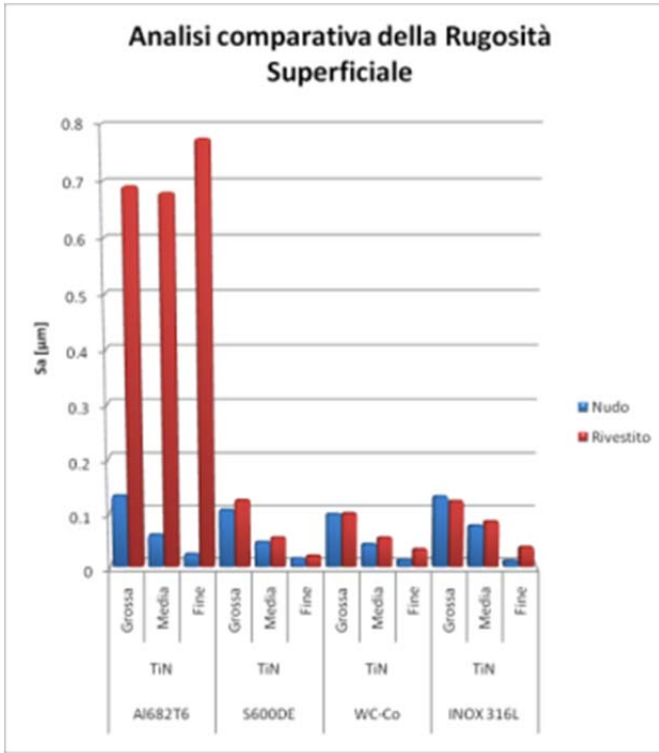


Figura 75: Analisi comparativa della rugosità TiN

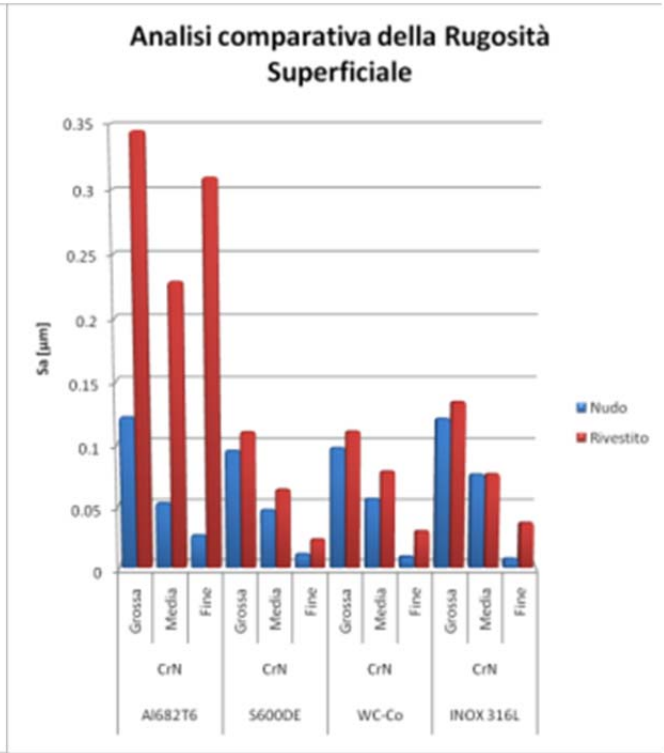


Figura 76: Analisi comparativa della rugosità CrN

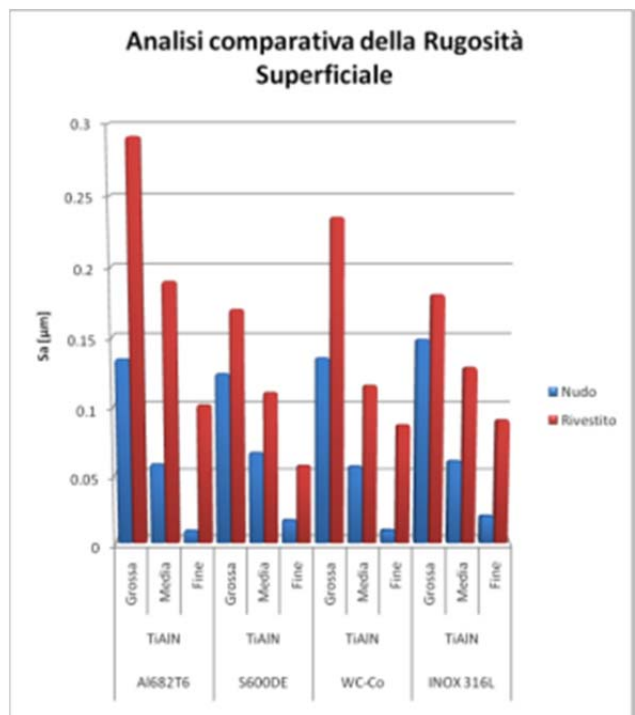
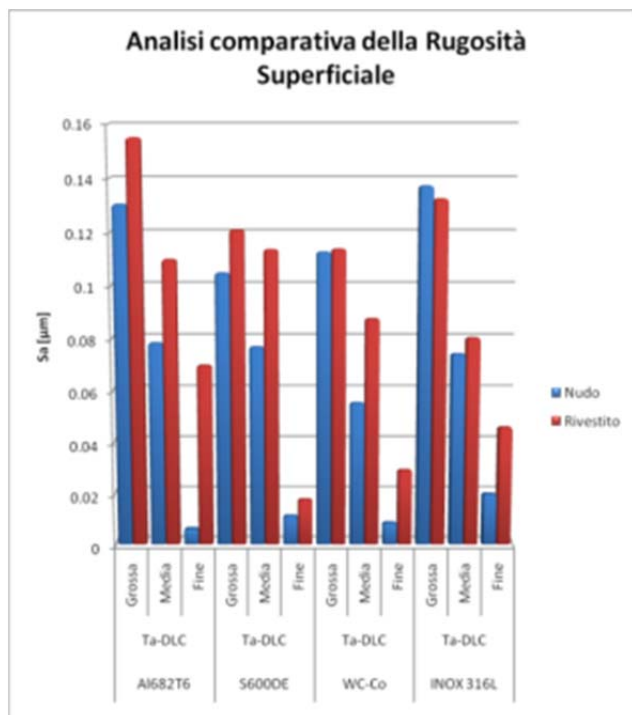


Figura 77: Analisi comparativa della rugosità TiAlN

Figura 78: Analisi comparativa della rugosità DLC

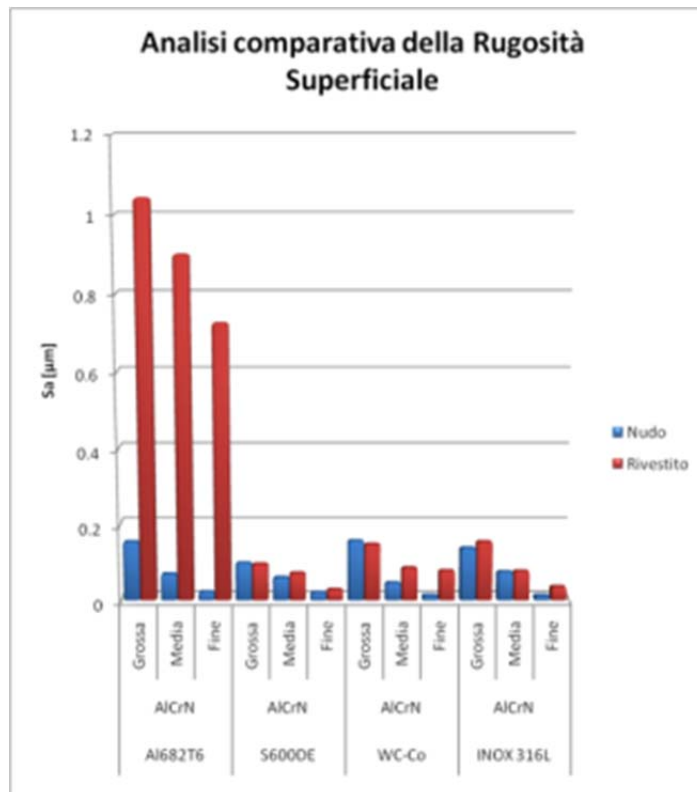


Figura 79: Analisi comparativa della rugosità AlCrN

Analisi dei difetti superficiali:

Per l'analisi dei difetti superficiali sui rivestimenti si sono condotte una serie di acquisizioni ottiche in varie zone dei campioni rivestiti. Attraverso l'uso di software per l'elaborazione ed analisi delle immagini si è potuto pertanto studiare e determinare i principali parametri di difettosità dei rivestimenti e analizzarli mediante tecniche di indagine statistiche.

Scelto un campione significativo per ognuno dei cinque rivestimenti, sono state acquisite su ogni campione da 10 a 15 micrografie (mediante microscopio ottico) ad un ingrandimento di 50x, adottando sullo stesso campione uguali parametri di acquisizione (illuminazione, livello di contrasto, tempo di esposizione e tipologia di filtri).

Per ognuno dei rivestimenti si è scelto un unico campione rappresentativo, considerando che la tipologia del substrato sottostante non influisce sul numero e caratteristica dei difetti superficiali del rivestimento. Tali campioni sono stati comunque selezionato tra quelli aventi grado di finitura superficiale fine, in modo da minimizzare le alterazioni che una finitura superficiale grossolana (graffi, irregolarità superficiali) produce sull'acquisizione dei reali difetti (gocce e fattori di crescita irregolari).

	TiN	CrN	TiAlN	DLC	AlCrN
Codice Campione	1263	1272	1284	1299	1311

Tabella 6: Selezione dei campioni per le analisi dei difetti superficiali

Le immagini ottenute sono state analizzate tramite l'utilizzo del software di Analisi di Immagine Analysis3.0, seguendo una procedura standardizzata consistente in:

- Riduzione dell'immagine in scala di grigi;
- Binarizzazione dell'immagine in bianco e nero;
- Correzione manuale dei difetti non identificati o identificati in modo non corretto ed eliminazione manuale dei graffi;
- Classificazione dei difetti secondo 20 classi di grandezza (area del difetto) a dimensione caratteristica crescente (secondo una legge logaritmica);
- Analisi statistica della distribuzione dimensionale e morfologica dei difetti tramite l'utilizzo del software DefectSIS, sviluppato presso il laboratorio LIME.

Per i campioni 1263, 1272, 1311 è stata adottata la stessa suddivisione per le classi di difetti :20 classi – intervallo da $0.005 \mu\text{m}^2$ a $200 \mu\text{m}^2$; mentre per il campione 1284 e per 1299 sono state adottate due classificazioni differenti, in base al fatto che le dimensioni dei difetti erano molto diverse rispetto ai campioni precedenti, rispettivamente: 20 classi – intervallo da $0.005 \mu\text{m}^2$ a $900 \mu\text{m}^2$ e 20 classi – intervallo da $0.005 \mu\text{m}^2$ a $100 \mu\text{m}^2$.

La selezione di range diversi ha comportato una migliore precisione di valutazione dei dati. Sono stati ottenuti, in questo modo, i seguenti risultati, suddivisi in base al tipo di rivestimento.

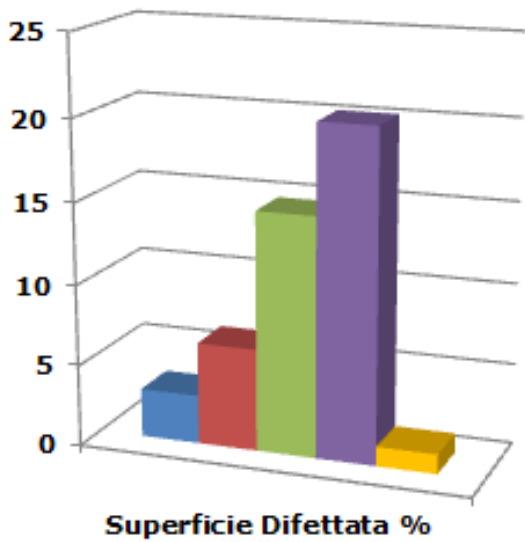


Figura 80: Percentuale area difettata

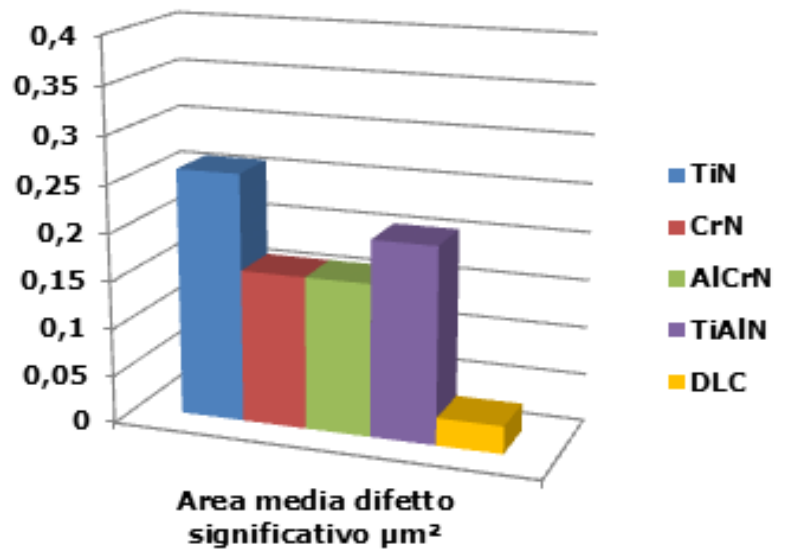


Figura 81: Grandezza media del difetto più significativo

A titolo esemplificativo si espone di seguito la procedura di calcolo dei difetti superficiali su un tipo di rivestimento, in particolare sul rivestimento in Nitruro di Titanio (TiN)

Per questo rivestimento sono state effettuate 12 micrografie, analizzate con una classe dei difetti suddivisa in 20 classi in base alla dimensione caratteristica del difetto (Tabella 7). La superficie non presenta elevata difettosità superficiale.

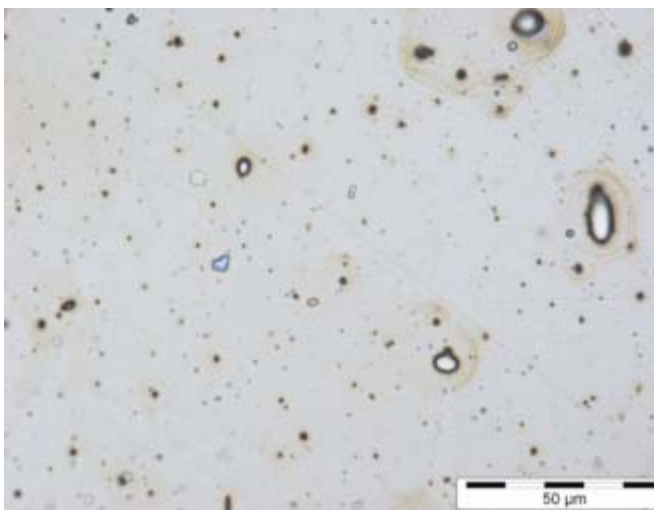


Figura 82: Campione 1263 50x Foto 3

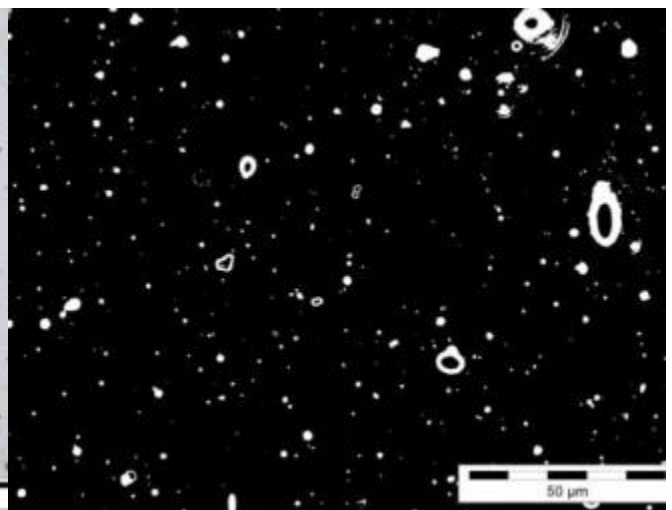


Figura 83: Campione 1263 50x Foto 3 Binarizzata

ID Class	Intervallo μm^2	Conteggio Difetti	Area Media μm^2	Shape Factor medio
1	0,01 - 0,02	62	0,069	1,126
2	0,02 - 0,03	235	0,401	1,013
3	0,03 - 0,04	386	1,103	1,038
4	0,04 - 0,07	564	2,797	1,005
5	0,07 - 0,12	642	5,267	0,981
6	0,12 - 0,20	912	11,827	0,952
7	0,20 - 0,32	918	19,141	0,942
8	0,32 - 0,53	878	29,962	0,918
9	0,53 - 0,86	678	38,066	0,908
10	0,86 - 1,41	507	46,892	0,885
11	1,41 - 2,32	377	56,517	0,877
12	2,32 - 3,81	210	51,740	0,844
13	3,81 - 6,25	177	71,907	0,803
14	6,25 - 10,25	107	70,433	0,756
15	10,25 - 16,82	72	79,512	0,781
16	16,82 - 27,59	38	66,436	0,682
17	27,59 - 45,28	19	54,303	0,608
18	45,28 - 74,29	7	31,220	0,316
19	74,29 - 121,89	4	29,490	0,226
20	121,89 - 200,00	0	0,000	0,000

Numero Micrografie 12	Superficie Analizzata (mm^2) 0,27	Superficie Difettata (%) 3,01%
---------------------------------	---	--

Tabella 7: Analisi dei difetti superficiali per rivestimento TiN

Nei grafici seguenti si può notare come l'andamento delle classi dei difetti segua una legge gaussiana. La classe che presenta un maggior numero dei difetti risulta la 7 (0,20 – 0,32 μm^2), mentre la classe che presenta una maggior area media dei difetti è la 15 (10,25 – 16,82 μm^2); dall'ultimo grafico si evince che il fattore di forma medio tende a diminuire all'aumentare della classe del difetto proprio perché la forma non risulta più circolare ma bensì irregolare.

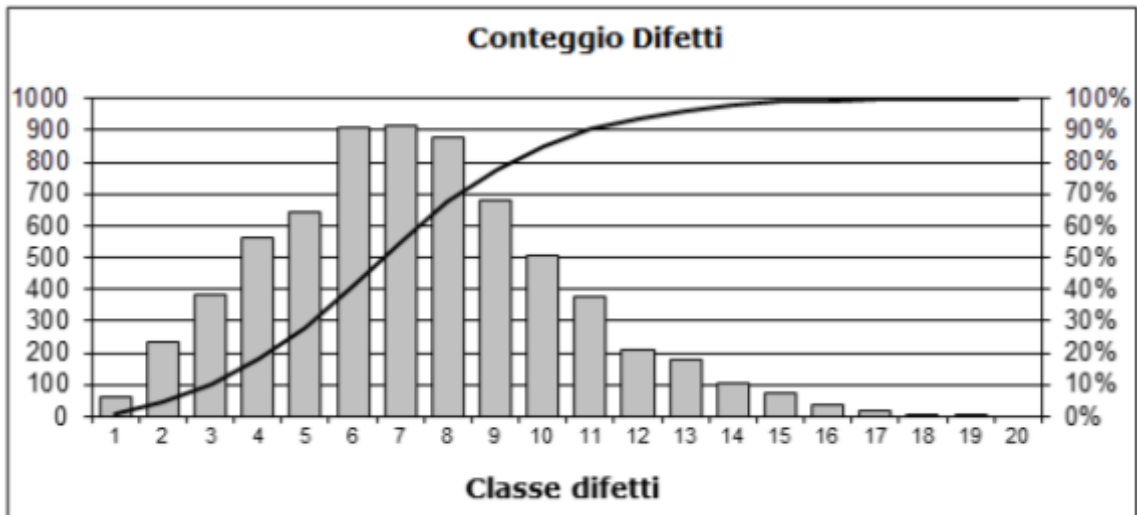


Figura 84: Conteggio dei difetti per rivestimento TiN

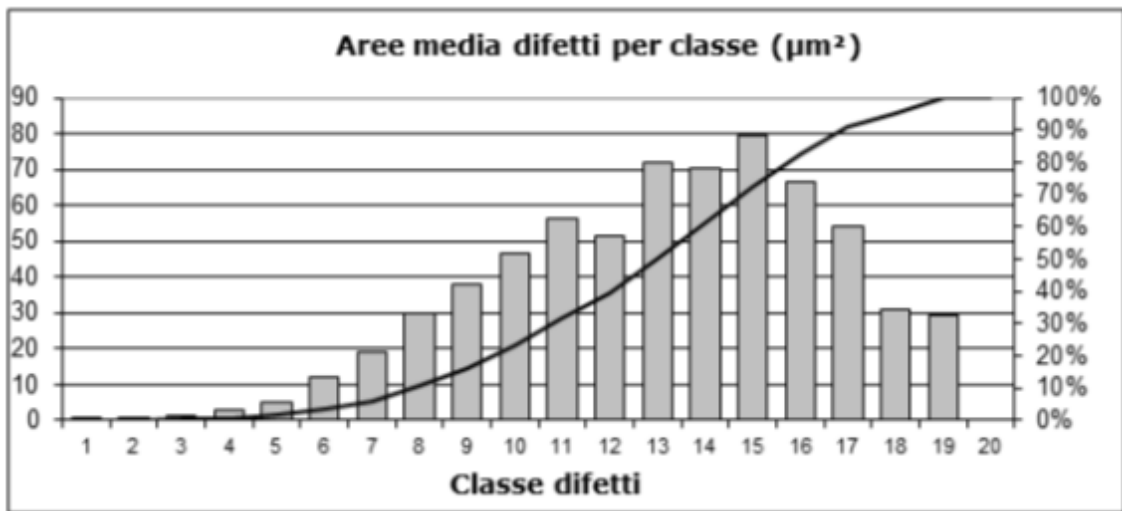


Figura 85: Area media dei difetti per rivestimento TiN

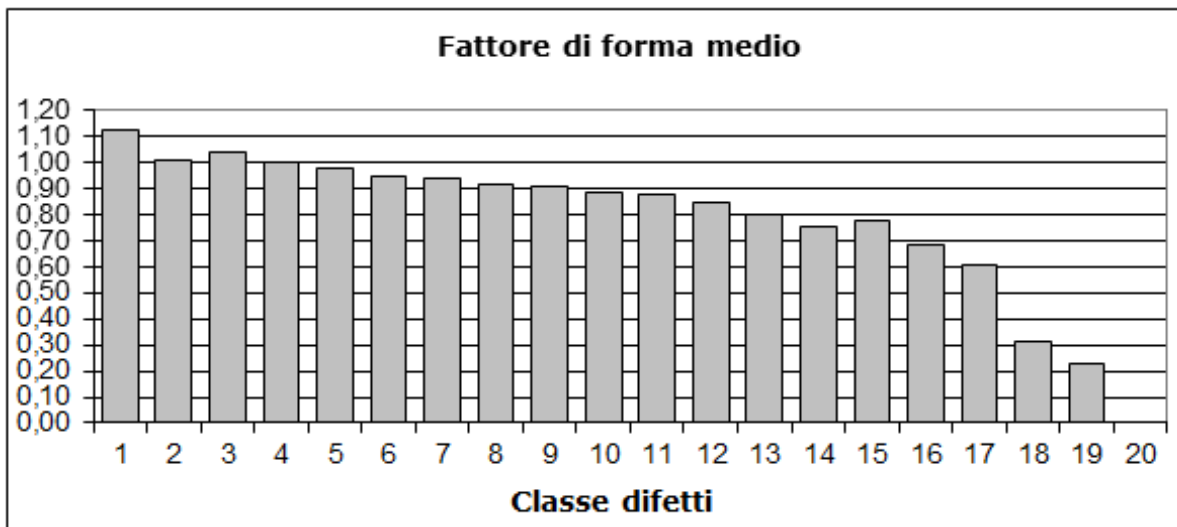


Figura 86: Fattore di forma dei difetti per rivestimento TiN

Misure di spessore mediante tecniche di Ball-crater:

La tecnica di ball-crater è stata utilizzata al fine di misurare lo spessore dei rivestimenti depositati sui differenti substrati. Tale attività ha lo scopo di effettuare un controllo di qualità sui rivestimenti studiati (realizzati da differenti fornitori esterni) e fornire per ognuno di loro il reale spessore.

La corretta valutazione dello spessore di un rivestimento risulterà, infatti, un parametro di fondamentale importanza per l'interpretazione delle successive prove sperimentali (scratch e durezza) e l'elaborazione dei modelli di cedimento.

Le prove effettuate consistono nel produrre una calotta sferica sulla superficie dei rivestimenti, attraverso l'usura del materiale rivestito ad opera di una sfera di acciaio di dimensioni note, messa in contatto strisciante con il campione.

Le attrezzature necessarie per eseguire tali prove sono state:

- un tornio Ceriani mod. "DAVID 203", presente in laboratorio (LIME), sul cui mandrino è stato posto un albero svasato;
- una sfera di acciaio, di diametro 24,8mm;
- un porta campioni, che consente il fissaggio di campioni di diverse dimensioni;
- un fluido abrasivo, da utilizzare tramite un contagocce, applicato nei momenti in cui la sfera risulta asciutta;

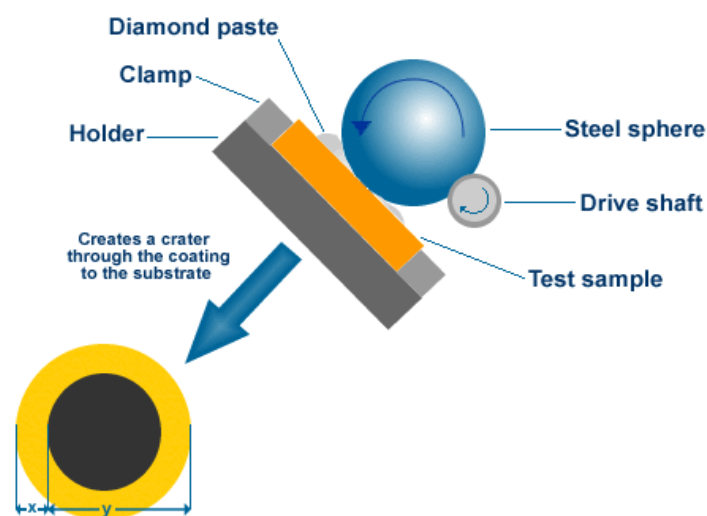


Figura 87: Schema della tecnica di Ball-crater

Le calotte ottenute sono state osservate a microscopio ottico e sono stati acquisiti i valori dei diametri significativi (D_{max} , D_{min}). Le misure di spessore dei rivestimenti sono state così ottenute applicando semplici formule geometriche.

Di seguito sono esposte alcune immagini delle calotte sferiche acquisite durante l'attività sperimentale.

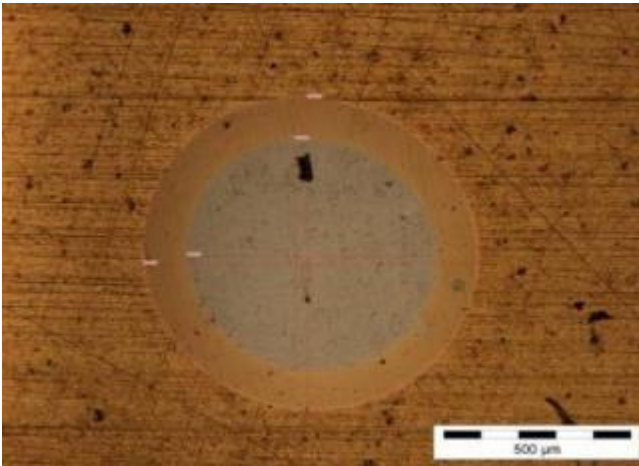


Figura 88: rivestimento TiN

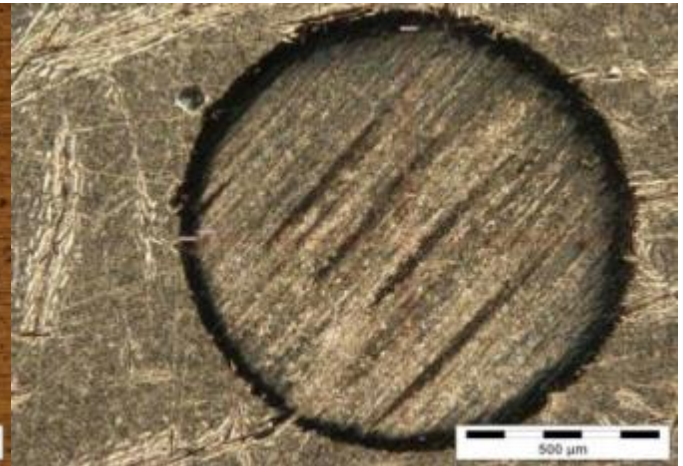


Figura 89: rivestimento CrN

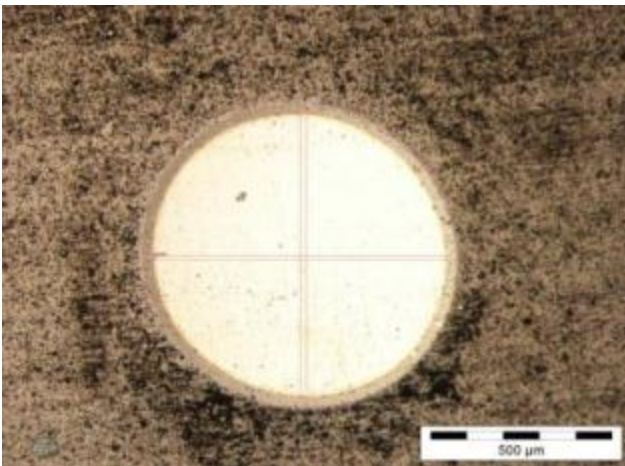


Figura 90: rivestimento TiAlN

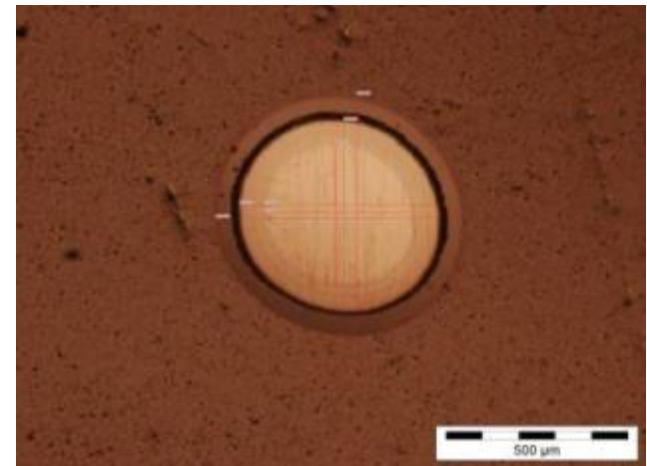


Figura 91: rivestimento DLC

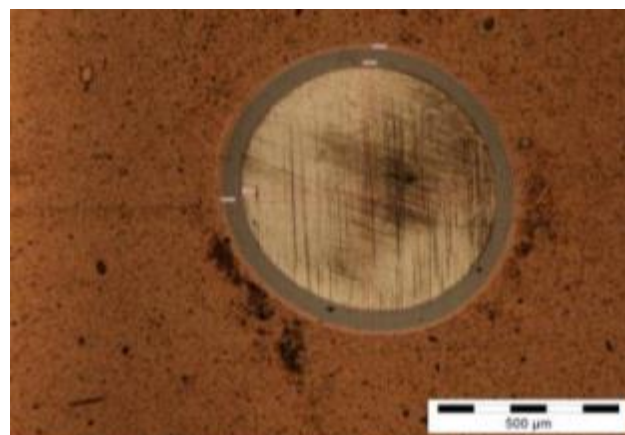


Figura 92: rivestimento AlCrN

Di seguito vengono mostrati i grafici relativi alle misure effettuate sui campioni:

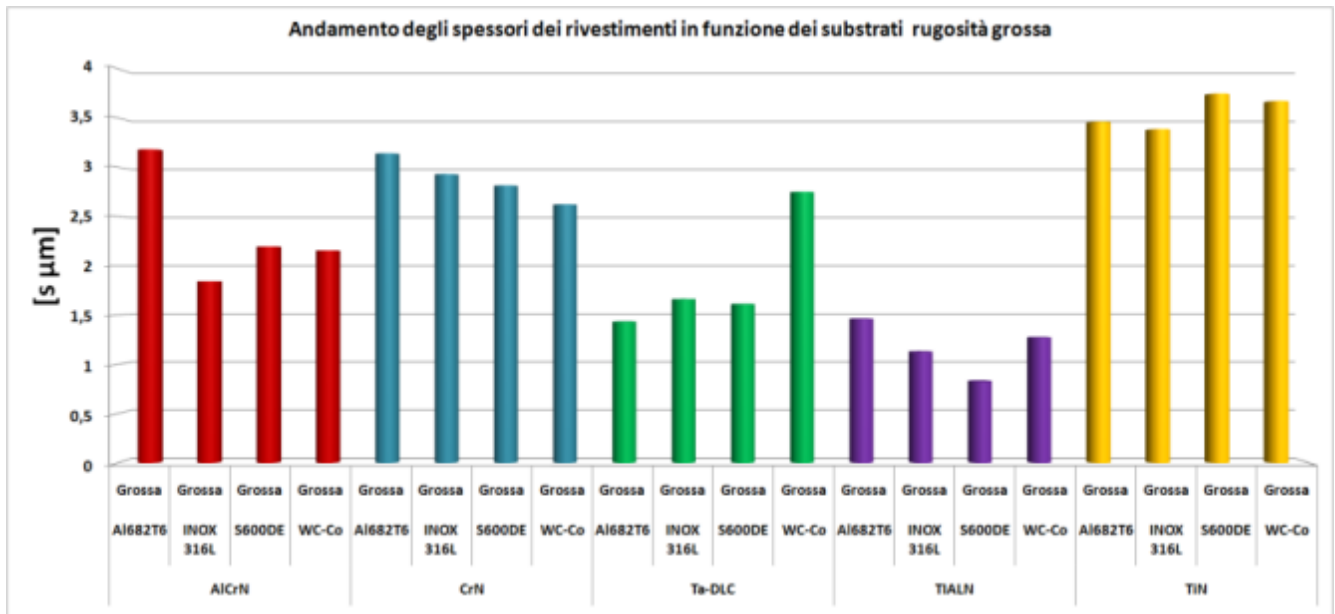


Figura 93: Andamenti degli spessori per i differenti rivestimenti a finitura grossa

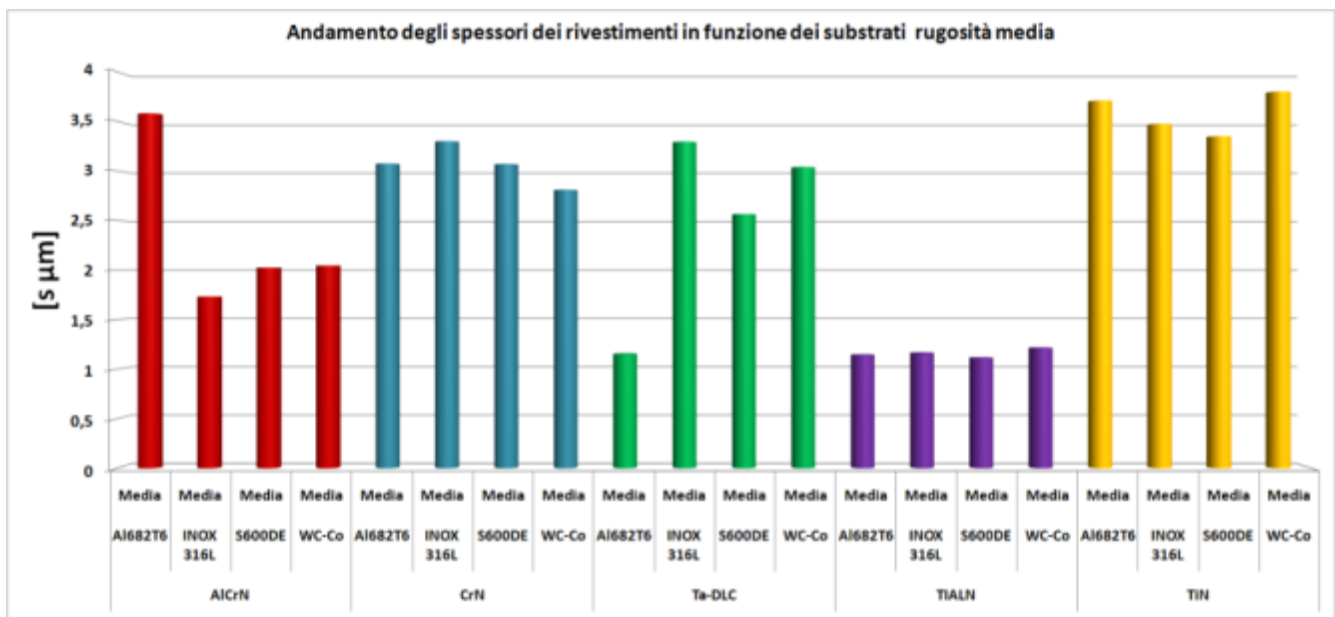


Figura 94: Andamenti degli spessori per i differenti rivestimenti a finitura media

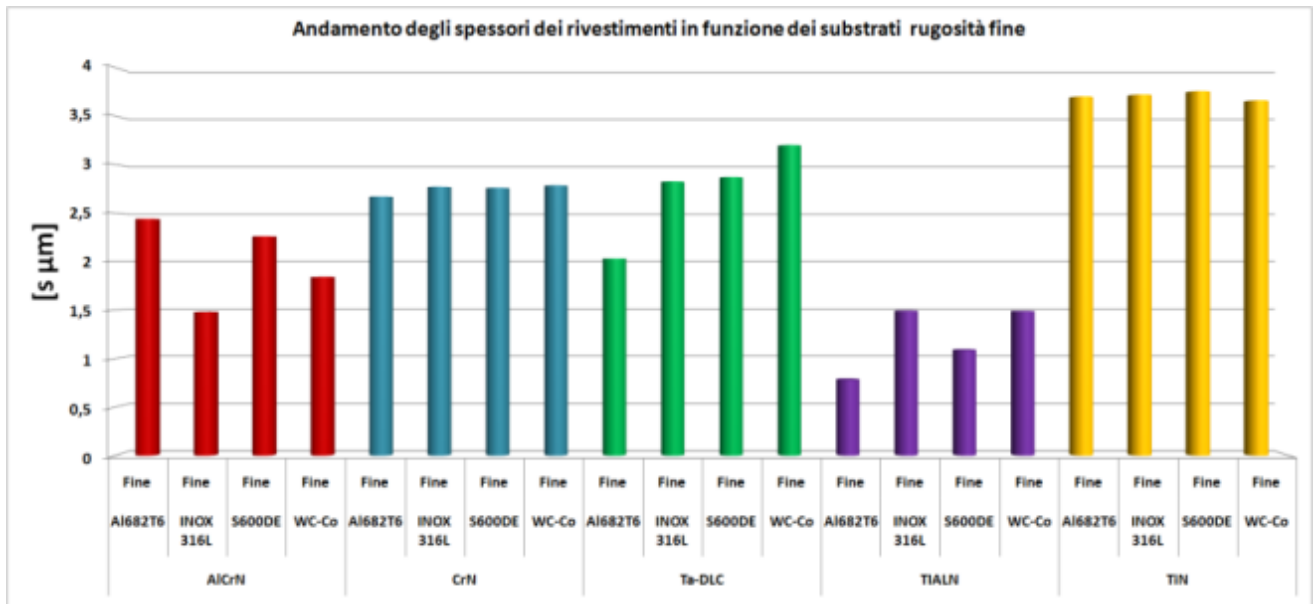


Figura 95: Andamenti degli spessori per i differenti rivestimenti a finitura fine

Sulla base delle analisi effettuate, sono stati riscontrati valori sensibilmente differenti di spessore per i campioni analizzati, nonostante la produzione dei rivestimenti sia stata commissionata (nei differenti produttori) con specifiche di spessore nominale di 3 micron. Rispetto alle specifiche di progetto, si nota come soltanto tre rivestimenti (TiN, CrN, DLC) presentino valori medi prossimi allo spessore stabilito, il range di valori degli spessori misurati è compreso tra 1 e 4 micron, circostanza probabilmente riconducibile ai fenomeni di nucleazione ed accrescimento dei film sui substrati in sede di deposizione e in generale dai differenti processi produttivi.

Il rivestimento che presenta spessore minore pari a 1 micron è il TiAlN, al contrario quello che ha uno spessore maggiore è il TiN $s=3,5 \mu\text{m}$; i rivestimenti che variano meno da substrato a substrato risultano essere TiN e CrN.

I risultati ottenuti permetteranno di correlare le eventuali differenze di prestazione dei rivestimenti al parametro dello spessore.

Prove di adesione HR:

Una prima stima dell'adesione tra rivestimenti e substrati è stata condotta tramite prove di macroindentazione. Le prove sono state condotte tramite durometro Galileo A-200,

applicando la tecnica di indentazione Rockwell e utilizzando un indentatore sferico-conico 200 µm, 1471N, ASTM E-18-02.

Le prove sono state effettuate secondo la normativa UNI CEN/TS 1071-08; i carichi applicati (dipendenti dalla durezza del substrato) sono riassunti nella tabella sottostante.

	LEGA AL6082T6	AISI M2 S600DE	AISI 316L	HVOF WC-Co
	60 Kg	150 Kg	100 Kg	60 Kg

Tabella 8: Carichi applicati per prove di adesione HR

Le prove condotte permettono di effettuare una stima qualitativa dell'adesione. Tramite l'osservazione delle impronte risultanti dalle prove di indentazione e la loro classificazione secondo i vari danneggiamenti osservati, è possibile determinare l'appartenenza del rivestimento testato a una determinata classe di adesione (Tabella 9).





CLASSE	DESCRIZIONE	IMMAGINE
0	no cracks nor adhesive delamination	
1	cracking without adhesive delamination of the coating	
2	partial adhesive delamination with or without cracking	
3	complete adhesive delamination	

Tabella 9: Classi di adesione per prove di indentazione HR (UNI CEN/TS 1071-08)

Di seguito vengono riportate le tabelle riepilogative delle classi di adesione, divise in base al tipo di rivestimento considerato, oltre ad alcune delle immagini acquisite significative delle varie classi. Le immagini sono state acquisite tramite microscopio ottico (ingrandimenti 100x).

RIVESTIMENTO TiN		
SUBSTRATO	FINITURA	CLASSE
Al6082T6	Grossa	0
	Media	0
	Fine	0
AISI M2 S600DE	Grossa	3
	Media	2
	Fine	2
AISI 316L	Grossa	0
	Media	0
	Fine	0
WC-CO	Grossa	0
	Media	2
	Fine	0

Tabella 10: Classi di adesione rivestimento TiN

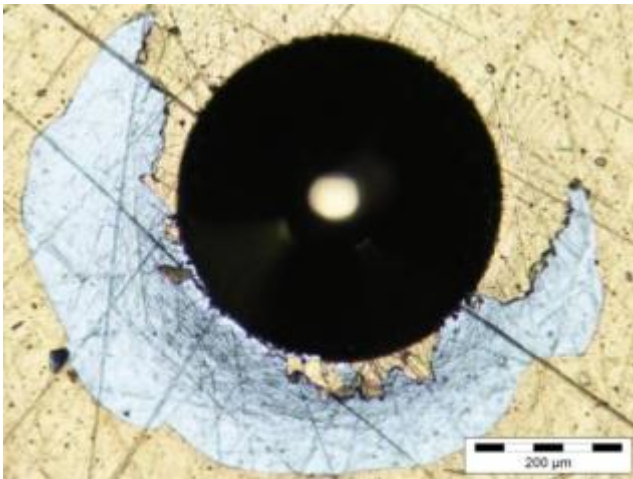


Figura 96: TiN su S600DE -Finitura Grossa - Classe 3

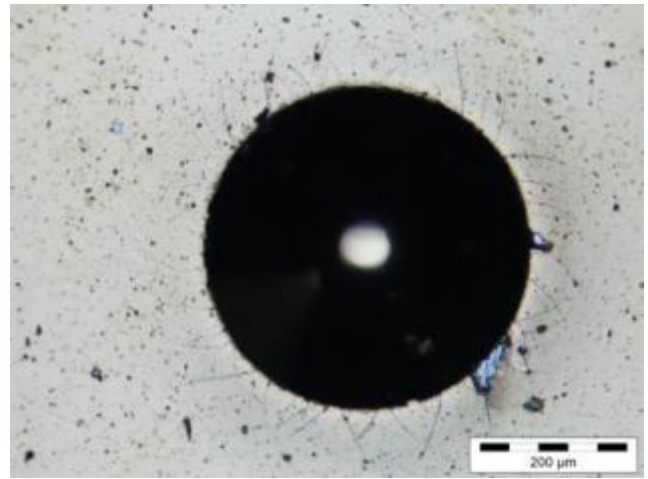


Figura 97: TiN su S600DE - Finitura Fine -Classe 2

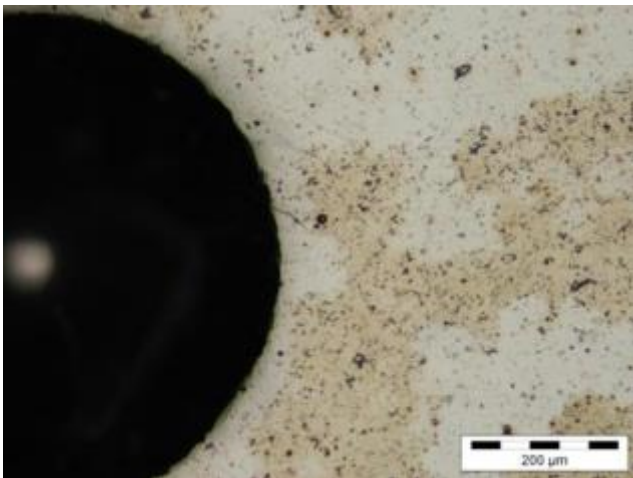


Figura 98: TiN su AISI 316L - Finitura Fine - Classe 0

RIVESTIMENTO CrN		
SUBSTRATO	FINITURA	CLASSE

Al6082T6	Grossa	0
	Media	0
	Fine	0
AISI M2 S600DE	Grossa	0
	Media	0
	Fine	0
AISI 316L	Grossa	0
	Media	0
	Fine	1
WC-CO	Grossa	0
	Media	0
	Fine	0

Tabella 11: Classi di adesione rivestimento CrN

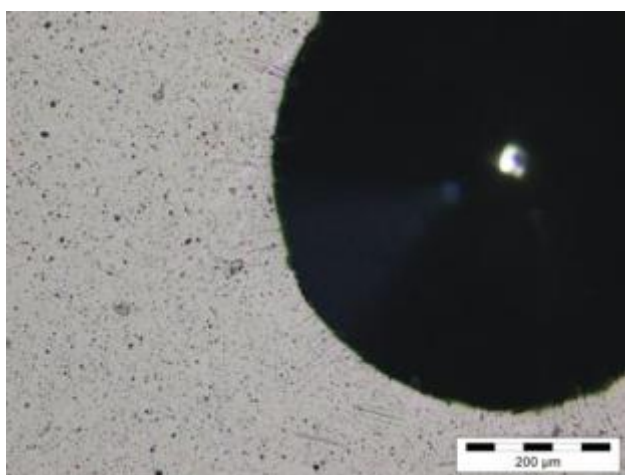


Figura 99: CrN su AISI 316L - Finitura Fine - Classe 1



Figura 100: CrN su WC-Co - Finitura Fine – Classe 0

RIVESTIMENTO AlCrN		
SUBSTRATO	FINITURA	CLASSE
Al6082T6	Grossa	0
	Media	0
	Fine	0
AISI M2 S600DE	Grossa	0
	Media	0
	Fine	0
AISI 316L	Grossa	0
	Media	0
	Fine	1
WC-CO	Grossa	0
	Media	0

	Fine	2
--	------	---

Tabella 12: Classi di adesione rivestimento AlCrN

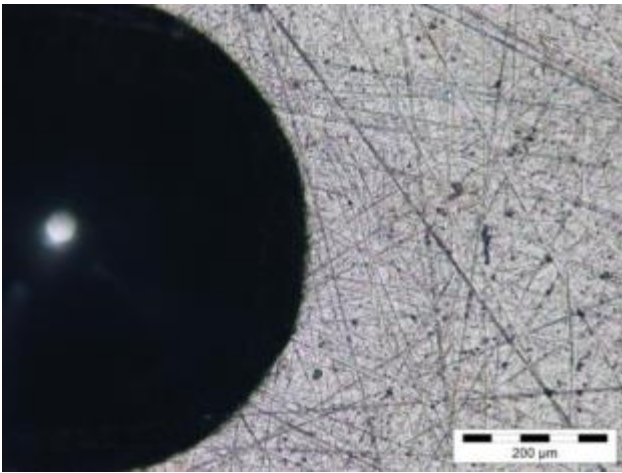


Figura 101: AlCrN su AISI 316l - Finitura Media - Classe 0

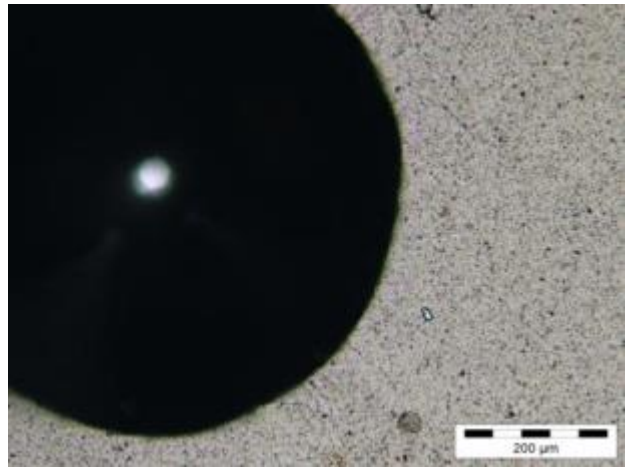


Figura 102: AlCrN su AISI 316l - Finitura Fine - Classe 1

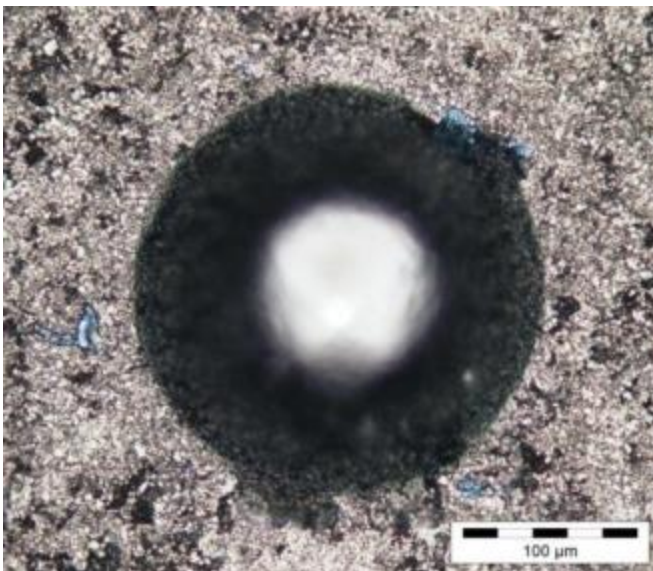


Figura 103: AlCrN su WC-Co - Finitura Fine - Classe 2

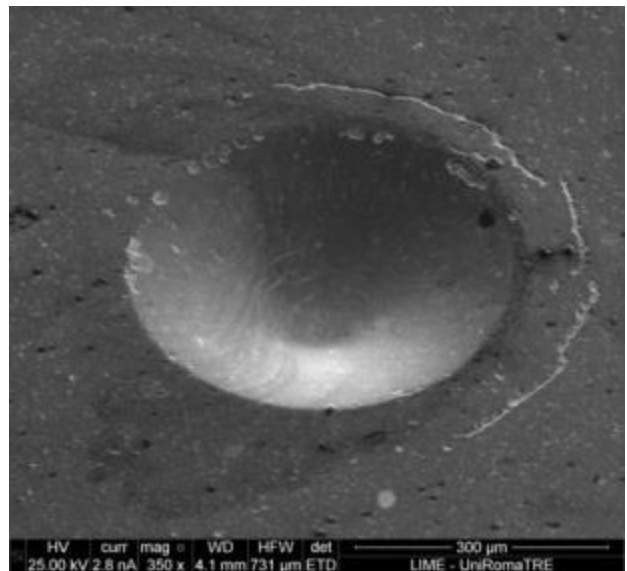


Figura 104: Immagine SEM tiltata dell'impronta

RIVESTIMENTO TiAlN		
SUBSTRATO	FINITURA	CLASSE
Al6082T6	Grossa	0
	Media	0
	Fine	0
AISI M2 S600DE	Grossa	0
	Media	0
	Fine	0
AISI 316L	Grossa	0
	Media	0
	Fine	0
WC-CO	Grossa	0
	Media	0
	Fine	0

Tabella 13: Classi di adesione rivestimento TiAlN

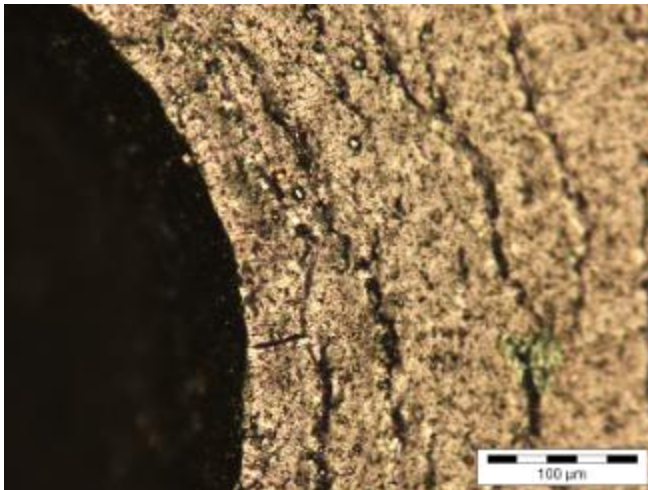


Figura 105: TiAlN su Al6082T6- Finitura Fine - Classe 0

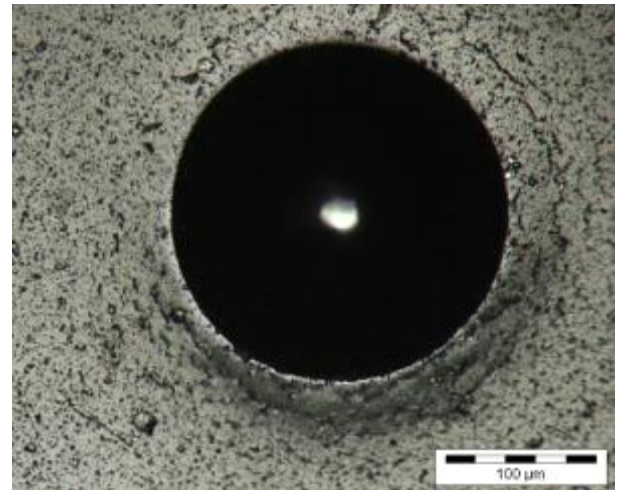


Figura 106: TiAlN su S600DE - Finitura Fine - Classe 0

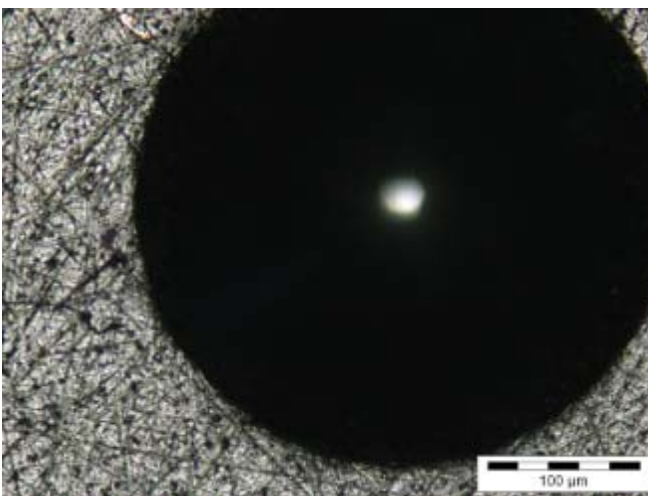


Figura 107: TiAlN su AISI 316L - Finitura Grossa - Classe 0

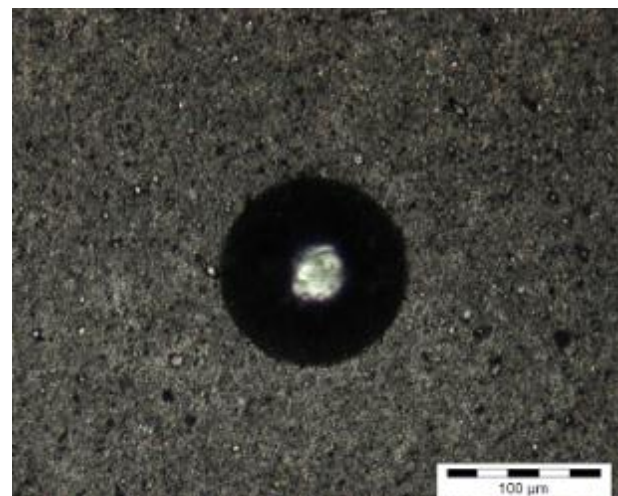


Figura 108: TiAlN su WC-Co - Finitura Fine - Classe 0

RIVESTIMENTO DLC		
SUBSTRATO	FINITURA	CLASSE
Al6082T6	Grossa	0
	Media	1
	Fine	1
AISI M2 S600DE	Grossa	2
	Media	2
	Fine	2
AISI 316L	Grossa	0
	Media	0
	Fine	1
WC-CO	Grossa	0
	Media	0
	Fine	0

Tabella 14: Classi di adesione rivestimento DLC

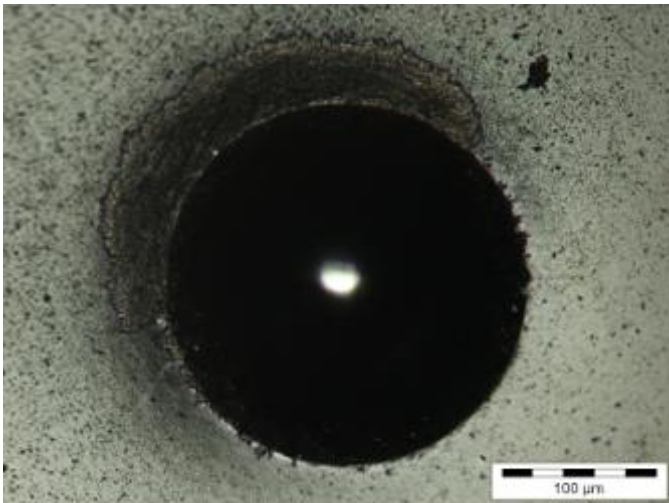


Figura 109: DLC su S600DE - Finitura Fine - Classe 2

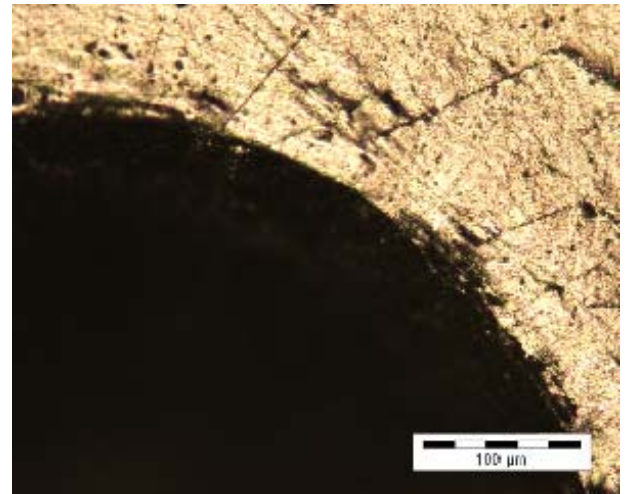


Figura 110: DLC su Al6082T6- Finitura Media - Classe 1

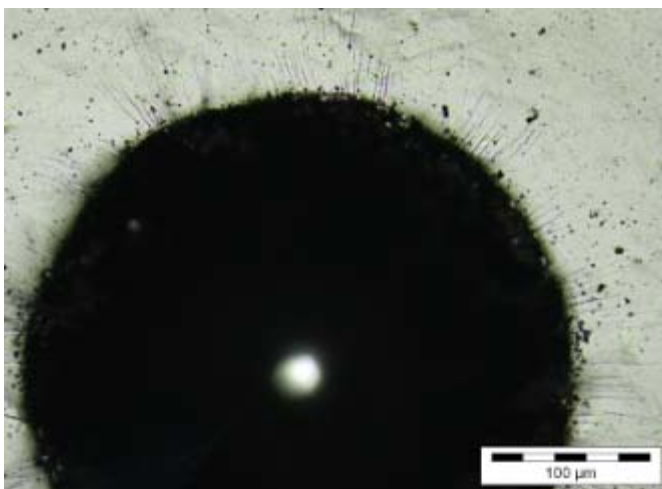


Figura 111: DLC su AISI 316l - Finitura Fine - Classe 1

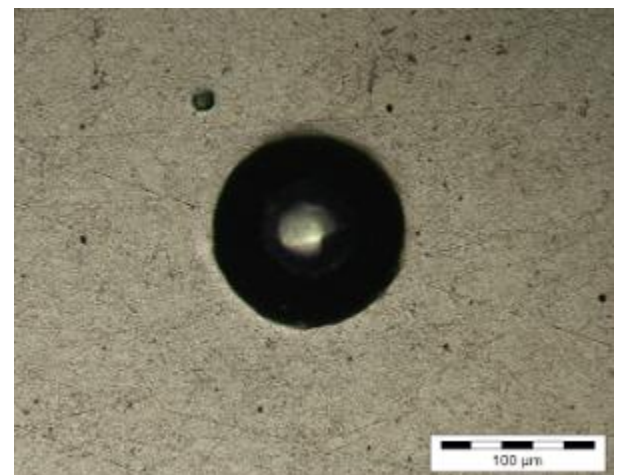


Figura 112: DLC su WC-Co - Finitura Fine - Classe 0

Prove di adesione mediante Scratch Test:

La prova di adesione mediante scratch test sui rivestimenti sottili permette di generare una rottura controllata del sistema rivestimento-substrato e valutare il grado di adesione attraverso i carichi critici di riferimento.

Le prove sono state eseguite secondo la normativa UNI EN 1701-3E. Su ogni provino sono state effettuate diverse prove, seguendo un ordine randomizzato con lo scopo fine di fornire valori statisticamente validi e ottenere una distribuzione graduale degli errori dovuti all'usura della punta diamantata e da parte dell'operatore. La programmazione della randomizzazione delle prove è stata effettuata attraverso un approccio statistico (Design of experiment- DOE software).

Sono stati identificati i fattori che influenzano la prova scratch:

- **rugosità:** grossa, media e fine;
- **tipologia di substrato:** lega di alluminio, acciaio da utensile, acciaio inox 316l e WC-Co;
- **tipologia di rivestimento:** TiN, CrN, TiAlN , TaDLC e AlCrN

Tenendo presente che le risposte sono tre: Lc1, Lc2, Lc3, è stata effettuata una randomizzazione con un General Full Factorial in cui tutti i fattori sono considerati come qualitativi.

Ogni prova è stata replicata tre volte (pertanto tre prove scratch sono state effettuate su ciascun campione). Infine, non sono stati inseriti blocchi sia per i diversi utenti che hanno realizzato le prove sia sulla tipologia di indenter usato.

All'interno delle sequenze di prove sperimentali sono state introdotte prove di monitoraggio su standard di riferimento, al fine di valutare eventuali derive di misura dovute all'usura della punta dell'indentatore.

La rilevazione dei carichi critici è avvenuta mediante microscopio ottico di cui la macchina scratch test è corredata e tramite l'ausilio dei grafici forniti dai sensori acustici e di misura del coefficiente di attrito. Dai valori ottenuti sono stati estrapolati i valori medi dei carichi critici Lc2 e Lc3 (Figura 113).

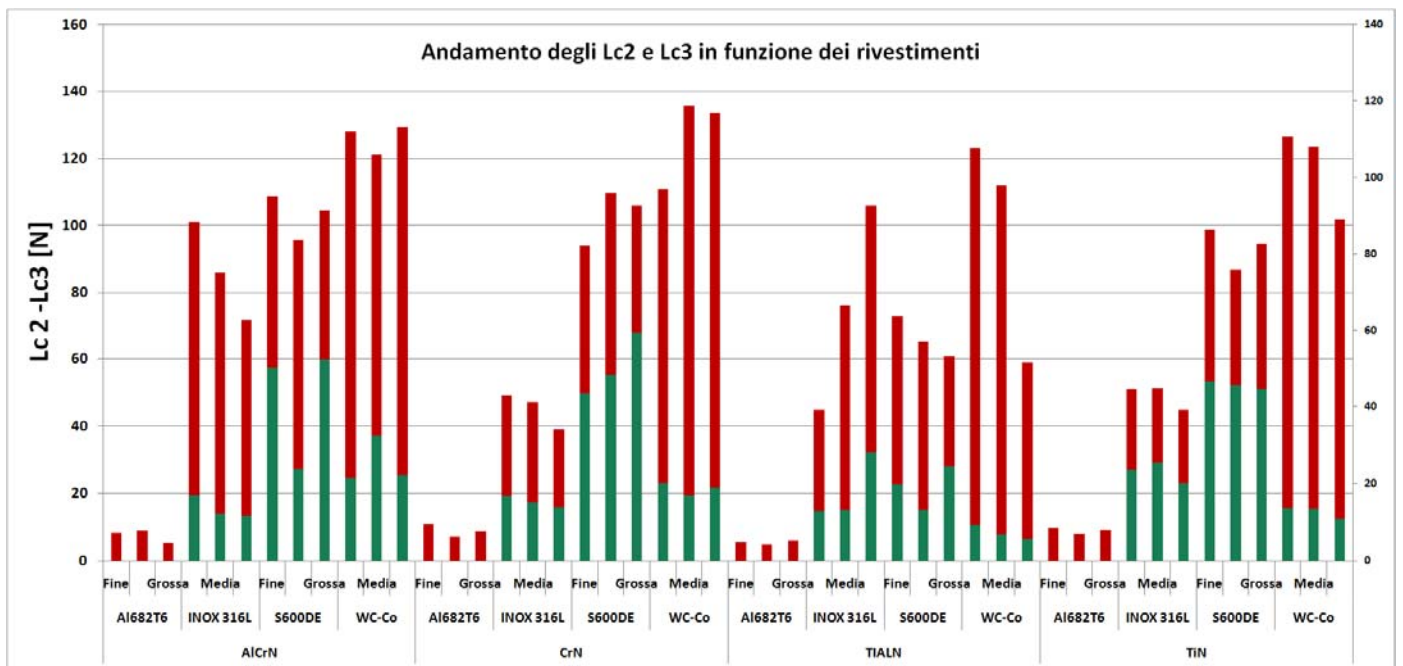


Figura 113: Andamento dei carichi critici Lc2 e Lc3

Al fine di valutare l'adesione dei rivestimenti analizzati, attraverso i valori dei carichi critici ottenuti durante le prove di scratch test, è necessario correlare ogni prova di scratch con una valutazione della sua modalità di cedimento. Si ha pertanto che, il confronto dei risultati ottenuti mediante scratch test tra differenti rivestimenti su differenti substrati è valido solo se tutte le prove confrontate presentano la stessa tipologia di modalità di cedimento. [2], [3] e [4]. Inoltre, le prove di scratch test che forniscono la stima dell'adesione sono esclusivamente quelle in cui i carichi di delaminazione Lc2 sono associati a cedimenti di tipo adesivo (tipicamente le delaminazioni per buckling o spallation).

5.3.4 Analisi dei risultati e conclusioni

La corretta interpretazione delle modalità di cedimento, sulle prove di scratch effettuate, fornisce i parametri necessari per effettuare un confronto valido tra i differenti rivestimenti analizzati.

Osservando le tracce eseguite al microscopio ottico è stato possibile individuare per ciascun provino rivestito la modalità di cedimento.

Le analisi sperimentali hanno evidenziato l'indipendenza della rugosità superficiale dalle modalità di cedimento. Le dipendenze più significative sono state riscontrate soprattutto sulla durezza del substrato e del rivestimento. Per substrati morbidi si è osservata una rottura coesiva del rivestimento causata dalla deformazione plastica del substrato e le delaminazioni del rivestimento hanno assunto i connotati di una perforazione duttile (82), sui substrati come INOX e S600 si verificano le forme di cedimento tipiche dello "spallation" e "buckling" (83 e 85). Mentre sui substrati più duri sono stati osservati fenomeni di rottura per "wedging spallation" e per "cipping" (84 e 86).

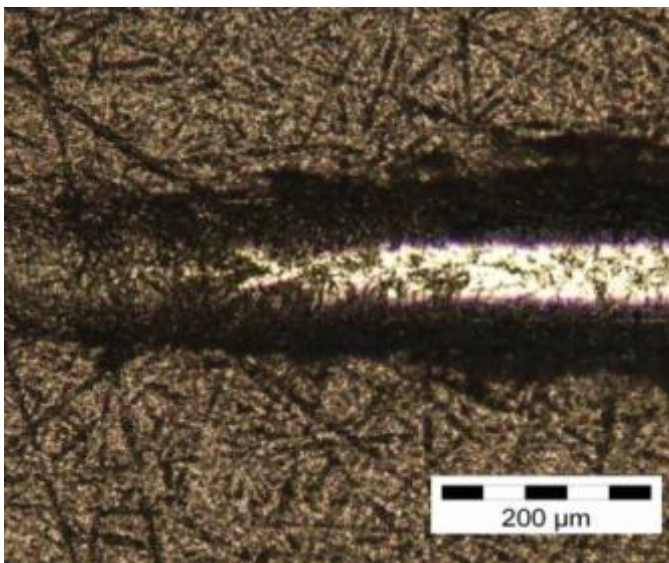


Figura 114: Perforazione duttile e continua20x

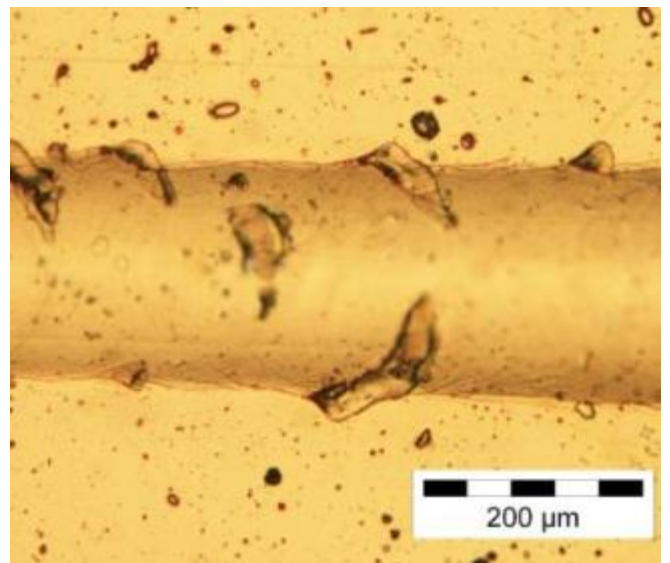


Figura 115::Spallation interfacciale20x

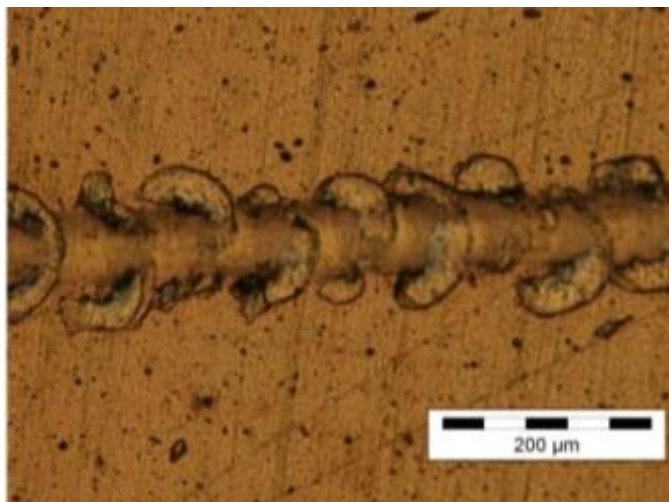


Figura 116: Wedging spallation20x

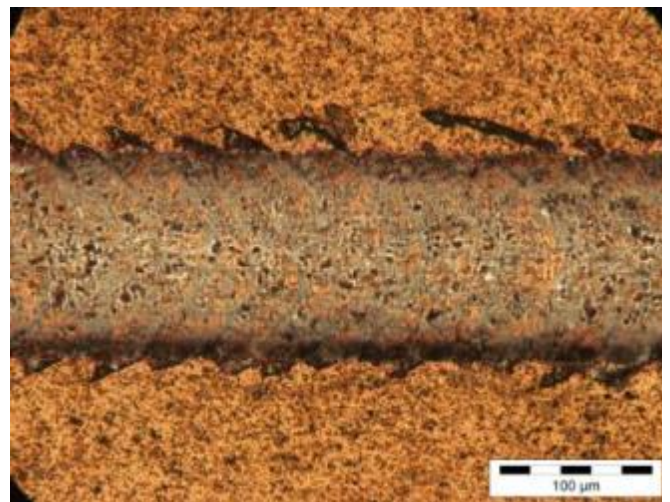


Figura 117:Buckling 20x

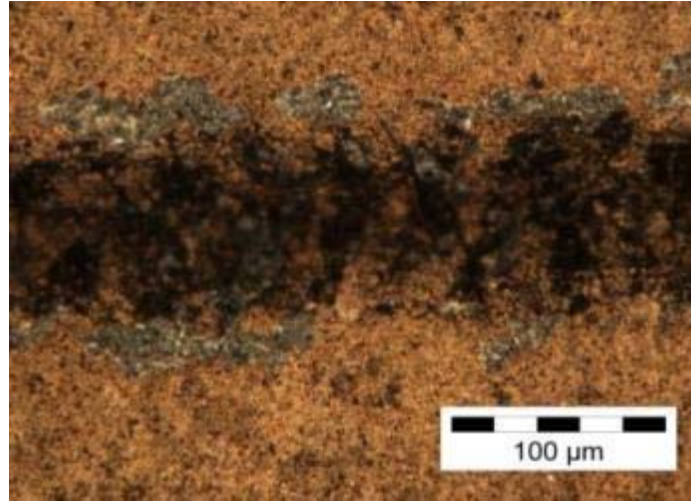


Figura 118: Chipping20x

Sono state condotte analisi accurate delle modalità di cedimento mediante l'ausilio di un microscopio elettronico a scansione (SEM) e microscopio elettronico con microlavorazione a fascio ionico (FIB).

Sono state analizzate inizialmente le modalità di cedimento per Spallation, Wedging spallation e Buckling, che rappresentano le tipiche modalità di cedimento adesivo di delaminazione, adatte per la caratterizzazione dell'adesione mediante scratch test.

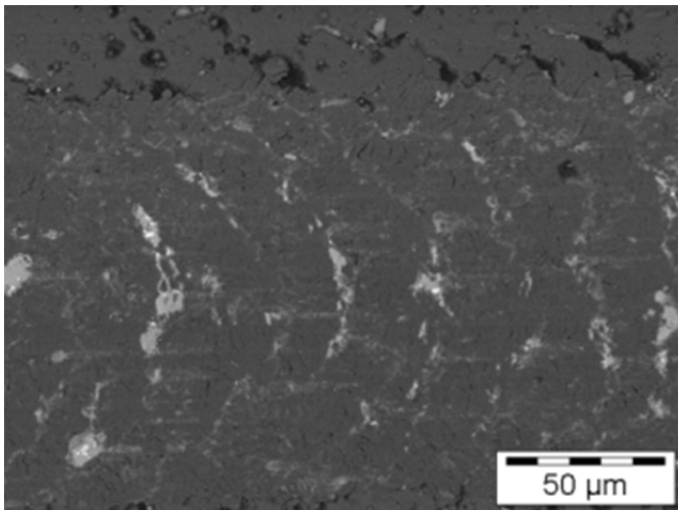


Figura 119: Campione 1284 -Buckling- SEM-BSE, 10.0 kV, 600x

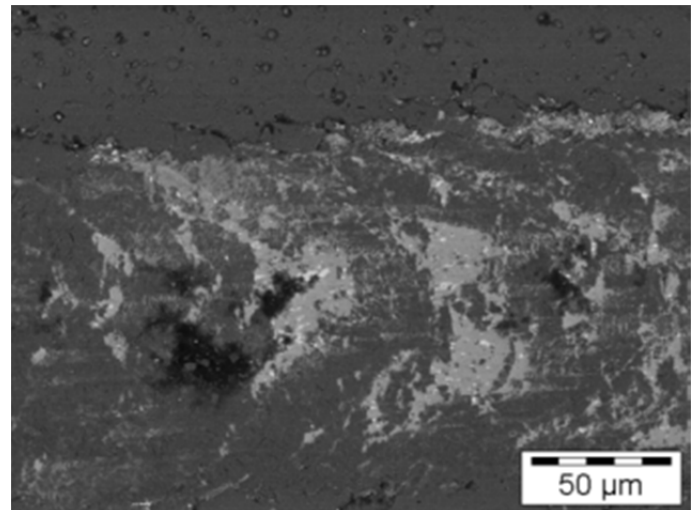


Figura 120: Campione 1284 Buckling- SEM-BSE, 10.0 kV, 500x

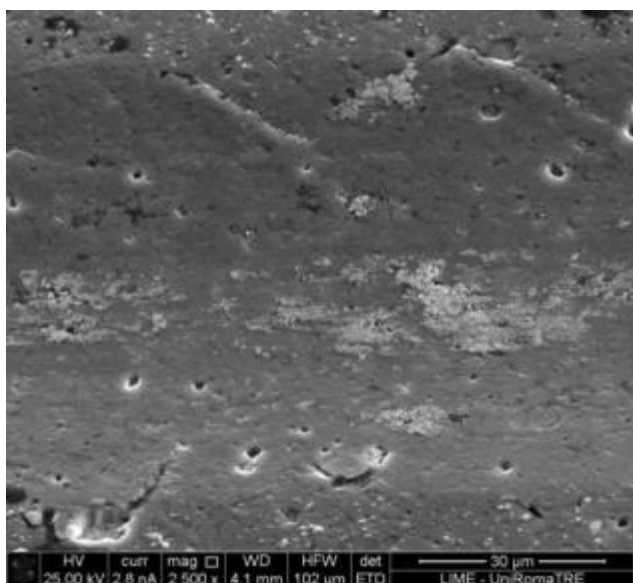


Figura 121: Campione 1308 Buckling - FIB

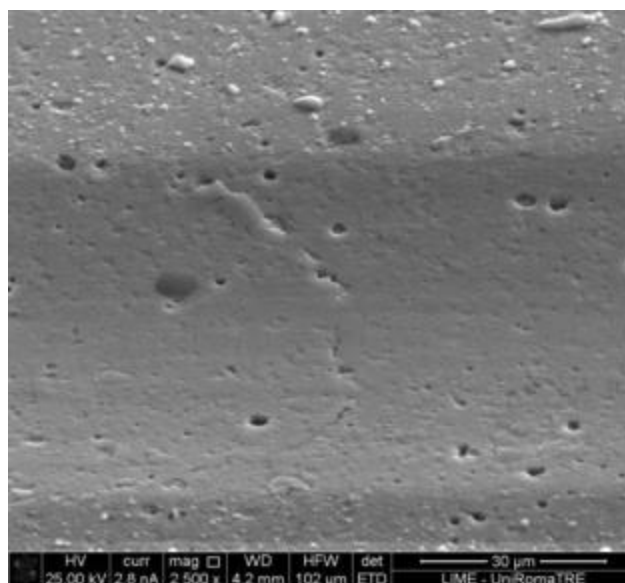


Figura 122: Campione 1308 Buckling - FIB

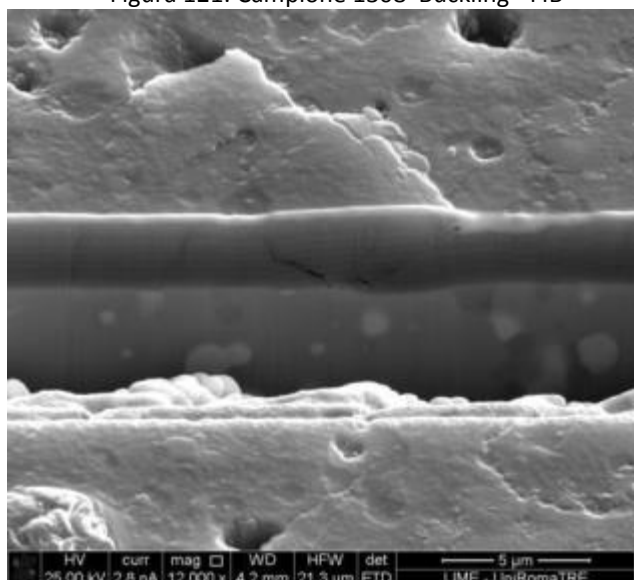


Figura 123: Campione 1308 Buckling - FIB

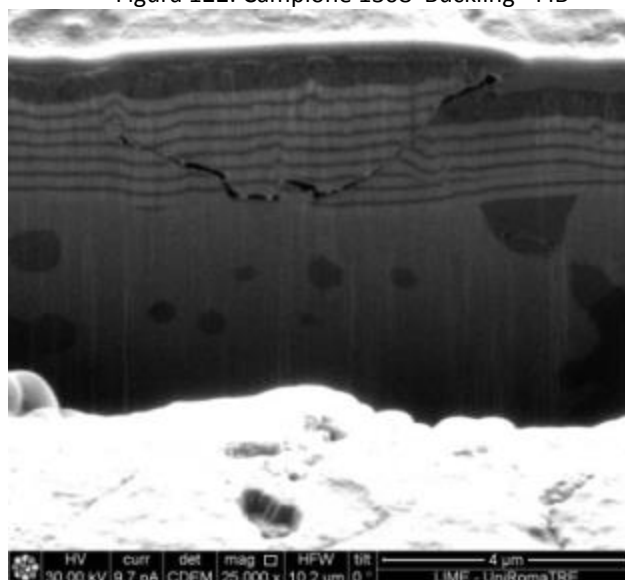


Figura 124: Campione 1308 Buckling - FIB

Nelle precedenti figure (da Figura 119 Figura 124) viene mostrato il fenomeno di delaminazione per buckling, in corrispondenza ai carichi critici $Lc2$. In queste immagini è possibile notare i fenomeni di delaminazione del rivestimento.

Nelle successive immagini viene evidenziato il fenomeno di rottura per buckling in corrispondenza dei carichi critici $Lc1$, ovvero alla comparsa delle prime cricche sul rivestimento.

Come si può notare dalle immagini (da Figura 125 a Figura 128), a tali carichi non si riscontrano ancora delaminazioni del rivestimento, ma sono ben evidenti i fenomeni di sovrapposizione dello strato di rivestimento a causa della compressione e conseguente pile-up indotto davanti alla punta dell'indentatore.

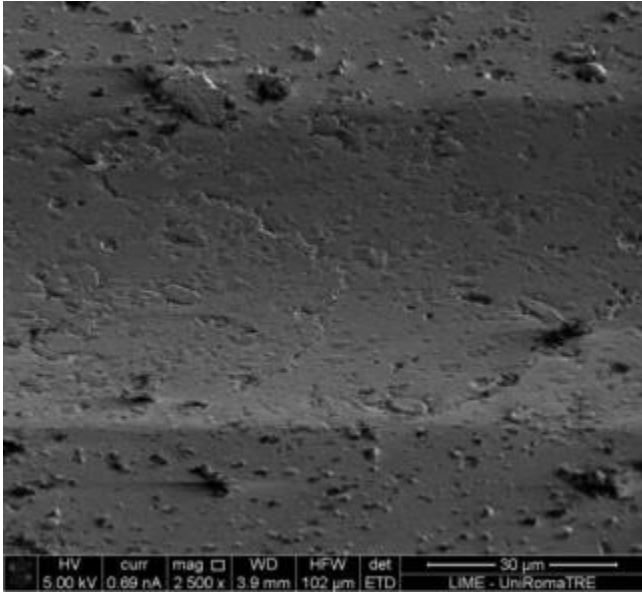


Figura 125: Campione 1287 Buckling - FIB

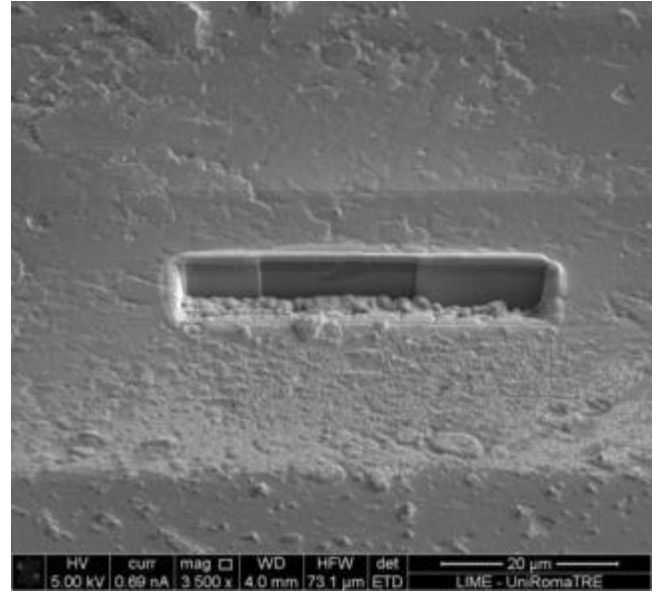


Figura 126: Campione 1287 Buckling - FIB

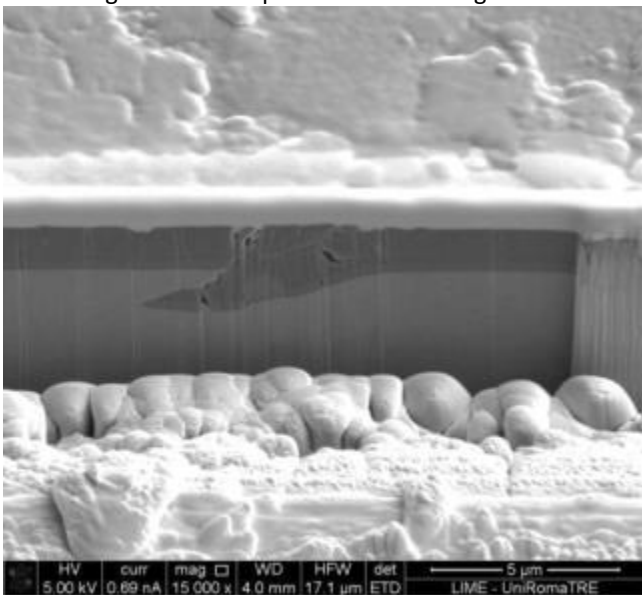


Figura 127: Campione 1287 Buckling - FIB

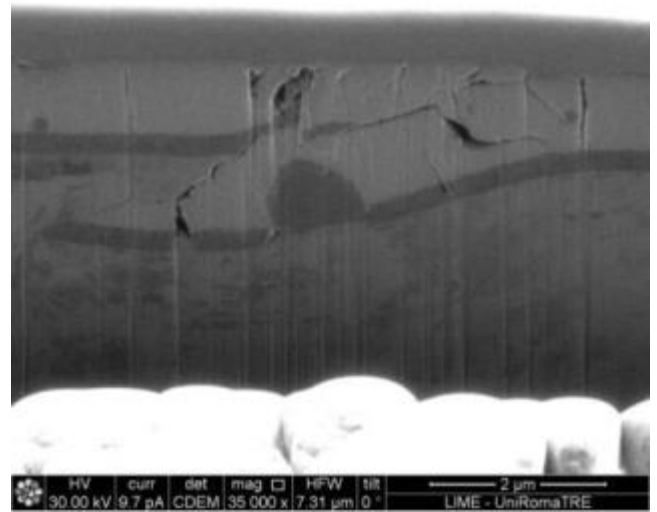


Figura 128: Campione 1287 Buckling - FIB

Nelle successive immagini (Figura 129 e Figura 130) vengono mostrate le cricche di compressione, corrispondenti ai carichi critici $Lc1$, in cui risulta evidente la rottura del rivestimento con cricche orientate a 45° rispetto alla superficie.

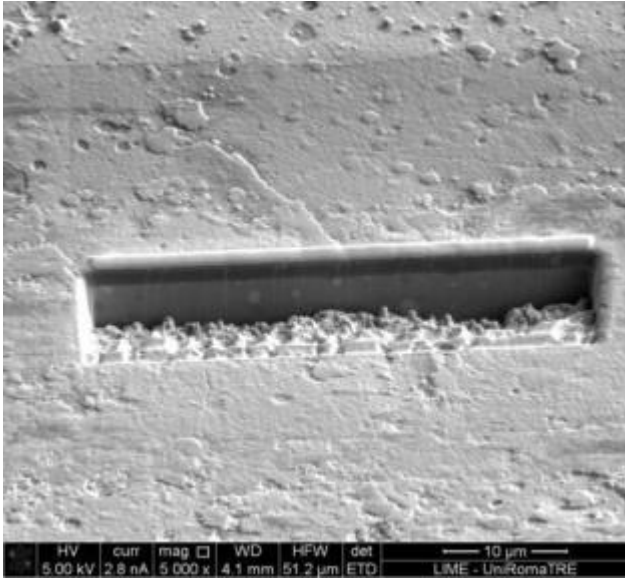


Figura 129: Campione 1284 – Conformal cracking - FIB

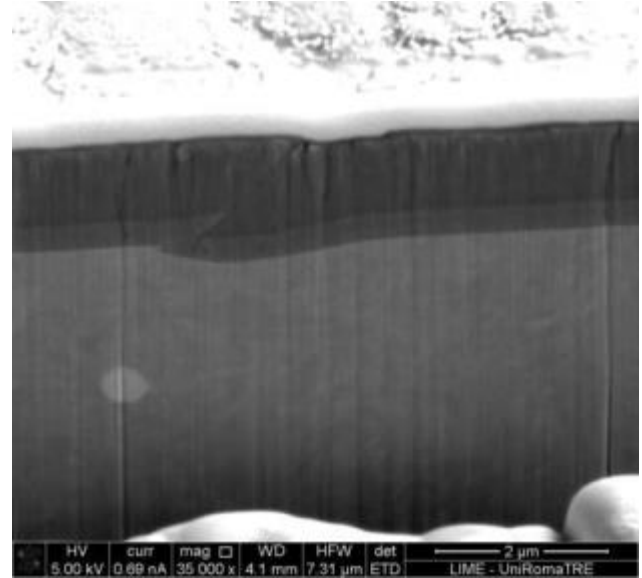


Figura 130: Campione 1284 – Conformal cracking - FIB

Le modalità di cedimento per Spallation e Wedging spallation sono mostrate nelle successive figure (da Figura 131 a Figura 134).

Per queste tipologie di cedimento si può notare come le delaminazioni risultano notevolmente più estese che nel caso di cedimento per buckling, anche in questo caso la modalità di cedimento è di tipo adesivo, pertanto i valori di Lc_2 misurati sono significativamente validi per la determinazione indiretta dell'adesione del rivestimento.

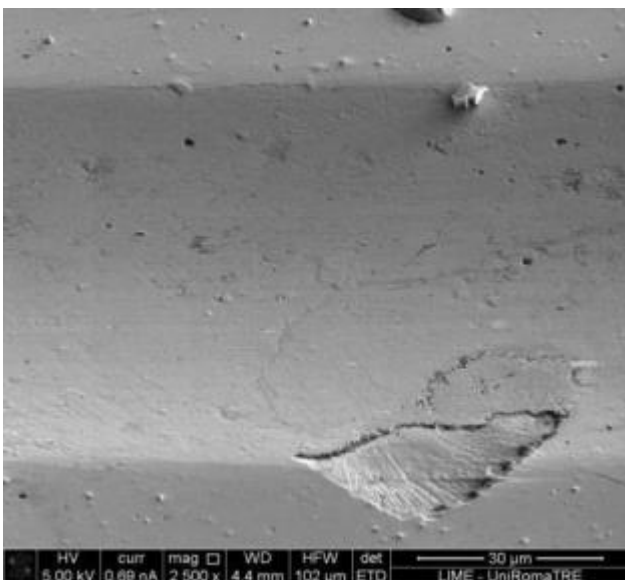


Figura 131: Campione 1260 - Wedging spallation - FIB

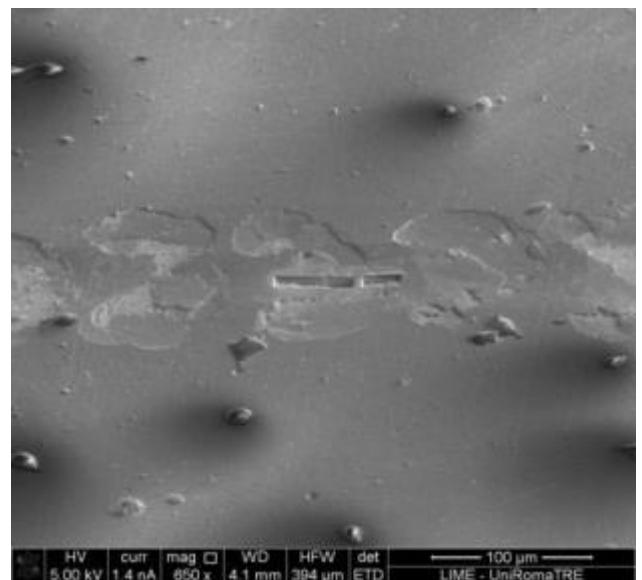


Figura 132: Campione 1266 - Wedging spallation - FIB

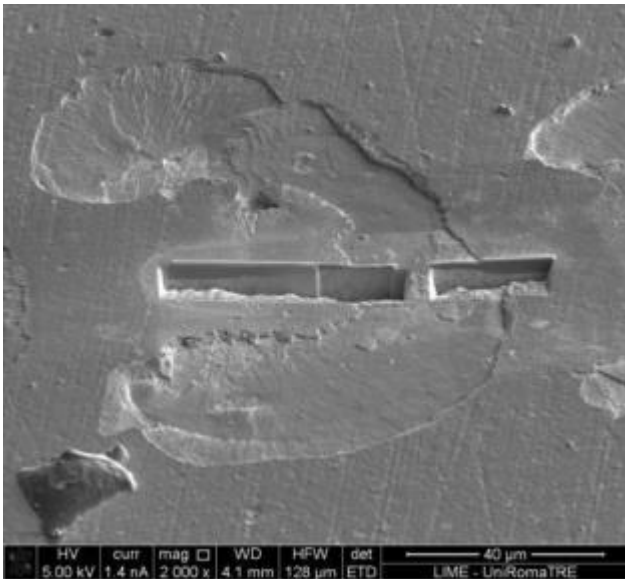


Figura 133: Campione 1266 - Wedging spallation - FIB

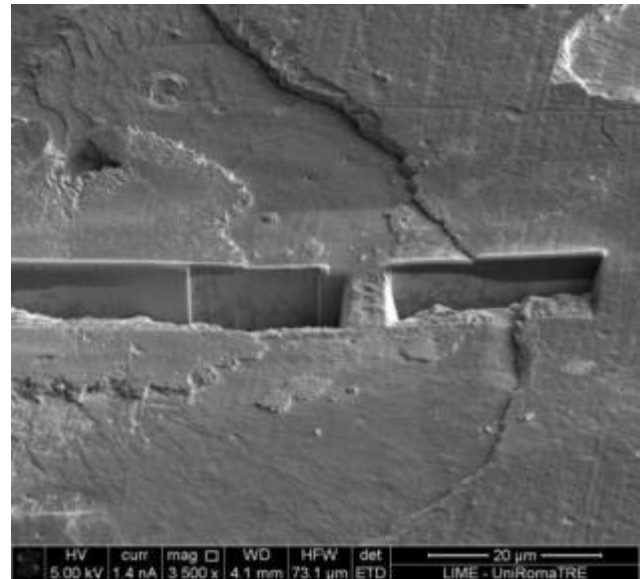


Figura 134: Campione 1266 - Wedging spallation - FIB

Tra le prove sperimentali effettuate, sono stati riscontrati anche tipologie di cedimento tipiche di chipping (da Figura 135 a Figura 141). Queste tipologie di cedimento solitamente avvengono in corrispondenza di sistemi composti da rivestimenti e substrati molto duri, dotati di elevata fragilità e buona adesione. La prova di scratch in questi casi, fornisce un valore poco rappresentativo del parametro di adesione, poiché la delaminazione del rivestimento è causata principalmente dalla frantumazione del rivestimento o del substrato e pertanto rappresenta una rottura di tipo coesivo e non adesivo.

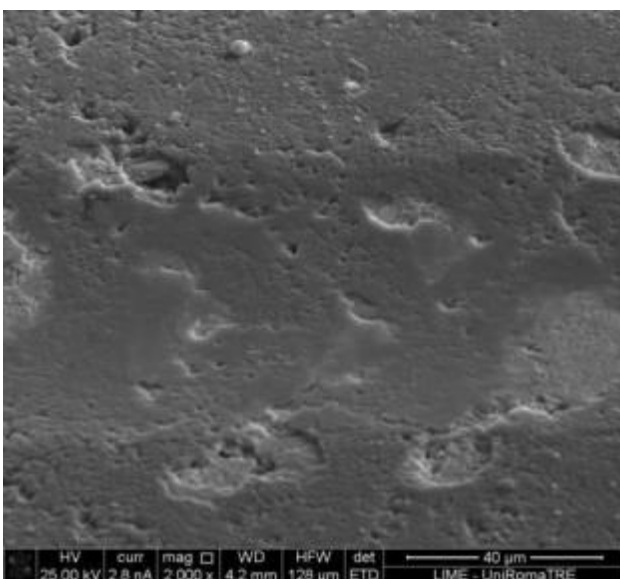


Figura 135: Campione 1314 – Chipping - FIB

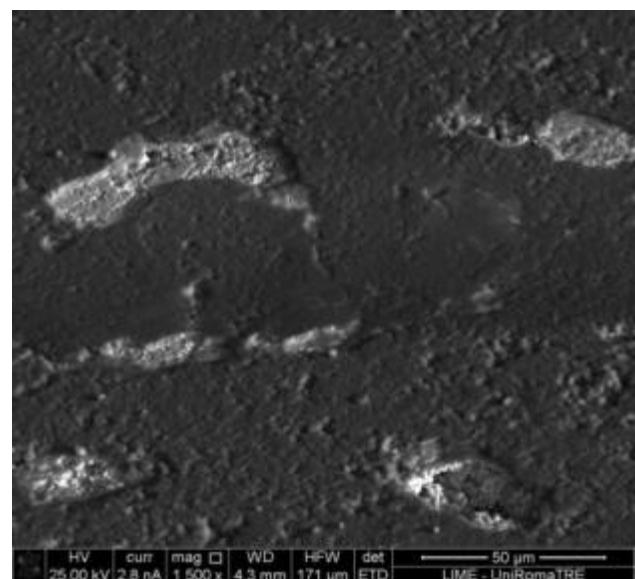


Figura 136: Campione 1314 – Chipping - FIB

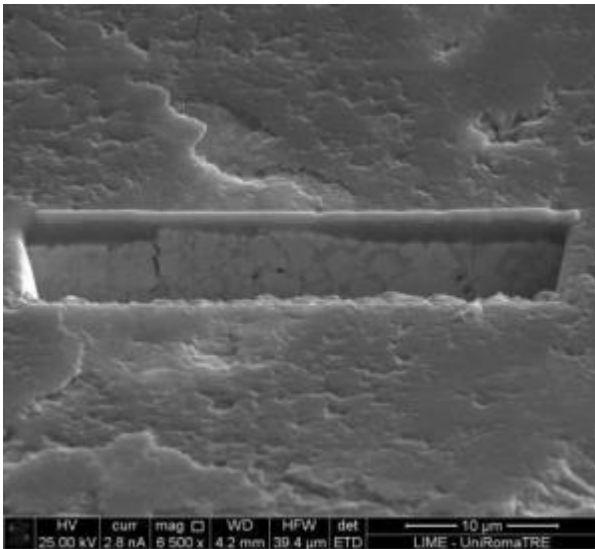


Figura 137: Campione 1314 – Chipping - FIB

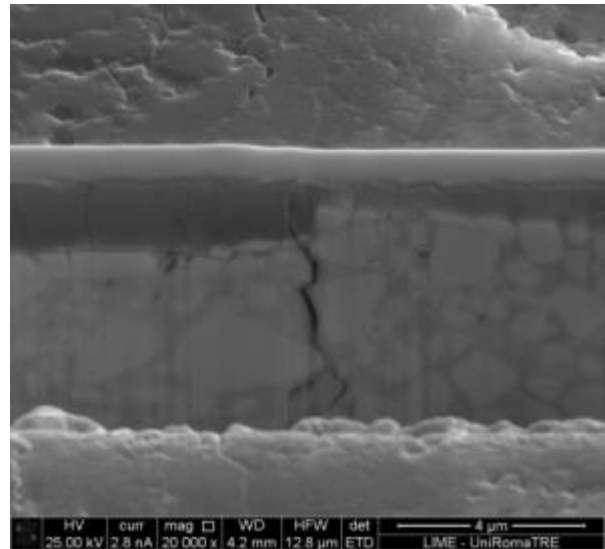


Figura 138: Campione 1314 – Chipping - FIB

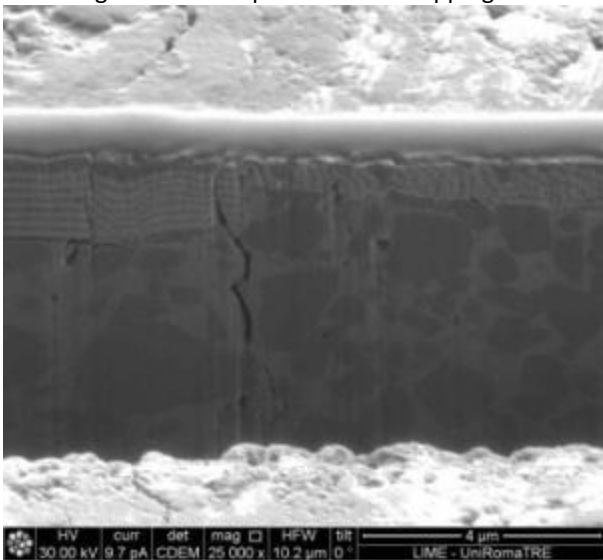


Figura 139: Campione 1314 – Chipping - FIB

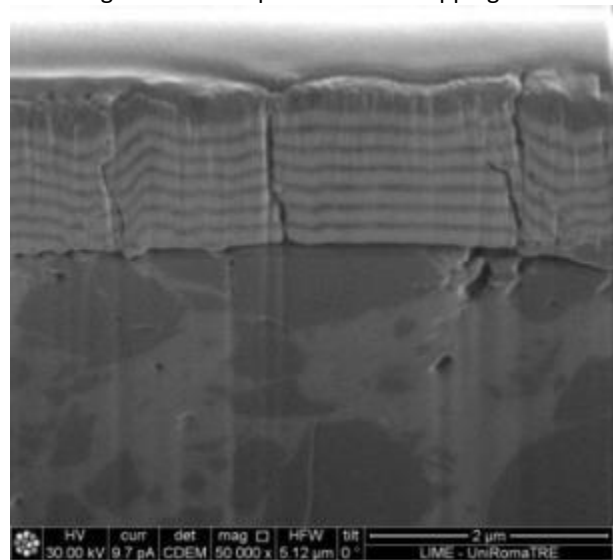


Figura 140: Campione 1314 – Chipping - FIB

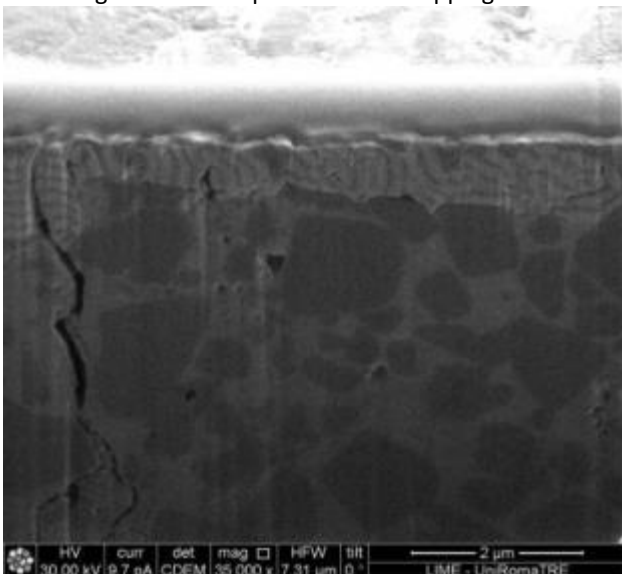


Figura 141: Campione 1314 – Chipping - FIB

Per tutti i rivestimenti realizzati su substrato di alluminio è stata riscontrato un cedimento coesivo del rivestimento, “through thickness cracking”, associato alla deformazione plastica del substrato. Per questi campioni, infatti, l’elevata duttilità del substrato hanno determinato una quasi immediata rottura coesiva dei rivestimenti, con la conseguente comparsa del substrato.

Nelle successive immagini (Figura 142 e Figura 143) si può notare la presenza di numerose cricche sul rivestimento, dovute alla deformazione plastica del materiale sottostante.

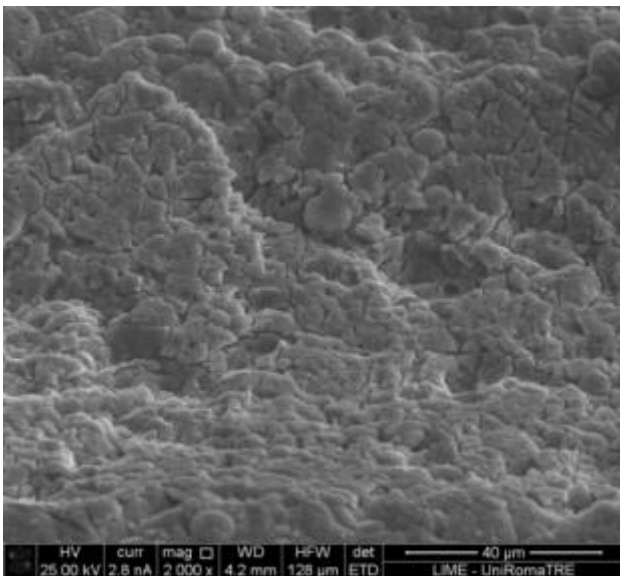


Figura 142: Campione 1305 – Perf. duttile continua - FIB

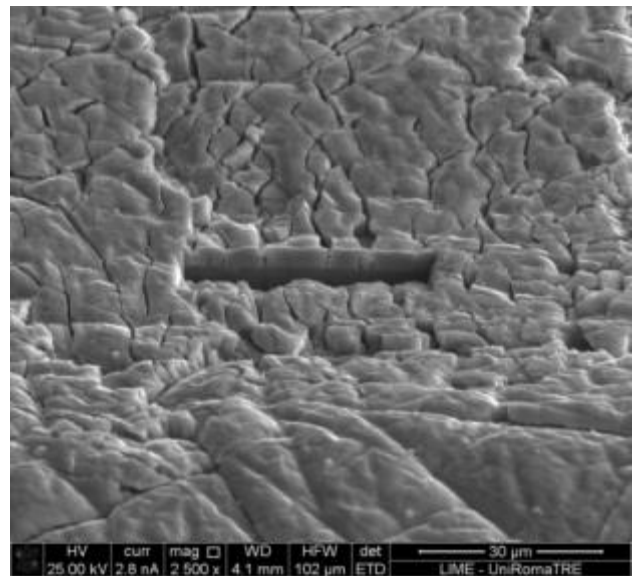


Figura 143: Campione 1256 – Perf. duttile continua - FIB

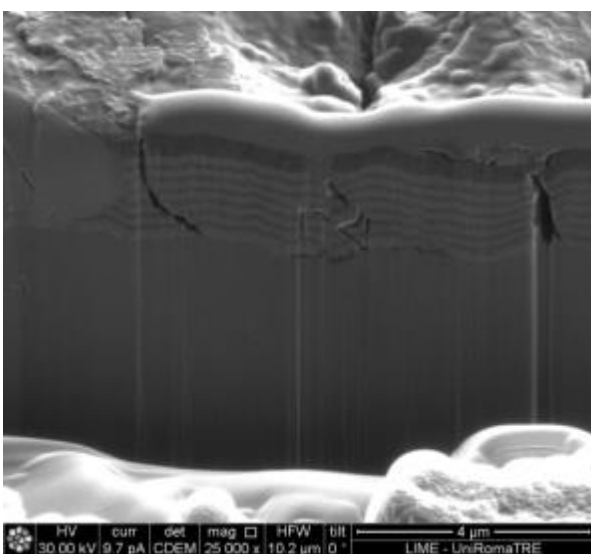


Figura 144: Campione 1305 – Perf. duttile continua - FIB

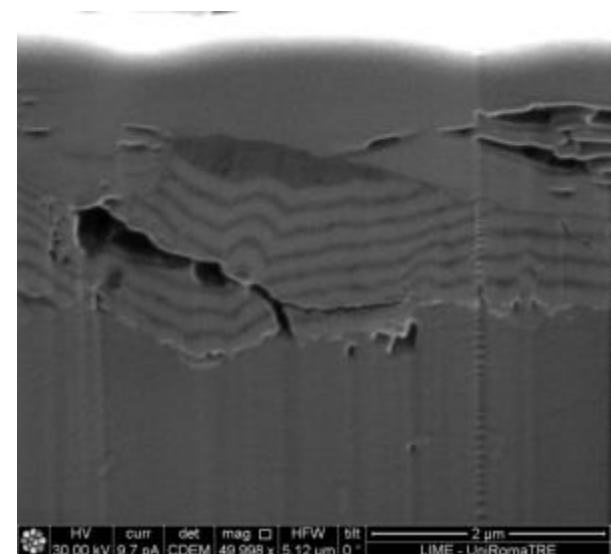


Figura 145: Campione 1305 – Perf. duttile continua - FIB

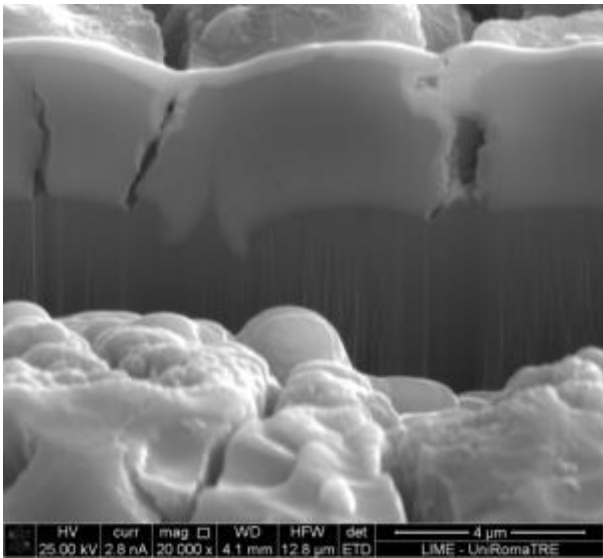


Figura 146: Campione 1256 – Perf. duttile continua - FIB

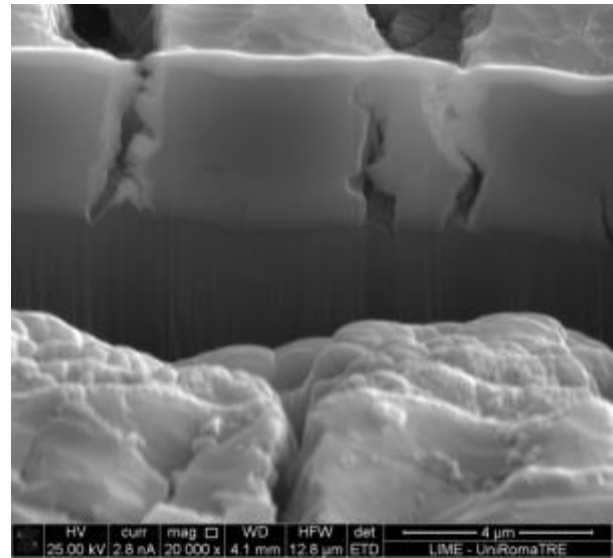


Figura 147: Campione 1256 – Perf. duttile continua - FIB

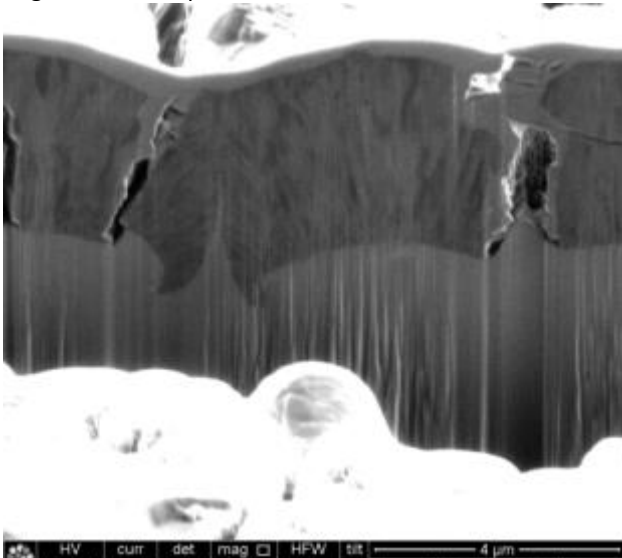


Figura 148: Campione 1256 – Perf. duttile continua - FIB

Le tipologie di cedimento per la gamma di provini sottoposti allo scratch test sono riassunte nella tabella sottostante:

	Al6082T6	INOX316L	S600DE	WC-Co
TiN	Through thickness cracking	Spallation	Spallation	Wedge spallation
CrN	Through thickness cracking	Spallation	Spallation	Wedge spallation
TiAlN	Through thickness cracking	Buckling	Buckling	Buckling
AlCrN	Through thickness cracking	Buckling	Buckling	Chipping

Tabella 15: Modalità di cedimento riscontrate

Dalle analisi condotte non si è riscontrata una sensibile influenza della rugosità sulle modalità di cedimento.

Nella figura sottostante (Figura 149) viene riportata l'elaborazione della failure mode map, sulla base dell'individuazione

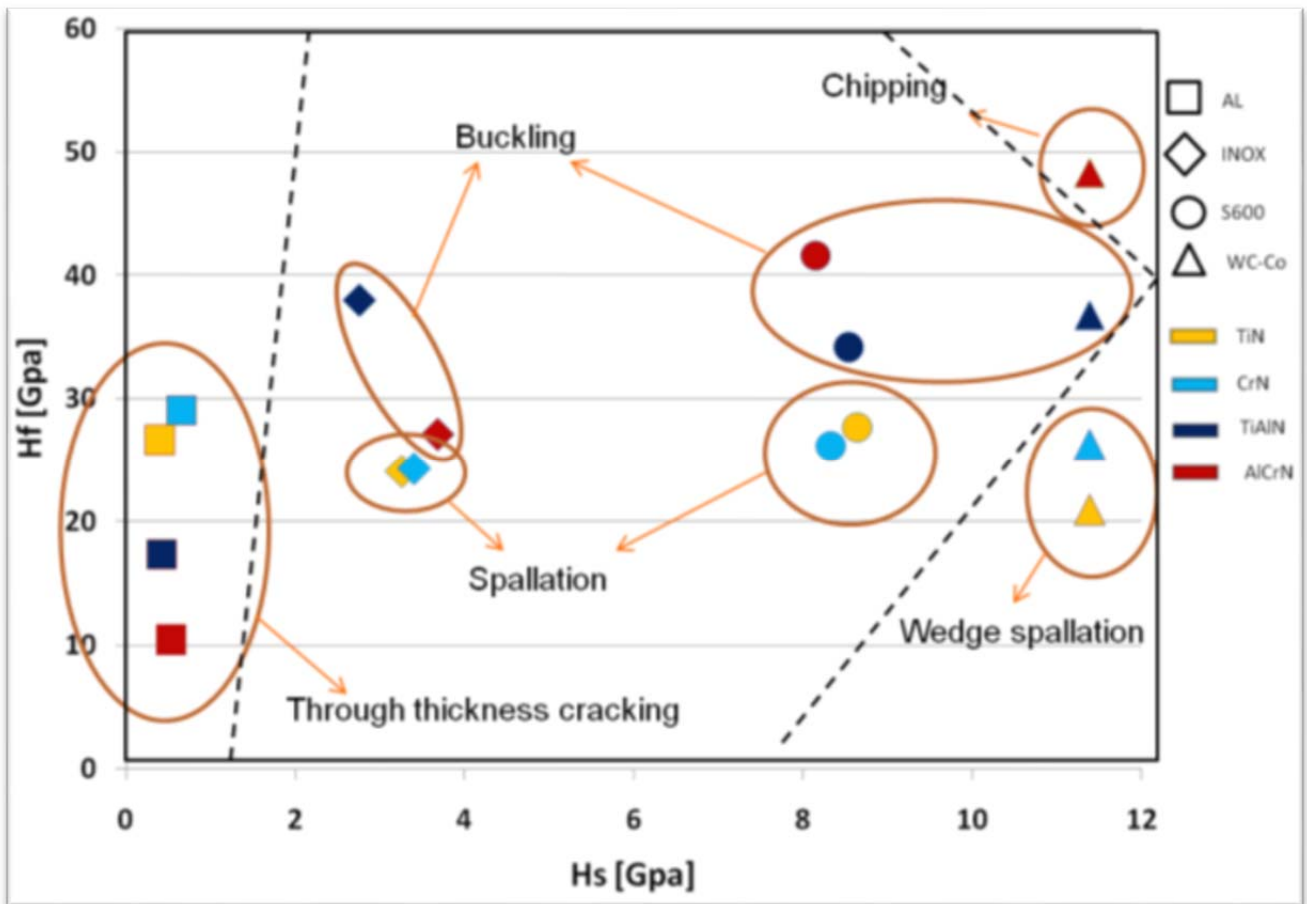


Figura 149: Elaborazione della "failure mode map"

Nella figura sottostante viene riportata la failure mode map, elaborata per tipologie di rivestimenti sottili, dell'ordine di 3 micron di spessore. L'importanza di questa mappa, sia sul campo scientifico che ingegneristico, è soprattutto legata alla capacità di fornire indicazioni puntuali e dettagliate sulle principali modalità di cedimento che i rivestimenti assumono al variare dei parametri di durezza del sistema substrato/rivestimento. In questo modo è possibile definire, in maniera predittiva, il grado di attendibilità della prova di scratch come prova tecnologica per la stima dell'adesione.

I risultati scientifici ed ingegneristici ottenuti attraverso l'attività di ricerca.

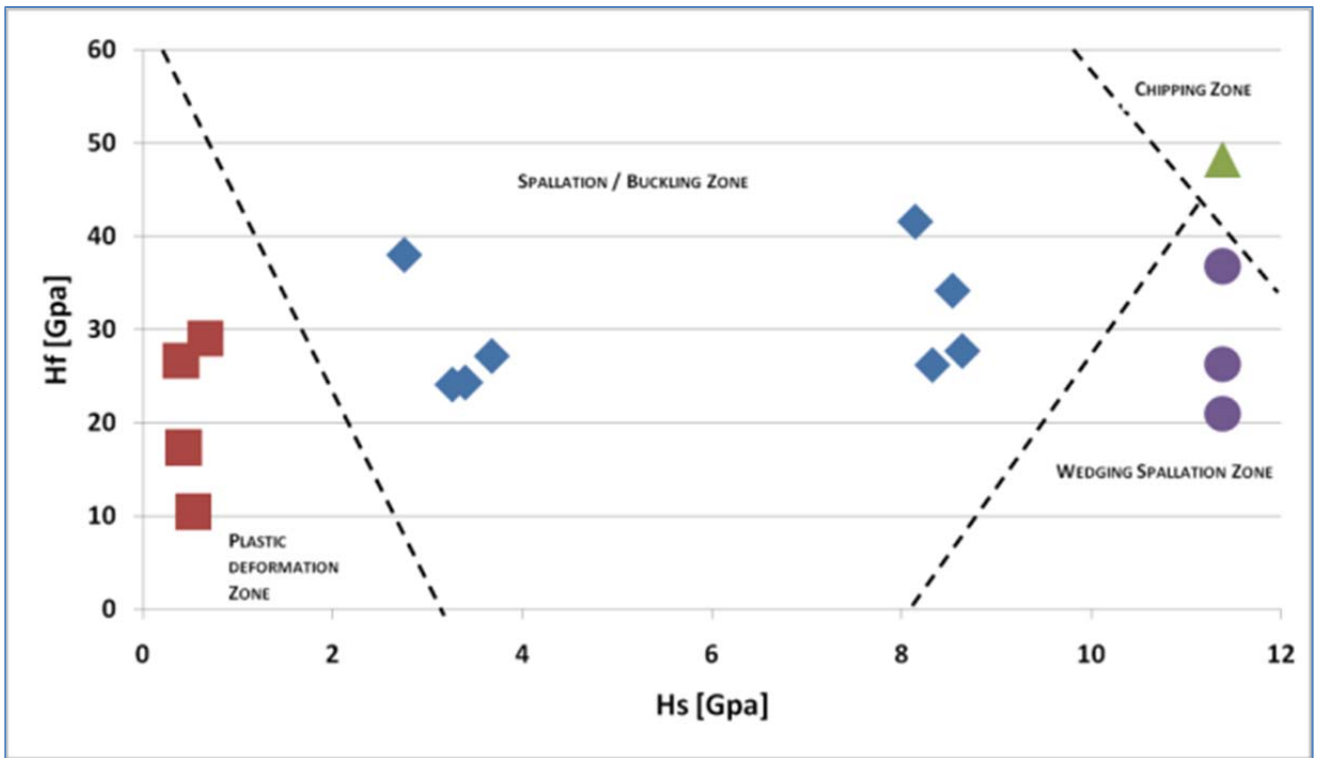


Figura 150: Failure mode map

Analisi dei carichi critici Lc2 e Lc3 per il rivestimenti TiN:

Dai risultati ottenuti sono stati analizzati gli andamenti dei carichi critici in funzione dei substrati, rugosità superficiale e andamenti dello spessore del film.

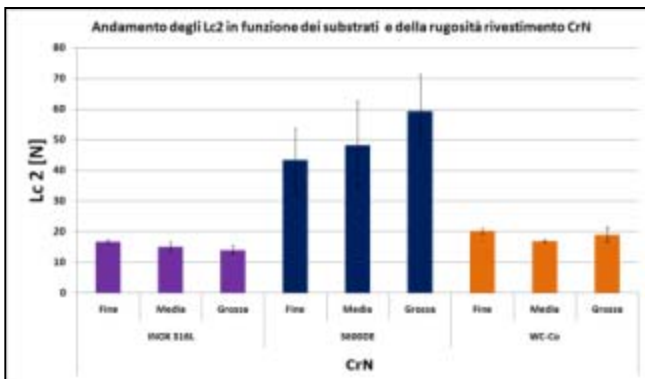


Figura 151: Andamento degli Lc2 rivestimento TiN

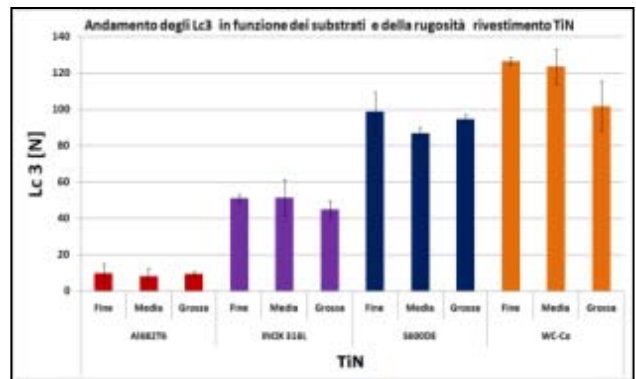


Figura 152: Andamento degli Lc3 rivestimento TiN

Dalle analisi effettuate, si evidenzia che l'andamento del carico critico Lc2 è influenzato notevolmente dalla tipologia del substrato. La tipologia di cedimento, tuttavia, risulta differente in tutti e tre i substrati, ciò non permette di effettuare direttamente un confronto delle proprietà di adesione.

Si nota inoltre, che la finitura superficiale influenza i valori in modo limitato si nota una lieve tendenza del carico Lc2 ad aumentare con il migliorare della rugosità.

Per gli Lc3 si nota una spiccata influenza della durezza del substrato infatti al suo aumentare Lc3 cresce. Si apprezza anche una moderata influenza della rugosità superficiale specialmente per il substrato WC-Co dove Lc3 incrementa di circa 20N migliorando la finitura.

Analisi dei carichi critici Lc2 e Lc3 per il rivestimenti CrN:

Dai risultati ottenuti sono stati analizzati gli andamenti dei carichi critici in funzione dei substrati, rugosità superficiale e andamenti dello spessore del film.

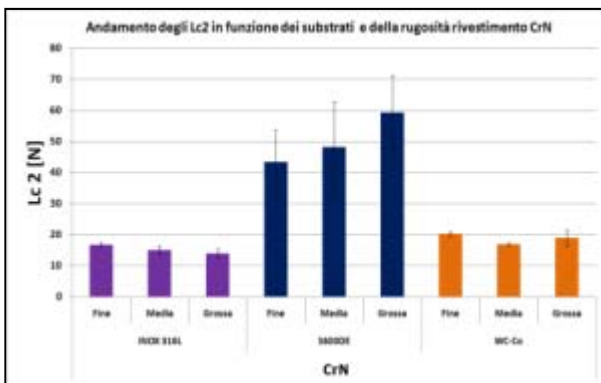


Figura 153: Andamento degli Lc2 rivestimento CrN

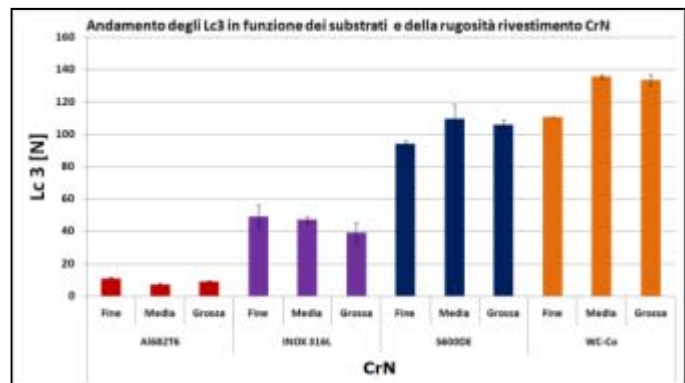


Figura 154: Andamento degli Lc3 rivestimento CrN

Come per il rivestimento TiN il rivestimento CrN presenta carichi critici Lc3 più elevati all'aumentare della durezza dei substrati.

In questo caso, le modalità di cedimento per i substrati inox e S600 risulta la stessa, pertanto i valori di Lc2 sono perfettamente confrontabili e rappresentativi del grado di adesione.

Per quanto riguarda i carichi critici Lc3 si nota per i substrati AL682TS e INOX 316L che le finiture superficiali fini determinano, generalmente un aumento dei carichi critici maggiori, mentre per i substrati S600DE e WC-Co si nota un apparente comportamento inverso. Tale comportamento però trova una spiegazione guardando l'andamento degli spessori del rivestimento CrN alle varie rugosità come mostrato in Figura 155:

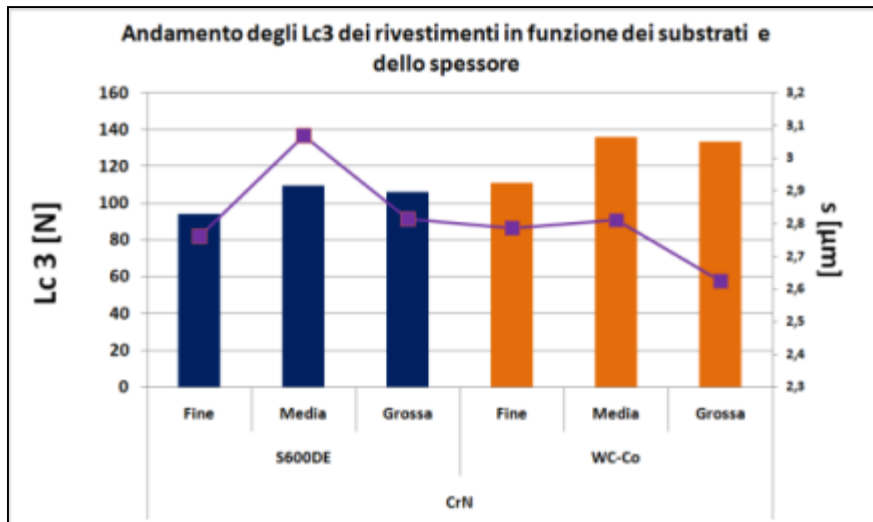


Figura 155: andamento di Lc2 in relazione allo spessore riv. CrN

Per l'acciaio da utensile S600DE si evidenzia come lo spessore nel casi di finitura media e grossa sia maggiore rispetto alla finitura fine ciò potrebbe essere la causa di un Lc3 più basso per la rugosità fine.

Per il substrato WC-Co si nota che lo spessore per la finitura media è leggermente maggiore di quello fine ma non tale da giustificare il valore inferiore di Lc3 infatti si apprezza come la finitura grossa abbia spessore più sottile tra i tre provini e carico critico quasi pari a quello a finitura media; si potrebbe ipotizzare, ma i dati sono insufficienti, che al peggiorare della rugosità aumenti il carico critico Lc3.

Analisi dei carichi critici Lc2 e Lc3 per il rivestimenti TiAlN:

Dai risultati ottenuti sono stati analizzati gli andamenti dei carichi critici in funzione dei substrati, rugosità superficiale e andamenti dello spessore del film.

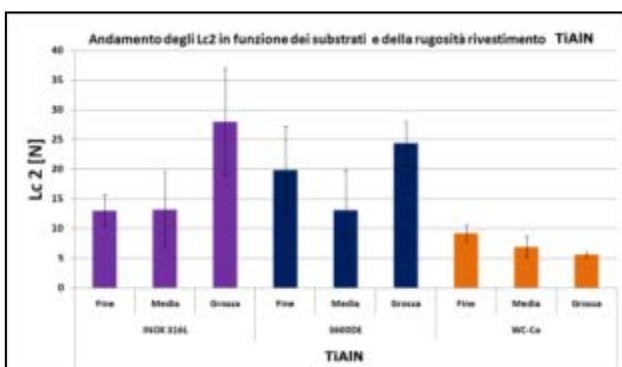


Figura 156: andamento degli Lc2 rivestimento TiAlN

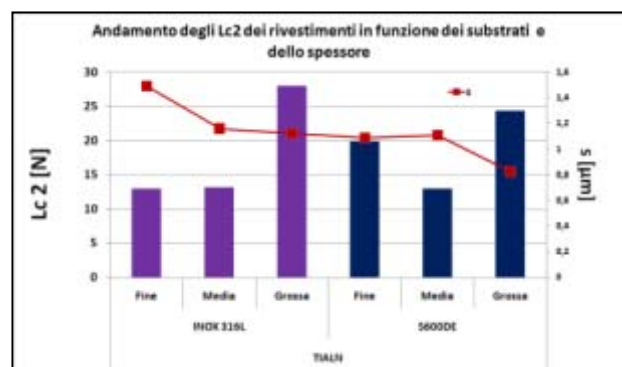


Figura 157: andamento di Lc2 in relazione allo spessore

Per questo rivestimento le modalità di cedimento su tutti e tre i substrati risulta la stessa, pertanto i valori di Lc2 sono perfettamente confrontabili e rappresentativi del grado di adesione.

Il valore di Lc2 maggiore si raggiunge per il substrato INOX, tuttavia l'elevate deviazioni non permettono un giudizio esente da errore, quello che si nota è che il substrato S600DE non ha valori di Lc2 molto maggiori rispetto ai restanti substrati come avviene per gli altri rivestimenti (Figura 156).

Per poter definire l'influenza della rugosità superficiale andiamo a vedere nel dettaglio gli andamenti dello spessore del film per il substrato INOX e S600 che mostrano dei comportamenti anomali (Figura 157).

Appare evidente per il substrato INOX316L che lo spessore del rivestimento TiAlN sul provino con rugosità fine sia maggiore degli altri due ciò nonostante Lc2 è maggiore sulla finitura grossa una possibile ipotesi è che il carico critico aumenti con il peggiorare della rugosità superficiale.

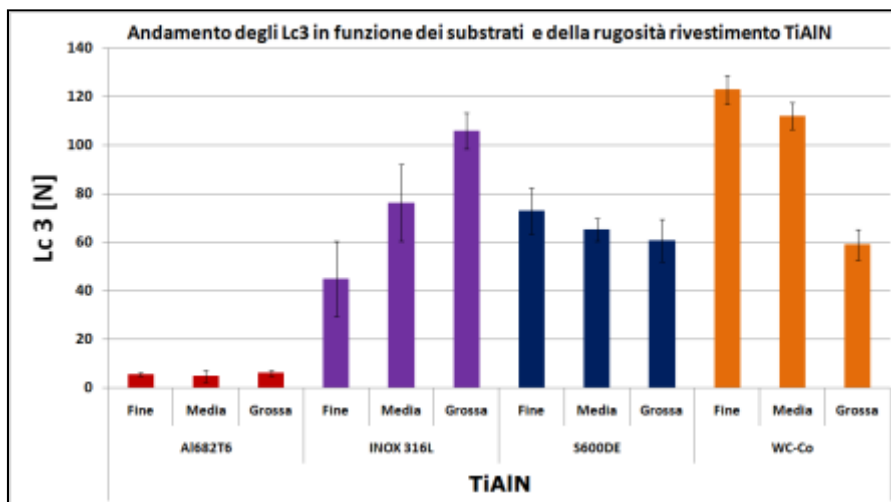


Figura 158: Andamento degli Lc3 rivestimento TiAlN

L'andamento degli Lc3 conferma l'ipotesi fatta per il substrato INOX 316L per i restanti substrati al contrario migliorando la rugosità superficiale si ottiene un incremento di Lc3 .

Per questo rivestimento si apprezza che il substrato inox raggiunge valori di carico critico maggiori rispetto a quelli ottenuti con l'acciaio da utensile mentre i valori più elevati

appartengono sempre al substrato WC-Co. Si può dunque ipotizzare una peggiore affinità tra il rivestimento e il substrato S600.

Analisi dei carichi critici Lc2 e Lc3 per il rivestimenti AlCrN:

Dai risultati ottenuti sono stati analizzati gli andamenti dei carichi critici in funzione dei substrati, rugosità superficiale e andamenti dello spessore del film.

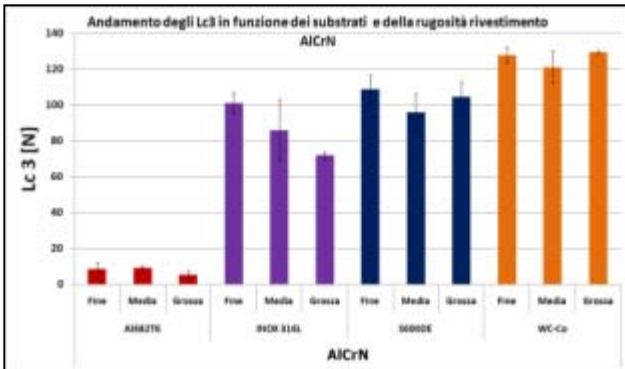


Figura 159: andamento degli Lc2 rivestimento AlCrN

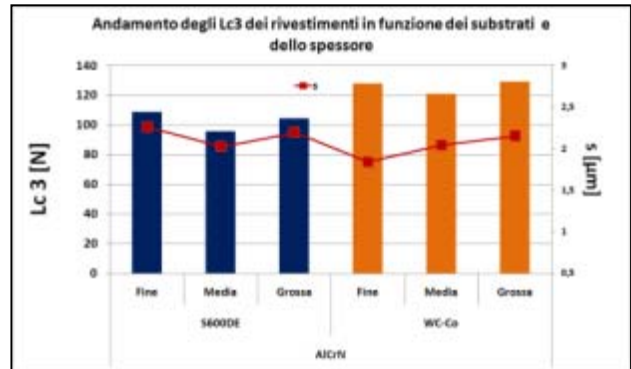


Figura 160: andamento di Lc2 in relazione allo spessore riv. AlCrN

In questo rivestimento, le modalità di cedimento per i substrati inox e S600 risulta la stessa, pertanto i valori di Lc2 sono perfettamente confrontabili e rappresentativi del grado di adesione. Le prove di scratch su campioni aventi substrato WC-Co, tuttavia mostrano modalità di cedimento differenti (chipping) e non rappresentative del parametro di adesione

I valori maggiori si raggiungono per il substrato S600DE tuttavia si nota come per la finitura media il valore si abbassi notevolmente.

Nel caso del substrato S600DE il valore di Lc2 finitura media risulta essere più basso, una possibile ipotesi per questo comportamento potrebbe essere un abbassamento dello spessore che si verifica proprio sul provino a rugosità media.

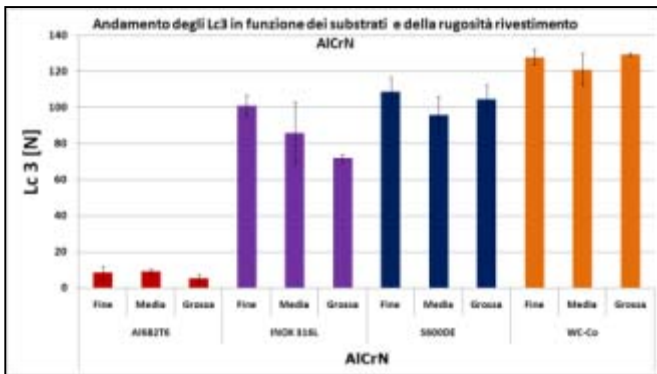


Figura 161: andamento degli Lc3 rivestimento AlCrN

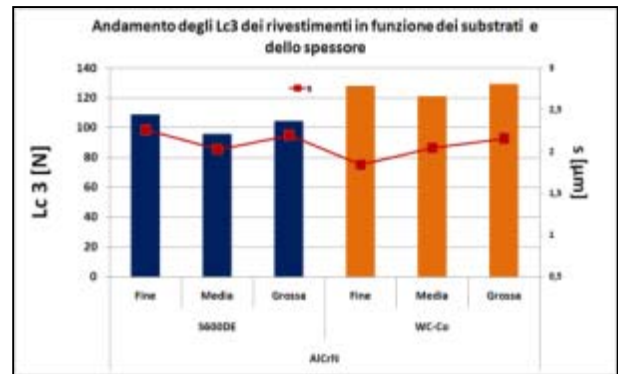


Figura 162: andamento di Lc3 in relazione allo spessore riv. AlCrN

Si ottengono elevati valori di Lc3 anche per il substrato INOX 316 L si nota anche una dipendenza dalla rugosità superficiale infatti il carico critico aumenta con il migliorare della finitura.

Anche per il rivestimento AlCrN il substrato S600 con finitura media presenta un valore di Lc inferiore agli altri due, valore che può essere correlato ad una diminuzione dello spessore che si verifica per la finitura in questione. Il medesimo comportamento si verifica per il substrato WC-Co, si può affermare alla luce dei quanto visto che la rugosità influenza il valore di Lc3 ed esso cresce con il migliorare della finitura superficiale ma si verifica una forte influenza dello spessore del rivestimento.

6 Produzione e caratterizzazione di rivestimenti in AlN via MS-PVD su vari substrati

6.1 Proprietà e applicazioni del nitruro di alluminio

Di seguito vengono descritte le proprietà fisiche e le principali tecniche utilizzate per la produzione di rivestimento in nitruro di alluminio.

Il Nitruro di Alluminio è un composto binario costituito da Alluminio (Al) e Azoto (N₂) appartenente alla categoria dei materiali ceramici.

In condizioni stechiometriche è costituito dal 50 % di Alluminio e 50 % di Azoto.

In Figura 163 viene riportato il diagramma di stato del nitruro di alluminio, in cui si possono osservare i campi di stabilità e le relative temperature e concentrazione in cui avvengono i passaggi di stato.

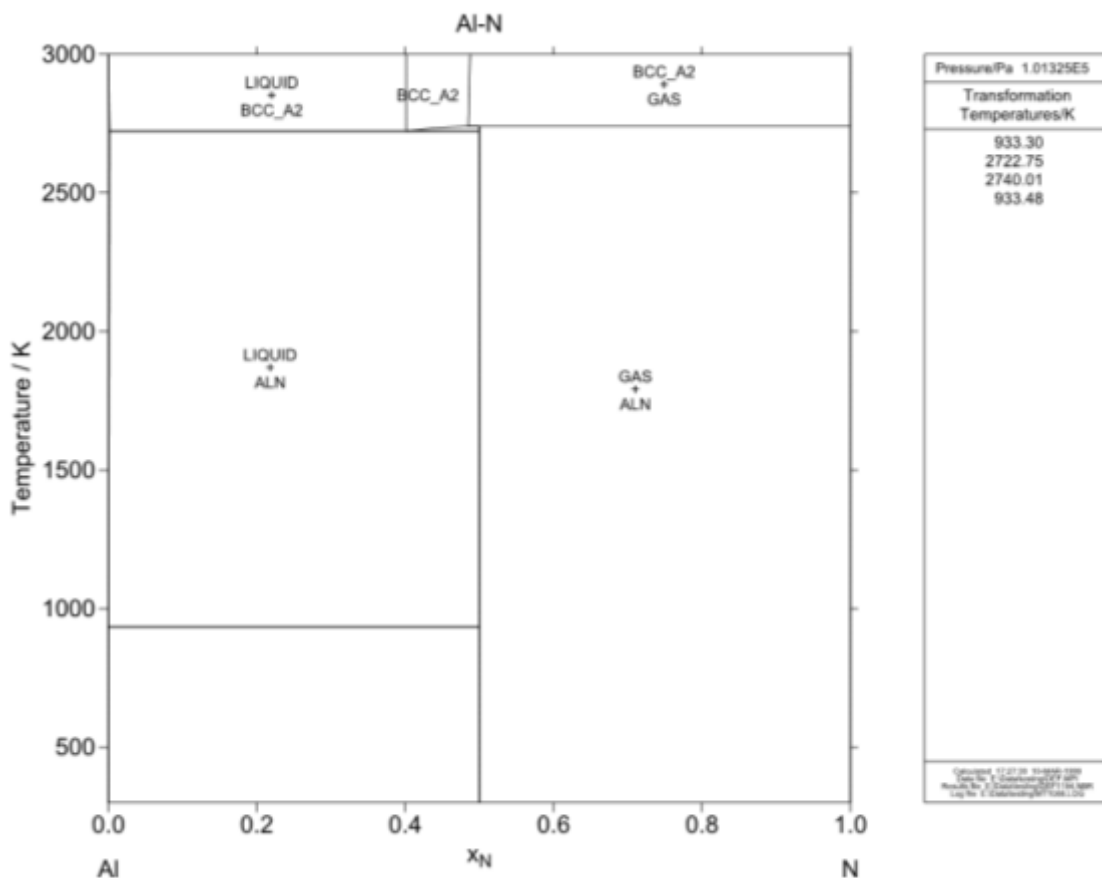


Figura 163: Diagramma di stato del Nitruro di Alluminio

La microstruttura del nitruro di alluminio è solitamente policristallina.

Le strutture cristalline con quale può presentarsi il nitruro di alluminio sono (fcc) o la wurtzite (hcp), tuttavia la formazione di nitruro di alluminio con cella elementare (fcc) è termodinamicamente instabile, così che AlN si presenta comunemente sotto forma di wurtzite (hcp) [5].

In alcuni casi, prevalentemente su film di spessore con pochi nanometri, è stato possibile realizzare rivestimenti di AlN con strutture cristalline (fcc) [6][7]...[12]. Per tali film si sono riscontrati valori di durezza molto elevati, paragonabili a quelli misurati per il carburo di tungsteno e del diamante.

Normalmente il reticolo cristallino del nitruro di alluminio è quello della wurtzite, ovvero (hcp) esagonale compatto con una simmetria chiamata P63mc. L'atomo di Al costituisce la struttura esagonale, l'atomo di azoto N occupa la metà delle posizioni tetraedriche della struttura.

Alluminio e azoto presentano un legame covalente parziale, la parte di legame ionico ammonta al 45 %.

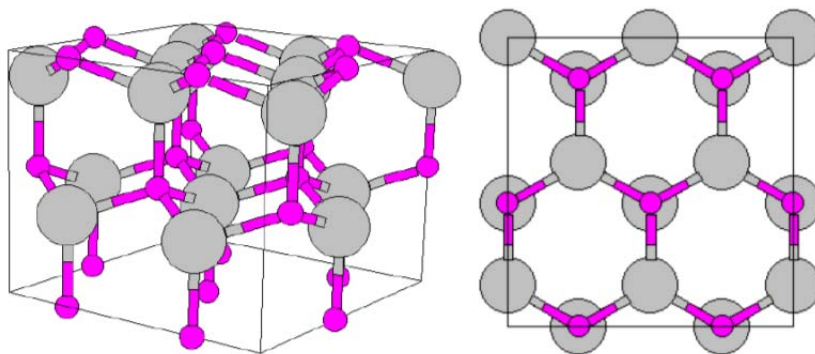


Figura 164: Rappresentazione dei legami chimici nelle struttura di AlN

La cella unitaria dell'AlN, consiste in un parallelepipedo a base romboedrica con gli angoli ottusi di 120° . Ogni atomo di azoto è legato con quattro atomi di alluminio e la disposizione dei due elementi nella cella unitaria indica la direzione ed il verso dell'asse c (asse di simmetria principale).

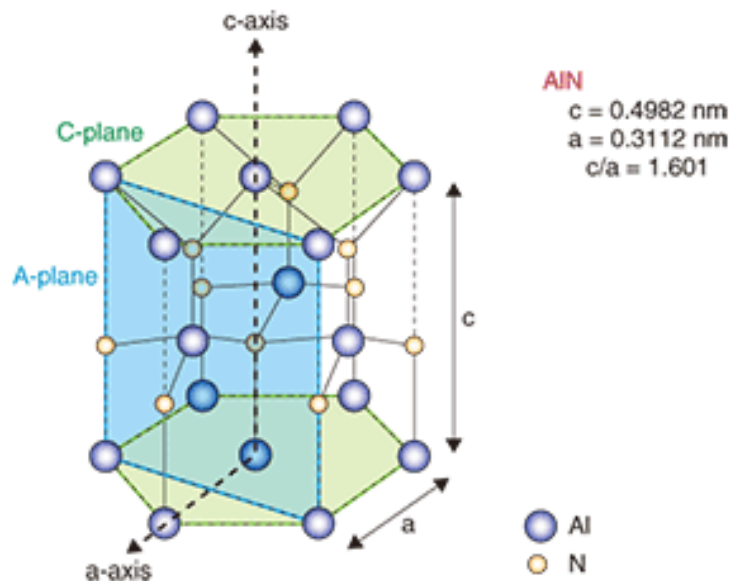


Figura 165: Struttura della Wurtzite di AlN

Le caratteristiche fisiche principali del nitruro di alluminio sono:

- Leggerezza, $\rho = 326 \text{ g/cm}^3$
- Struttura esagonale compatta
- Buona conducibilità termica: $\sim 250 \frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$
- Ottimo isolante elettrico
- Modulo di Young, $E = \sim 220 \text{ GPa}$
- Temperatura di fusione: $T_m = 2400^\circ\text{C}$
- Proprietà piezoelettriche
- Elevata capacità di propagazione delle onde acustiche
- Elevata stabilità chimica
- Elevata resistenza alla corrosione
- Elevata durezza

Si può notare che il nitruro di alluminio presenta alcune peculiarità sulle caratteristiche fisiche che lo rendono un rivestimento quasi unico nel suo genere. Nello specifico, si osserva che tale materiale ha una buona capacità di isolamento elettrico unita a una buona

capacità di conducibilità termica. Tale proprietà fisiche sono quasi uniche tra i materiali ceramici.

Inoltre possiede una discreta durezza e modulo elastico, abbinata e alcune importanti proprietà funzionali, come la piezoelettricità e l'elevata trasmissione di onde acustiche

Tra le tecniche normalmente utilizzate per la produzione del nitruro di alluminio abbiamo:

- A.** Riduzione carbo-termica di Al_2O_3 in presenza di carbonio e azoto con la produzione di polveri micrometriche che vengono sinterizzate.

Tale metodo consiste nell'applicazione di tecniche termo-chimiche che permettono la sintesi di polveri di Nitruro di alluminio.

Successivamente è necessari operare una sinterizzazione delle polveri per ottenere un materiale omogeneo

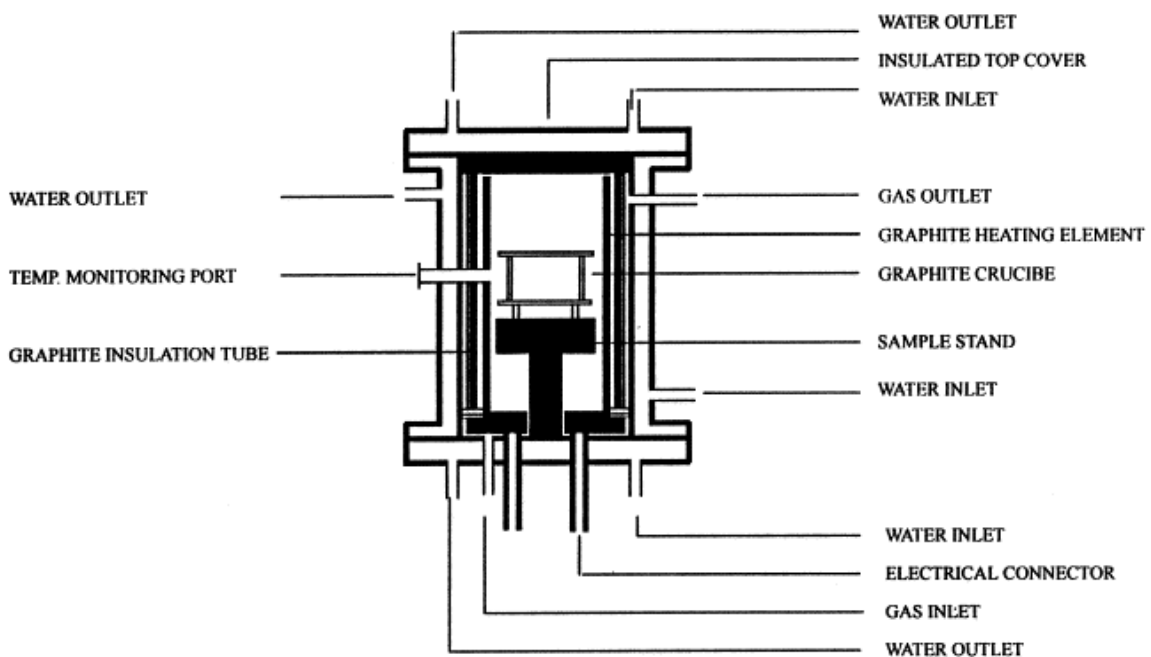


Figura 166: Tecnica di riduzione carbo-termica

- B.** Nitrurazione al plasma di leghe di Alluminio

Tali tecniche consistono nel produrre una nitrurazione energetica su leghe di alluminio.

Solitamente tali processi vengono realizzati in reattori di deposizione, dove avviene l'esposizione del substrato in lega di alluminio a un plasma di azoto.

La penetrazione degli atomi di azoto sulla superficie del substrato permette la formazione di sottili strati di nitruro di alluminio.

Tale tecnica tuttavia viene poco utilizzata, considerando lo scarso controllo possibile sulle condizioni finali del film e l'utilizzo vincolante di substrati di alluminio

C. Epitassia a fascio molecolare

L'epitassia da fasci molecolari (MBE, dall'inglese Molecular Beam Epitaxy) è una tecnica che permette la crescita di sottili strati di materiali cristallini su substrati massivi.

Nella figura sottostante si può osservare uno schema di un reattore per la deposizione MBE.

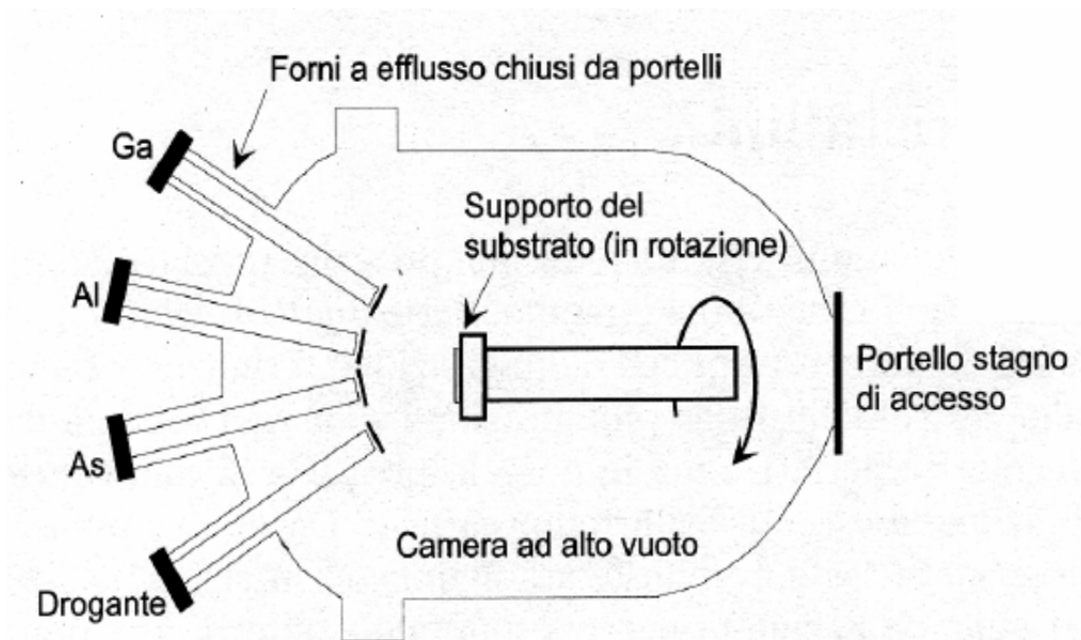


Figura 167: Schema di un reattore di deposizione a fascio molecolare MBE

In pratica, la tecnica MBE non è altro che una particolare tecnica di deposizione fisica da stato vapore, in cui le specie che vengono depositate sul substrato sono precedentemente vaporizzate termicamente (se di natura solida) e poi introdotte in regime di flusso molecolare all'interno della camera. I flussi gassosi vengono indirizzati sul substrato, dove condensano e realizzano il rivestimento.

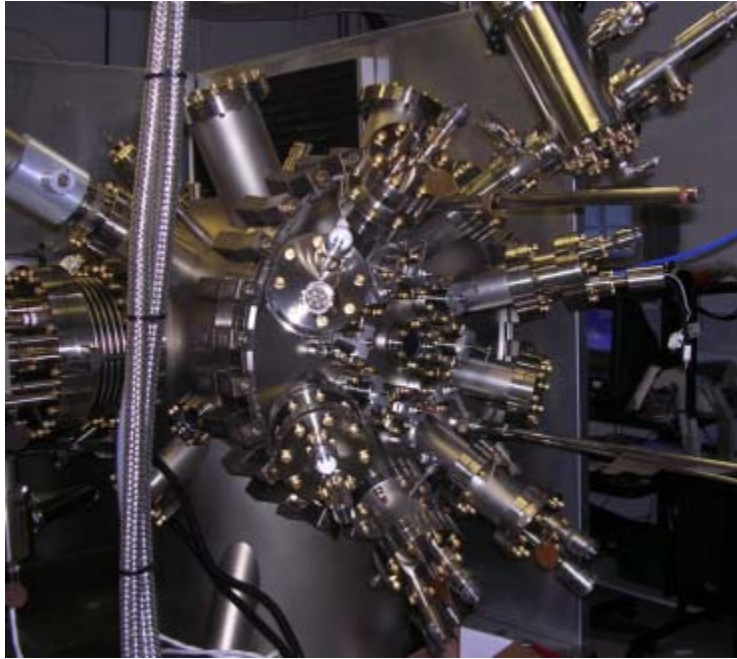


Figura 168: Immagine di un reattore MBE

D. Tecniche Chemical Vapour Deposition (CVD) o Physical Vapour Deposition (PVD)

Tali tecniche sono difatti quelle più largamente utilizzate per la produzione di film sottili di nitruro di alluminio. In particolare le tecniche PVD (già descritte nei capitoli precedenti) rappresentano la tecnica di riferimento.

APPLICAZIONI DEL NITRURO DI ALLUMINIO:

Il nitruro di alluminio grazie alle sue caratteristiche viene impiegato in molteplici applicazioni.

L'alta stabilità chimica, l'elevata conducibilità termica, l'isolamento elettrico, un ampio band gap (6,2 eV), l'elevata velocità acustica, il basso peso specifico, la resistenza a compressione e a flessione, l'elevata durezza e la resistenza alla corrosione, rendono questo ceramico un ottimo candidato in campo elettronico, ottico, acustico e meccanico.

Inoltre, in particolari condizioni di crescita il nitruro di alluminio risulta piezoelettrico.

Per una maggiore comprensione delle proprietà descritte e l'analisi delle possibili applicazioni, di seguito descritte generalmente le proprietà fisiche di un materiale piezoelettrico.

La piezoelettricità è definita come una polarizzazione elettrica prodotta da sforzi meccanici, che è proporzionale allo sforzo stesso, tale fenomeno è definito effetto piezoelettrico diretto (piezogeneratore). Viceversa, gli stessi materiali devono rispondere con la produzione di uno sforzo, che si palesa con una variazione dimensionale, quando vengono sottoposti ad una polarizzazione elettrica, in questo caso si parla di effetto piezoelettrico inverso (piezomotore). Entrambi i comportamenti sono largamente impiegati per ottenere sensori e attuatori di varia natura.

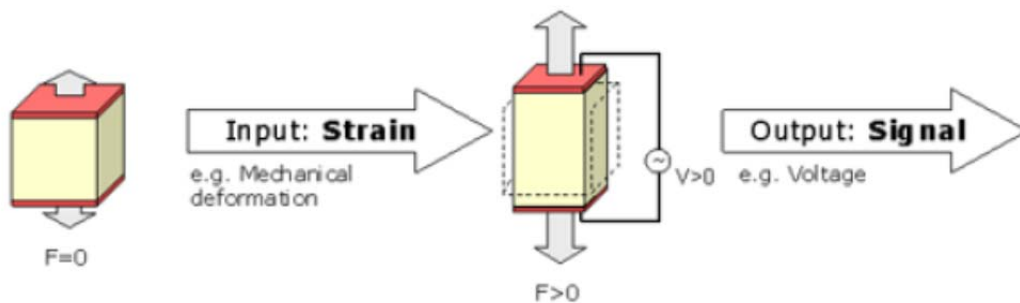


Figura 169: Schema di un piezogeneratore

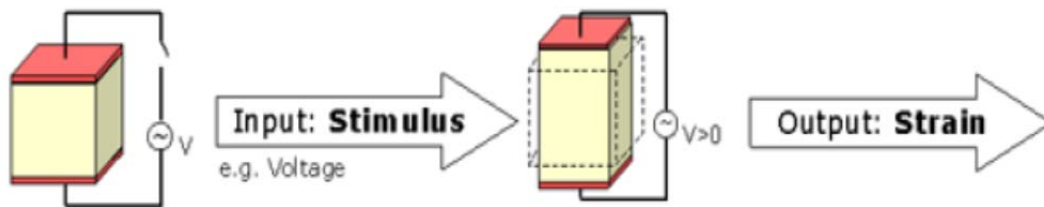


Figura 170: Schema di un piezomotore

L'ampiezza dell'effetto piezoelettrico viene rappresentata tramite il vettore di polarizzazione:

$$P = P_{xx} + P_{yy} + P_{zz} \quad (\text{Equazione 26})$$

dove x, y e z si riferiscono ad un sistema di riferimento solidale agli assi del cristallo. Sia nel caso diretto che nel caso inverso, gli sforzi e le deformazioni sono correlati ai parametri elettrici per mezzo di costanti, che assumono valori diversi per le diverse direzioni

all'interno del materiale. A loro volta, sforzi e deformazioni sono correlati tra loro dalle costanti elastiche del materiale, anch'esse diverse nelle diverse direzioni spaziali.

In termini di sforzi assiali σ e sforzi di taglio τ si possono scrivere le equazioni:

$$P_{xx} = d_{11}\sigma_{xx} + d_{12}\sigma_{yy} + d_{13}\sigma_{zz} + d_{14}\tau_{yz} + d_{15}\tau_{zx} + d_{16}\tau_{xy} \quad (\text{Equazione 27})$$

$$P_{yy} = d_{21}\sigma_{xx} + d_{22}\sigma_{yy} + d_{23}\sigma_{zz} + d_{24}\tau_{yz} + d_{25}\tau_{zx} + d_{26}\tau_{xy} \quad (\text{Equazione 28})$$

$$P_{zz} = d_{31}\sigma_{xx} + d_{32}\sigma_{yy} + d_{33}\sigma_{zz} + d_{34}\tau_{yz} + d_{35}\tau_{zx} + d_{36}\tau_{xy} \quad (\text{Equazione 29})$$

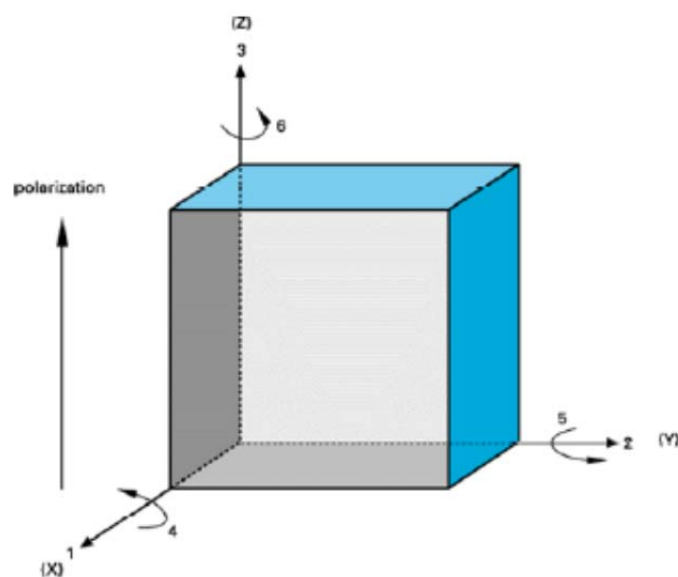


Figura 171: Diagramma rappresentante la convenzione piezoelettrica adottata

I pedici 1, 2, 3 rappresentano gli spostamenti lungo gli assi x,y e z; i pedici 4, 5, 6 rappresentano le rotazioni intorno agli assi x,y e z.

Convenzionalmente l'asse z viene scelto per la direzione di polarizzazione.

I coefficienti piezoelettrici sono indicati con d_{mn} . Dimensionalmente per quanto riguarda l'effetto diretto hanno il significato di carica prodotta per unità di forza, espressa in Coulomb/Newton, mentre per quanto concerne l'effetto inverso, i coefficienti indicano la deformazione per unità di campo elettrico, espressa in metri/Volt.

Il primo pedice (m) si riferisce alla carica generata all'interno del materiale se l'effetto è diretto o al campo elettrico applicato se l'effetto è inverso, più brevemente indica la

direzione elettrica; il secondo pedice (n) si riferisce, alla direzione delle forze applicate o delle deformazioni indotte, indica la direzione meccanica.

Ulteriori parametri di utilità pratica, ai fini dello studio delle proprietà piezoelettriche del materiale, sono i coefficienti g_{mn} e h_{mn} .

I coefficienti g_{mn} si ottengono dal rapporto dei corrispondenti coefficienti d_{mn} e della costante dielettrica assoluta; rappresentano il gradiente di tensione per unità di pressione.

I coefficienti h_{mn} si ricavano dal rapporto dei corrispondenti valori di g_{mn} e del modulo di Young relativo all'orientazione spaziale del cristallo e si utilizzano per il calcolo del gradiente di tensione per unità di forza.

Può essere infine introdotta l'efficienza di conversione meccanico-elettrica, alle frequenze nell'intorno della frequenza di risonanza, che è espressa dai coefficienti k_{mn} , ossia dalla radice quadrata del rapporto tra l'energia elettrica in uscita e quella meccanica in entrata (per l'effetto diretto), la cui relazione è:

$$k_{mn} = \sqrt{(d_{mn} \cdot h_{mn})} \quad (\text{Equazione 30})$$

Per lo studio della risposta di un trasduttore in nitruro di alluminio, si ipotizza che il sistema sia ad un solo grado di libertà, ossia se assoggettato ad una sollecitazione in un'unica direzione avrà un solo movimento nella direzione di applicazione della forza. Questo sta ad indicare che si considera un solo modo di vibrazione, prevalentemente nella direzione dello spessore. Si facendo le costanti piezoelettriche rilevanti che descrivono l'accoppiamento elettro-meccanico sono in base alla convenzione visibile in Figura 172 e la d_{33} e la g_{33} .

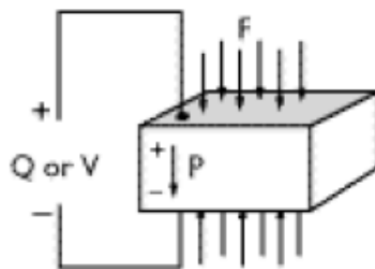


Figura 172: Schema dell'accoppiamento elettro-meccanico secondo il modo di vibrazione in direzione 3

Il coefficiente d_{33} rappresenta la carica indotta per unità di forza applicata nella direzione 3; mentre g_{33} il gradiente di tensione per unità di sforzo nella direzione 3.

I due valori sono legati dalla costante dielettrica assoluta ε :

$$d_{33} = \varepsilon \cdot g_{33} \quad (\text{Equazione 31})$$

Per sfruttare la piezoelettricità del nitruro di alluminio è fondamentale che i grani siano orientati secondo il piano (002), con l'asse c parallelo alla normale alla superficie del substrato, con verso uscente da questo. L'ottenimento di tale direzione preferenziale è molto delicata visto che l'orientazione cristallina subisce profonde variazioni a seconda dei parametri di crescita ed a seconda del materiale su cui viene cresce.

Le applicazioni del nitruro di alluminio come rivestimento piezoelettrico sono innumerevoli, ad esempio come rivestimento nei dispositivi acustici "Surface Acoustic Wave" (SAW) [13] o come materiale bulk "Bulk acoustic wave" (BAW) [14]; oppure come dispositivo micromeccanico (MEMS) nelle molteplici applicazioni come micromotore, micro pompa o sensore [15], [16].

Le proprietà piezoelettriche del nitruro di alluminio possono essere inoltre ampiamente sfruttate in campo automobilistico ed industriale.

In campo automobilistico, oltre che come sensore per gli airbag e sensore di pressione, potrebbe essere molto interessante la sua applicazione nel settore motoristico. Ad esempio sugli atomizzatori per combustibile, dove alla piezoelettricità si andrebbe ad unire l'ottima capacità di conducibilità termica.

Lo sviluppo degli iniettori piezoelettrici ha suscitato particolare interesse negli ultimi anni, in particolare per quanto riguarda i sistemi ad iniezione diretta, permettendo di ottenere un attuatore capace di sostituire la classica valvola a solenoide presente nel comando dello spillo di un iniettore.

L'utilizzo di questa tecnologia si traduce in tre contributi fondamentali:

Tempi di risposta dello spillo molto rapidi, con conseguente abbattimento dei transitori; questo permette di realizzare iniezioni multiple, che possono essere suddivise in un elevato numero di parti.

Piccoli spostamenti valutabili con estrema precisione, che consentono di abbassare il valore della minima quantità controllabile di combustibile che può essere iniettato.

Grandi forze in gioco, che non rendono più necessaria l'amplificazione idraulica, semplificando la costruzione dell'iniettore, riducendone le dimensioni ed eliminando il flusso di ritorno del combustibile.

Tutte queste caratteristiche concorrono a consentire un efficace controllo dello sviluppo del processo di combustione, in modo da renderlo più efficiente; contestualmente vengono ridotti i consumi e viene ridotto il rischio di formazione di composti inquinanti.



Figura 173: Piezo-iniettore

I rivestimenti in nitruro di alluminio, prodotti mediante tecniche PVD [17]...[28], presentano una combinazione di proprietà fisiche e meccaniche molto interessante, che lo rendono un rivestimento molto promettente in applicazioni meccaniche avanzate.

La particolarità del rivestimenti in nitruro di alluminio è quella di essere un rivestimento ceramico duro, isolante elettrico e altamente stabile chimicamente ma anche un ottimo conduttore di calore.

Pertanto risulta conveniente utilizzarlo in tutte le applicazioni nelle quali si vuole proteggere il componente, aumentando le proprietà tribologiche di superficie, senza alterare le proprietà di scambio termico.

In particolare nel settore motoristico, lo sviluppo si sta spingendo sempre di più verso l'allungamento della vita utile dei componenti ed alla riduzione dei materiali di consumo, questo è possibile soprattutto grazie allo sviluppo di nuovi materiali.

I motori volumetrici ad accensione comandata ne sono una testimonianza; la tecnica sta puntando all'aumento del rendimento ed alla riduzione delle emissioni inquinanti, con un trend mirato all'abbassamento delle cilindrata ed all'uso della turbo-sovralimentazione.

La diminuzione della cilindrata porta due contributi benefici in termini di riduzione delle emissioni: la minore massa del motore che va ad influenzare positivamente il peso della vettura e i volumi spaziali da riempire più piccoli, con conseguente diminuzione di combustibile utilizzato durante il singolo ciclo di funzionamento.

La produzione di tali motori ad alto rendimento, comporta uno sforzo notevole da parte dei progettisti, i quali devono far sì che un singolo componente abbia molteplici proprietà meccaniche come la resistenza all'usura, alle temperature elevate ed agli alti carichi di pressione superficiale in particolar modo nel caso di sovralimentazione.

Per unire tutte queste proprietà l'uso delle leghe leggere è sempre più preponderante, grazie soprattutto alla loro bassa densità rispetto a materiali come l'acciaio, che si traduce in minori forze d'inerzia in gioco e minore massa totale complessiva.

In alcuni componenti ed in determinate condizioni d'uso, l'utilizzo di tali materiali può risultare problematica; un esempio ne sono i pistoni in lega di alluminio dove le elevate velocità periferiche e l'alta temperatura a cui sono sottoposti possono portare al grippaggio.



Figura 174: Pistone in lega di alluminio per applicazioni motociclistiche con segni di grippaggio sul lato scarico

Per migliorare l'utilizzo di tali leghe a base alluminio i metodi tradizionali come l'invecchiamento risultano poco efficienti, pertanto si sta spostando sempre più l'attenzione verso i rivestimenti sottili, che si prestano perfettamente a soddisfare le caratteristiche richieste nei motori volumetrici attuali; in particolar modo il nitruro di alluminio, vista la sua elevata conducibilità termica, proprietà difficile da trovare in altri materiali ceramici, è un ottimo candidato per tali migliorie.

In particolare l'uso di un rivestimento sottile mira a diminuire l'attrito e l'usura fra i componenti in moto relativo, diminuendo le temperature di esercizio ed allungando la vita utile dei componenti.

Altre applicazioni sono come rivestimento anticorrosione. Le proprietà di stabilità chimica e isolamento elettrico fanno sì che i rivestimenti in AlN determinano una sensibile riduzione del fenomeno di corrosione superficiale.

In particolare sono stati fatti studi sul comportamento alla corrosione dei rivestimenti in nitruro di alluminio su leghe di alluminio [29]. Le prove di corrosione, condotte in nebbia salina e con celle elettrolitiche, hanno accertato l'effetto di protezione dei film di AlN.

Anche le prove elettrochimiche hanno confermato un generale comportamento di protezione alla corrosione di film in nitruro di alluminio.

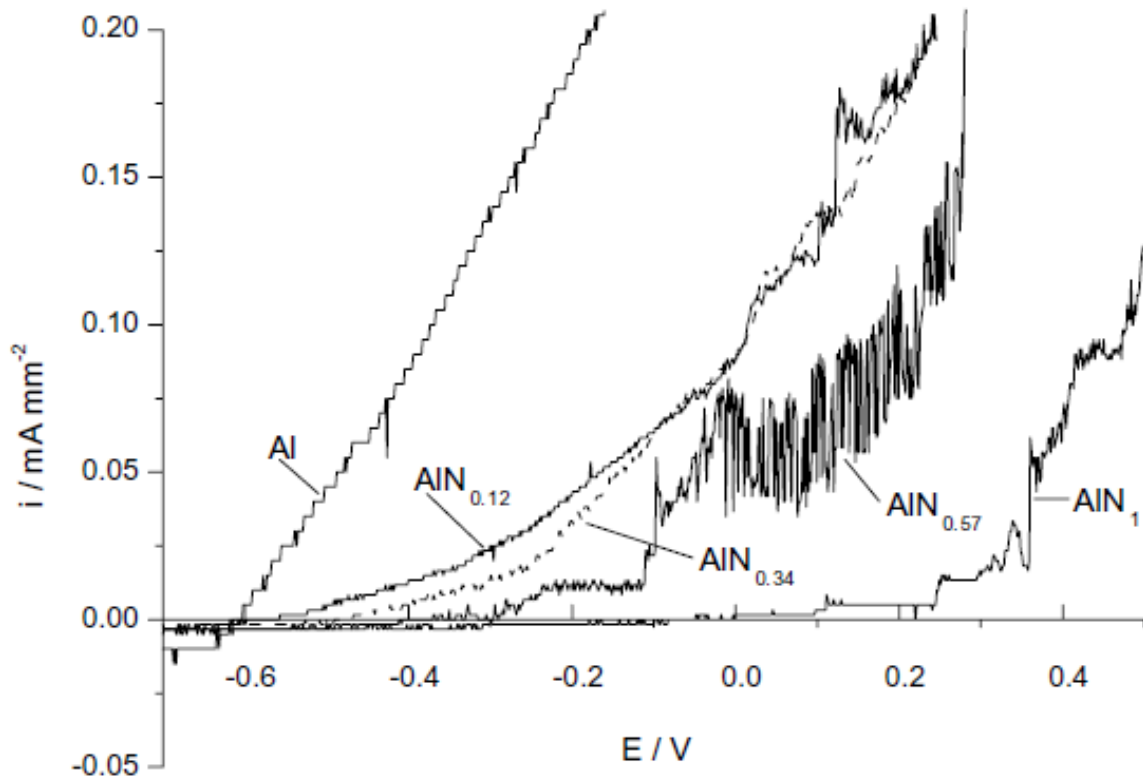


Figura 175: Curve di polarizzazione su provini di lega di alluminio AA2024-T3 per differenti rivestimenti AlN_x (condizioni stechiometriche per $x=1$ e sub-stechiometriche $x<1$) [29]

Inoltre vi sono una enorme quantità di situazioni dove si ha una combinazione di fenomeni fisici e meccanici che fanno sì che componente si trova esposto contemporaneamente a sollecitazioni meccaniche, termiche, usura e fenomeni di corrosione.

Ad esempio nei componenti idraulici e pneumatici, dove si ha generalmente la combinazione di erosione e corrosione. Solitamente questi componenti vengono dotati di rivestimenti, al fine allungare la loro vita utile.

In questi casi si hanno solitamente fenomeni corrosivi caratterizzati dall'interazione fra azione meccanica e azione chimica, nei quali il deterioramento risulta accelerato dal movimento relativo fra l'ambiente corrosivo e la superficie del materiale metallico.

Possono avvenire fenomeni di turbolenza, cavitazione, impatto di liquidi e abrasione, che possono rimuovere o danneggiare il film passivante rendendo esposto il materiale all'ambiente aggressivo. Pertanto un rivestimento duro, solitamente ceramico, risulta ideale per la protezione alle sollecitazioni meccaniche e all'erosione.

Tuttavia, se si verificano situazioni un cui si ha anche produzione locale di calore, un elevato surriscaldamento della superficie per film passivanti non perfettamente conduttivi termicamente, determina generalmente la rottura prematura del film, con conseguente danneggiamento del componente.



(a)



(b)

Figura 176: (a) erosione sul condotto del liquido di raffreddamento in un motore per motoveicoli, (b) erosione in una girante della pompa di raffreddamento di un motore motociclistico

6.2 Rivestimenti in AlN su lega ASTM 5083

6.2.1 Introduzione

Nel presente capitolo viene descritta l'attività di ricerca condotta sulla realizzazione e caratterizzazione di rivestimenti in nitruro di alluminio su leghe di alluminio.

Le finalità principali di tale studio sono:

- 1) Effettuare una analisi sui parametri di processo per la produzione di film sottili in AlN;
- 2) Studiare le proprietà meccaniche di durezza e modulo elastico dei film in AlN e l'influenza che i parametri di processo, in particolare il bias, hanno su tali proprietà;
- 3) Studiare le proprietà di adesione del rivestimento sul substrato selezionato e l'influenza che i parametri di processo, in particolare il bias, hanno su tale proprietà;
- 4) Studiare le proprietà della microstruttura e le condizioni di stress residuo intrinseco in funzione dei differenti parametri di processo adottati per la deposizione.
- 5) Effettuare uno studio preliminare sull'effetto dello sputter cleaning sul danneggiamento superficiale dei substrati pre-deposizione.

Cronologicamente, si è cominciato attraverso uno studio preliminare dei parametri di processo in deposizione per l'ottenimento di un film sottile in AlN.

In questa fase, basandosi sulle curve di saturazione elaborate in precedenza, si sono effettuate deposizioni reattive su substrati di silicio.

Tali provini sono stati esaminati a microscopi elettronici SEM, FIB e TEM per valutare spessori, stato della struttura cristallina e concentrazioni delle specie chimiche.

Lo scopo di tali analisi preliminari è stato quello di determinare le condizioni funzionali di processo (come potenze in DC, pressioni di esercizio, Bias, etc.) capaci di produrre film di AlN che abbiano microstrutture cristalline.

Inoltre, valutando gli spessori dei film ottenuti e le condizioni del target durante le deposizioni, si ha avuto modo di investigare sulle velocità di accrescimento del film e le eventuali presenze di micro-archi al catodo durante la produzione. Ovvero uno studio qualitativo sulla compattezza e qualità dei film ottenuti.

Queste analisi preliminari sono di fondamentale importanza nei processi produttivi di film sottili mediante PVD, soprattutto se vengono realizzati per la prima volta nello specifico impianto.

Solitamente tali analisi vengono condotte ogni volta che si inizia per la prima volta deposizioni nuove sull'impianto.

Una volta determinate le condizioni capaci di realizzare film di AlN in ambiente reattivo, si è effettuato uno studio dell'influenza dello sputter cleaning sul danneggiamento superficiale indotto da tale tecnica di pulizia.

Lo scopo di tale studio è quello di verificare eventuali danneggiamenti indotti dall'etching e individuare le condizioni ottimali (in termini di potenza utilizzata e tempi) da adottare per le procedure di sputter cleaning sui substrati di alluminio.

Successivamente si è effettuata la campagna di produzione dei campioni e relativa caratterizzazione.

In particolare si è voluto verificare l'influenza del bias in deposizione sulle proprietà meccaniche, microstrutturali e morfologiche dei film prodotti.

Uno dei vari motivi che ci ha spinti a condurre tale ricerca e focalizzarci in particolare modo sull'influenza del bias, è una relativa mancanza di informazioni sull'ottimizzazione dei parametri di deposizione del nitrato di alluminio su leghe di alluminio.

Inoltre, le leghe di alluminio hanno comunemente una temperatura massima di esercizio molto bassa (180 – 200 °C), tale da escludere tutte le tecniche di deposizione CVD e PVD ad alte temperature. Pertanto su tali leghe, non è possibile realizzare una deposizione con elevato livello energetico mediante aumento temperatura, ma se si vuole avere un film molto compatto e duro, realizzato con elevata energia del plasma, bisogna operare sull'incremento del bias negativo al substrato.

Pertanto studiare l'effetto di tale condizione in deposizione sulle proprietà del film diviene un punto di fondamentale importanza nell'ottimizzazione dei parametri processo e delle proprietà funzionali del film.

Un altro obiettivo dello studio è stato quello di cercare la correlazione tra le condizioni del bias e i valori dello stress residuo.

Proprietà meccaniche, come ad esempio la durezza o l'adesione, sono effettivamente molto correlate alla tipologia della microstruttura, livello di compattezza del film e stress residuo.

Studiare le correlazioni tra condizioni del bias, microstruttura, stress residuo, durezza e adesione è effettivamente molto interessante per la comprensione dei meccanismi che sono alla base dei processi di crescita del film.

Per maggiore chiarezza, in Figura 177 viene mostrato uno schema delle correlazioni tra i parametri di processo e le proprietà intrinseche ed estrinseche analizzate nel presente studio.

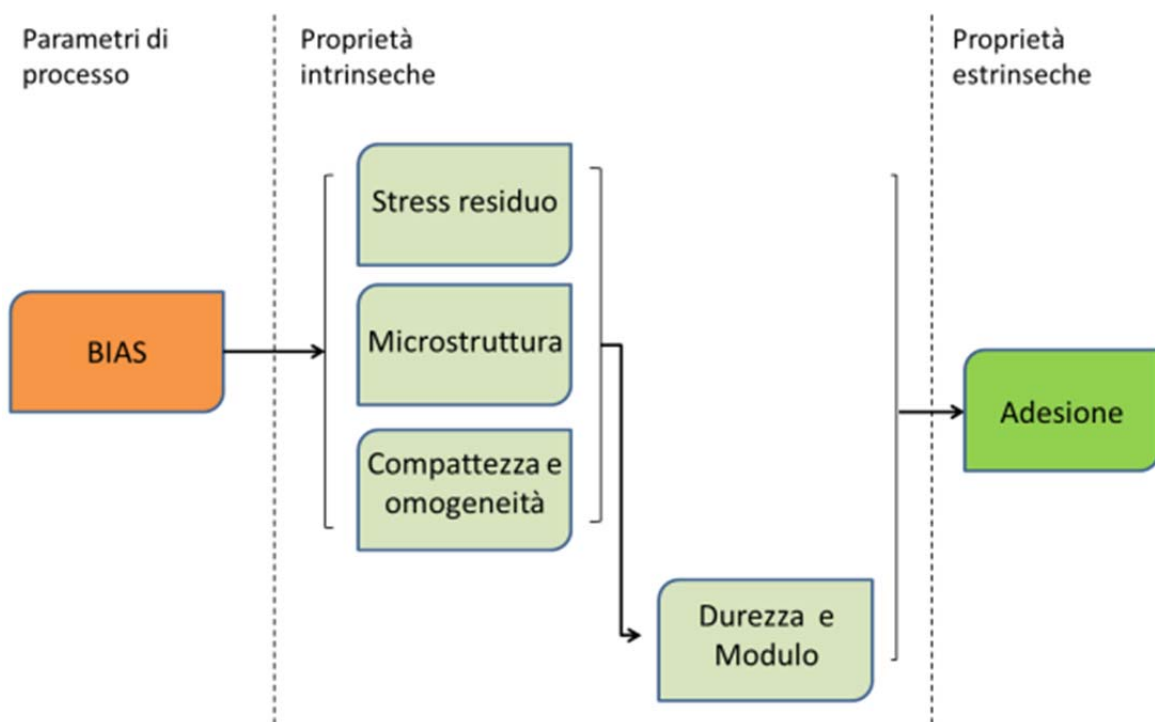


Figura 177: Schema delle correlazioni tra parametri di processo e proprietà investigate AlN su leghe di Al

Nel presente studio verrà studiato come, tra i vari parametri di processo, il bias abbia una influenza diretta sulle proprietà intrinseche del film prodotto come la microstruttura, la compattezza e omogeneità del film e lo stress residuo.

Tali proprietà intrinseche hanno inoltre una dipendenza anche sulla altre proprietà intrinseche, come la durezza e il modulo elastico e in ultima analisi sulla proprietà estrinseca dell'adesione, una volta aggiunto anche il contributo del substrato. L'adesione,

difatti, non è una caratteristica propria del solo rivestimento, ma piuttosto è una proprietà del sistema rivestimenti-interfaccia-substrato.

Lo studio di tali correlazioni e l'analisi delle proprietà intrinseche ed estrinseche dei sistemi rivestimenti/substrato rappresentano il primo passo di una ricerca scientifica che può portare al successivo sviluppo di una ricerca applicata, volta all'utilizzo di tali rivestimenti in applicazioni finali.

6.2.2 Realizzazione dei film mediante Reactive MS-PVD e studio dello sputter cleaning preliminare

I rivestimenti di AlN sono stati realizzati su provini in lega di alluminio ASTM 5083. I campioni sono stati realizzati da sezioni di una barra rettangolare 25x25 mm, lo spessore dei campioni è di circa 8 mm.

Le superfici dei campioni di alluminio successivamente rivestiti sono stati preventivamente preparati mediante lucidatura attraverso lappatrice con sospensioni diamantate fino a 1 μm .

Al fine di valutare i corretti parametri per le condizioni di sputter cleaning ottimali da effettuare sui campioni all'interno della camera di deposizione è stata effettuata una campagna sperimentale simulando differenti condizioni di sputter cleaning.

Si sono definite come variabili caratterizzanti del processo di sputter cleaning:

- La potenza in RF erogata al substrato
- il tempo di durata dell'etching.

Sulla base di queste due variabili e considerando i range di potenza e tempi di esposizioni massimi, tali da non indurre temperature al substrato superiori a 150° C (limite scelto al fine da non compromettere le proprietà meccaniche del substrato in alluminio), è stata fatta una programmazione fattoriale della campagna di test, con utilizzo del software DOE. In ogni RUN ogni campione è stato sottoposto a una potenza e tempo di etching differente.

Numero Run	Potenza [Watt]				
	100	173	350	529	600
3			11		
11		2		1	
31	5		6,8,9,12		7
51		4		3	
60			10		

Tabella 16: Parametri di Potenza RF e Tempo nei differenti RUN

In ogni campione è stata fatta la misura della rugosità prima e dopo dell'esposizione al processo di etching.

Misurando la variazione dei parametri di rugosità si può avere una indicazione sul danneggiamento superficiale indotto durante la procedura di pulizia in camera di deposizione.

Di seguito vengono mostrate due immagini, realizzate mediante profilometro 3D, della stessa superficie prima e dopo l'esposizione al bombardamento



Figura 178: Run3 prima dell'etching



Figura 179: Run3 dopo l'etching

Considerando la variazione indotta sul solo parametro di rugosità Ra, osserviamo che le sole condizioni di potenza e tempi di esposizione capaci di indurre una significativa variazione sono quelle prossime al raggiungimento delle massime temperature al substrato. Ovvero per la massima potenza applicata (600 W) e massimo tempo di esposizione (60 min.).

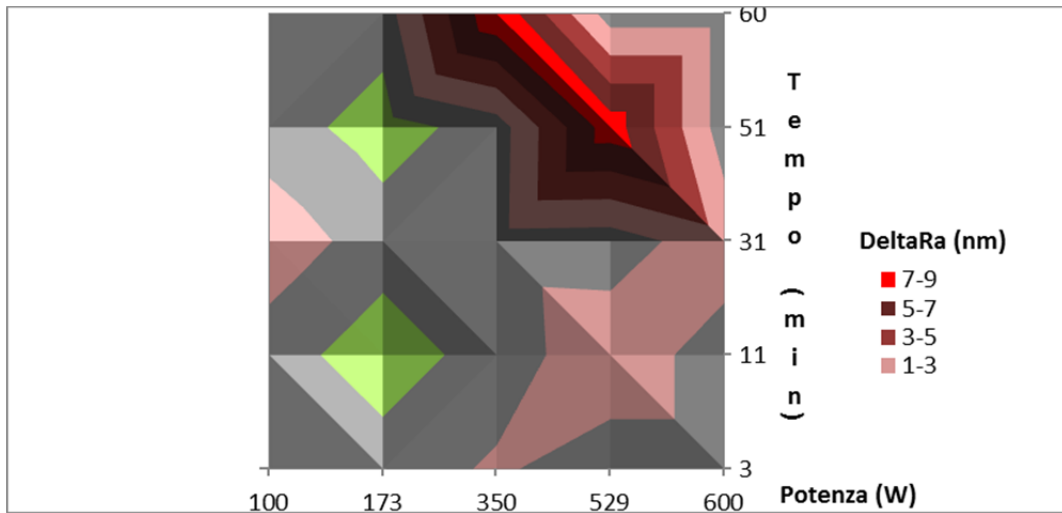


Fig. 180: Variazioni di Ra indotte dal processo di etching per tempi esposizione e potenza

Se consideriamo ora l'energia associata al processo di etching, possiamo dedurre la relazione tra variazione di rugosità e energia complessiva

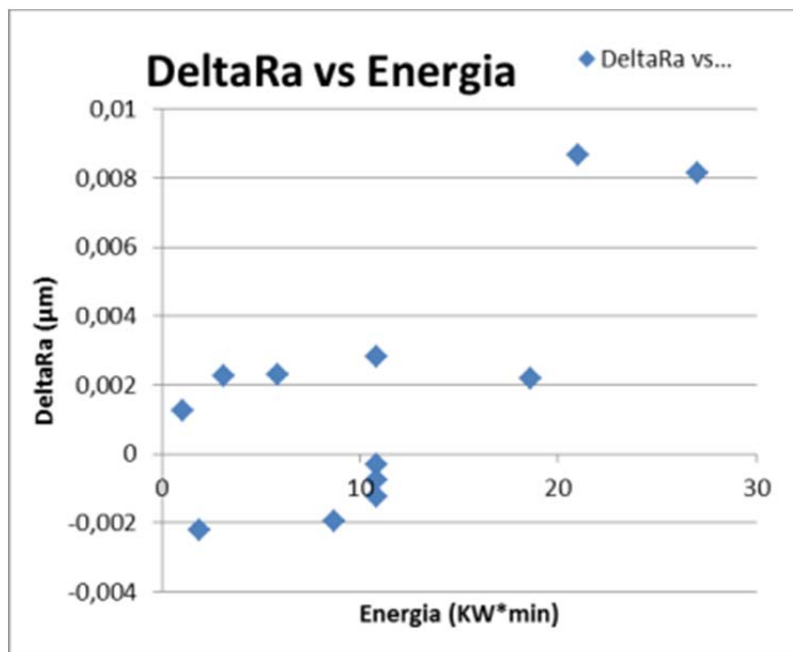


Fig. 181: Variazioni di Ra indotte dal processo di etching in funzione dell'energia

Da queste analisi dei dati si può dedurre che condizioni di etching sperimentate sui substrati di alluminio non producono significative variazioni delle caratteristiche morfologiche superficiali.

Pertanto è possibile effettuare operazioni di sputter cleaning, fino alla soglia di massima temperatura suggerita (150 °C), senza produrre significativi danneggiamenti superficiali del substrato.

Sulla base di tali considerazioni per la produzione dei campioni di AlN si è scelto di effettuare un processo di sputter cleaning con potenze di 350 W e durata complessiva di 30 min.

La realizzazione dei rivestimenti di AlN è stata effettuata mediante l'impianto MS-PVD realizzati all'interno del laboratorio del DIMI.

Sono stati realizzati quattro differenti tipologie di rivestimento, secondo quattro differenti livelli di bias negativo al substrato:

- Self bias (20÷40V)
- 60V
- 100V
- 150V)

I rivestimenti sono stati realizzati con potenze di 180 W in DC al catodo, concentrazioni dei gas di Ar di 25% e N2 di 75%, pressioni in camera di deposizione di 6.3E-3 mbar. Il tempo di durata deposizioni è stato per ogni campione di 90 min.

Lo spessore misurato dei film prodotti è compreso tra 300 nm e 400 nm.

Nella tabella sottostante vengono riassunti i principali parametri di processo per la produzione dei quattro campioni in questione.

Codici Identificazione		Parametri di processo				
ID SAMPLE	ID RUN	N2 %	Ar %	Dep. Pressure [mBar]	DC Power [W]	Bias Voltage [V]
1729	42	75	25	6,30E-03	180	Self Bias
1732	45	75	25	6,30E-03	180	60
1733	46	75	25	6,30E-03	180	100
1740	47	75	25	6,30E-03	180	150

Tabella 17: Parametri di processo utilizzati per i rivestimenti di AlN su Al

6.2.3 Caratterizzazione microstrutturale, morfologica e compositiva

Per l'analisi della microstruttura e composizione dei film prodotti si sono adoperati:

- Un microscopio elettronico SEM FEI XL30, per le acquisizioni delle immagini ad alta risoluzione della superficie del campione e le analisi EDS;
- Un microscopio elettronico a doppio fascio FIB FEI Helios NanoLab 600, per l'acquisizione di immagini ad alta risoluzione e la preparazione delle lamelle TEM;
- Un microscopio TEM FEI CL120 per le immagini ad alta risoluzione delle lamelle TEM e le analisi Selected Area Diffraction (SAD) per l'individuazione delle strutture cristalline;
- Un diffrattometro a raggi x Brucker Discover B8 XRD per l'analisi delle strutture cristalline.

Dalle analisi effettuate mediante estrazione di lamelle TEM e osservazione ad alti ingrandimenti si può notare che tutti e quattro i film prodotti hanno una struttura cristallina colonnare (Fig. 182, Fig. 183, Fig. 184 e Fig. 185).

Osservando le immagini SAD associate ai quattro campioni, si può notare che i punti vengono pian piano sostituiti da anelli all'aumentare del bias, ciò è sintomo che le strutture realizzate ad elevato bias sono composte da cristalli più piccoli rispetto a quelle realizzate a bias bassi o self bias.

Si può pertanto asserire che la presenza di bias induce la formazione di strutture nano cristalline.

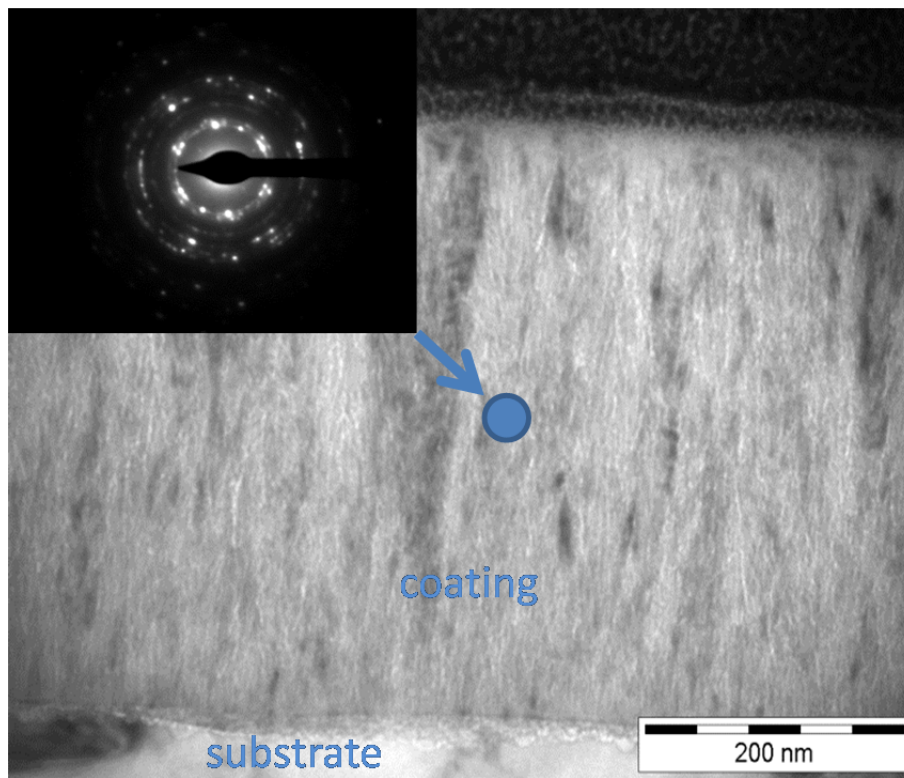


Fig. 182: Microstruttura ed analisi SAD – Sample 1729 (75% N2 e Self Bias)

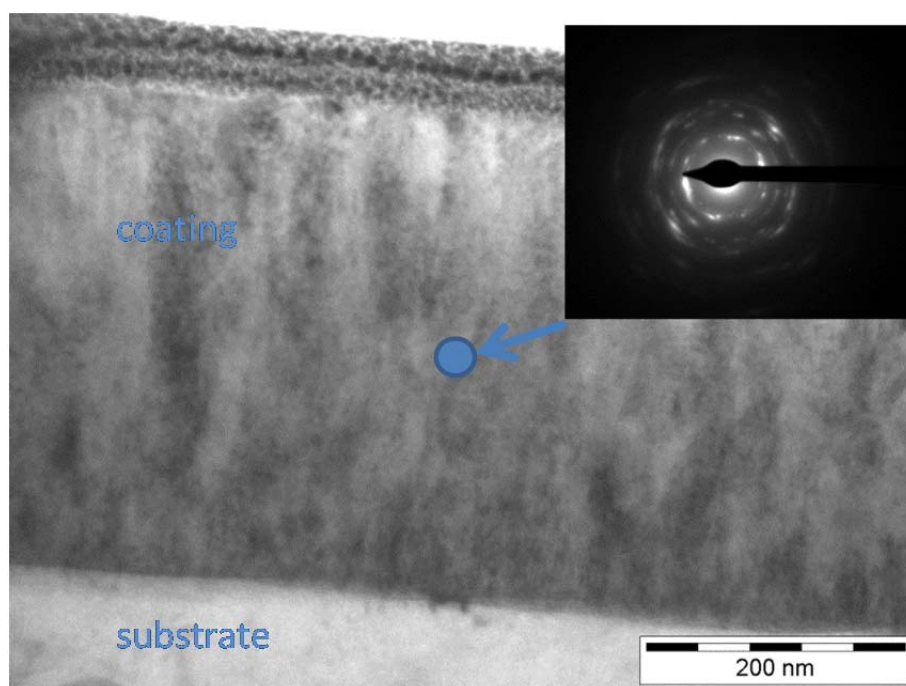


Fig. 183: Microstruttura ed analisi SAD – Sample 1732 (75% N2 e 60V Bias)

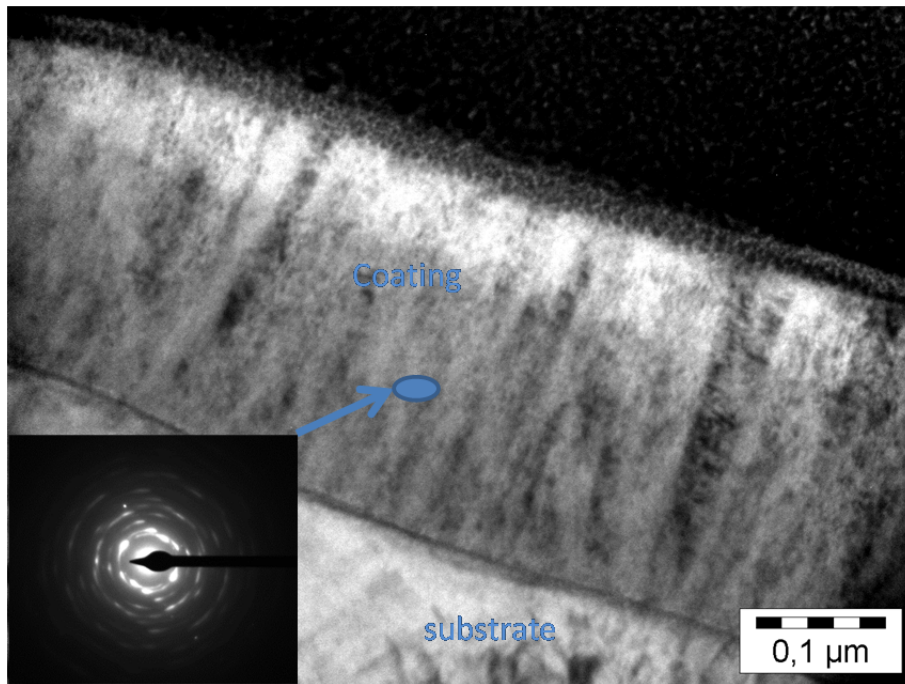


Fig. 184: Microstruttura ed analisi SAD – Sample 1733 (75% N2 e 100V Bias)

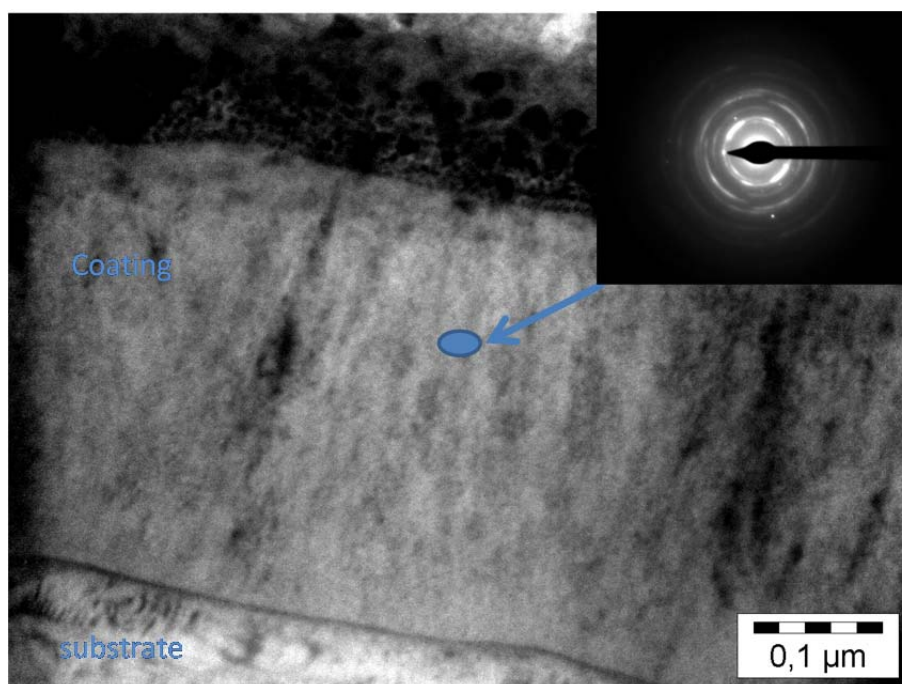


Fig. 185: Microstruttura ed analisi SAD – Sample 1740 (75% N2 e 150V Bias)

Per il solo campione 1729 (realizzato in condizioni di self bias), è stato condotto uno studio mediante microscopio elettronico TEM, acquisendo immagini SAD in differenti punti della lamella, partendo dal substrato fino a giungere nel cuore del rivestimento (Fig. 186).

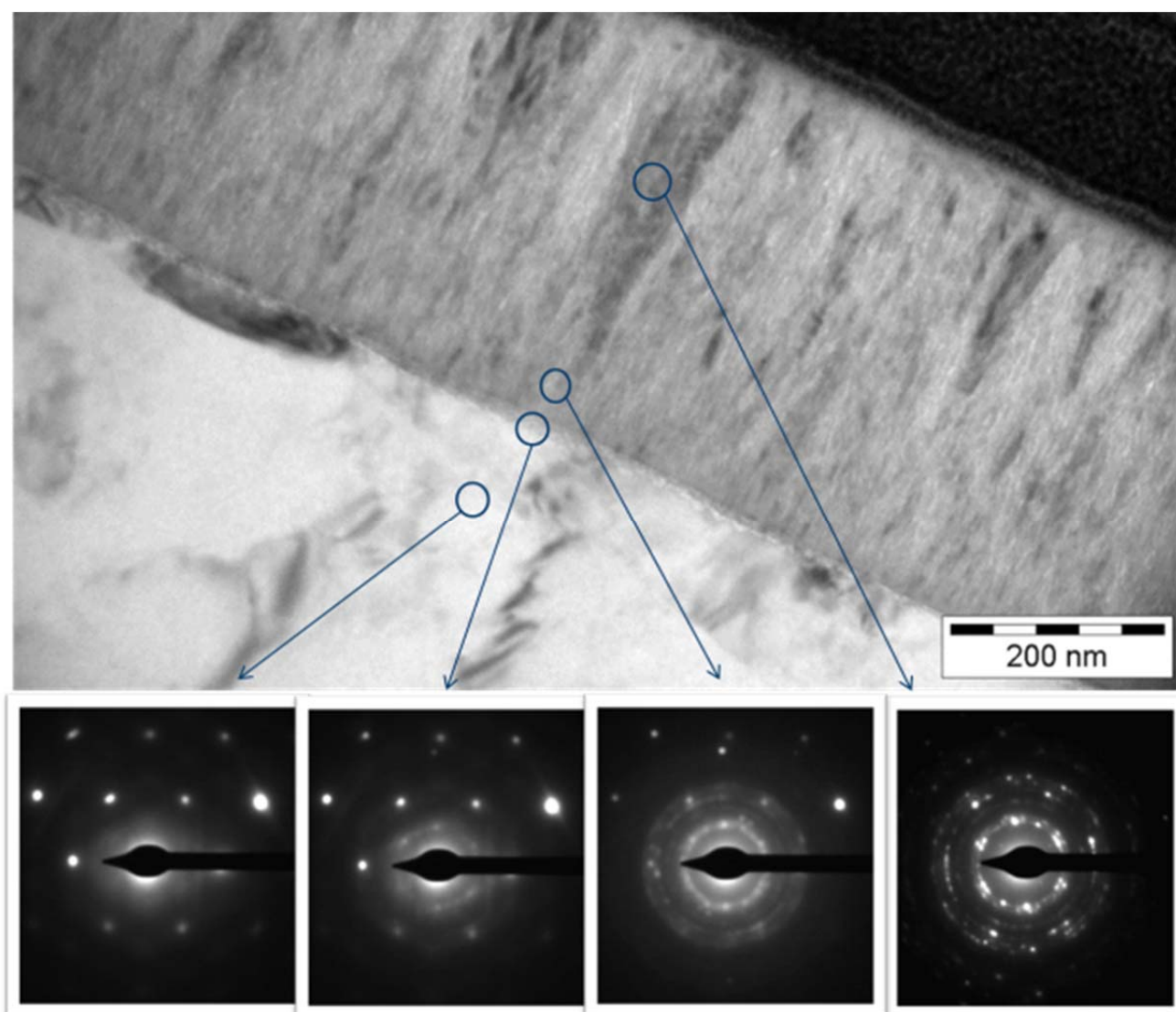


Fig. 186: analisi di linea SAD – Sample 1729 (75% N2 e Self Bias)

Da questa analisi si può notare come le strutture cristalline all'interfaccia abbiano una dimensione molto minore a quelle che si trovano nel cuore del rivestimento.

Tali risultati sono perfettamente in linea con le condizioni di crescita colonnare dei rivestimenti prodotti mediante tecniche PVD descritti in letteratura.

Analizzando ora le immagini realizzate sulla superficie mediante microscopio elettronico SEM, possiamo ottenere importanti informazioni sulla morfologia superficiale dei quattro campioni e sul livello di danneggiamento superficiale.

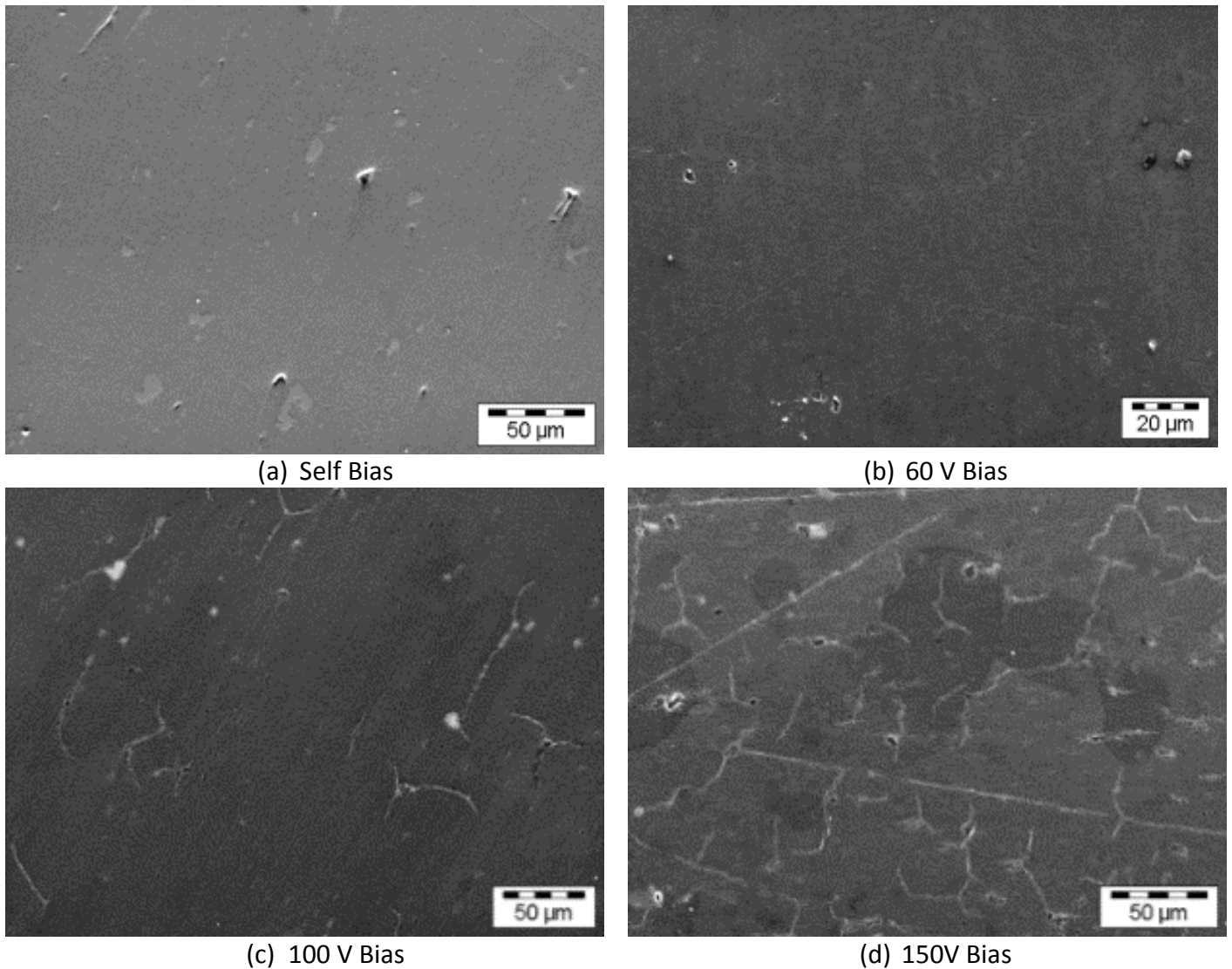


Fig. 187: Analisi delle superfici per i campioni realizzati a quattro livelli di bias

Analizzando le superfici dei quattro rivestimenti si nota la presenza di crack superficiali nei campioni prodotti con bias a 100V e 150V.

La presenza di questo danneggiamento superficiale è presumibilmente da imputare alla presenza di stress residui indotti ad elevati bias. Al fine di ottenere un film non danneggiato in partenza si può assumere 100V come limite massimo.

6.2.4 Studio delle proprietà meccaniche di durezza e modulo elastico

Al fine di valutare le caratteristiche meccaniche di durezza e modulo elastico sono stati sottoposti i rivestimenti di AlN a tecniche di nanoindentazione. Mediante tale tecnica è stato possibile estrapolare i valori di durezza e modulo elastico medi (valutati tra i 45nm e 55nm) e in funzione dell'affondamento dell'indentatore.

Di seguito vengono riportati i grafici riassuntivi dei valori medi di durezza e modulo elastico in funzione dell'affondamento dell'indentatore.

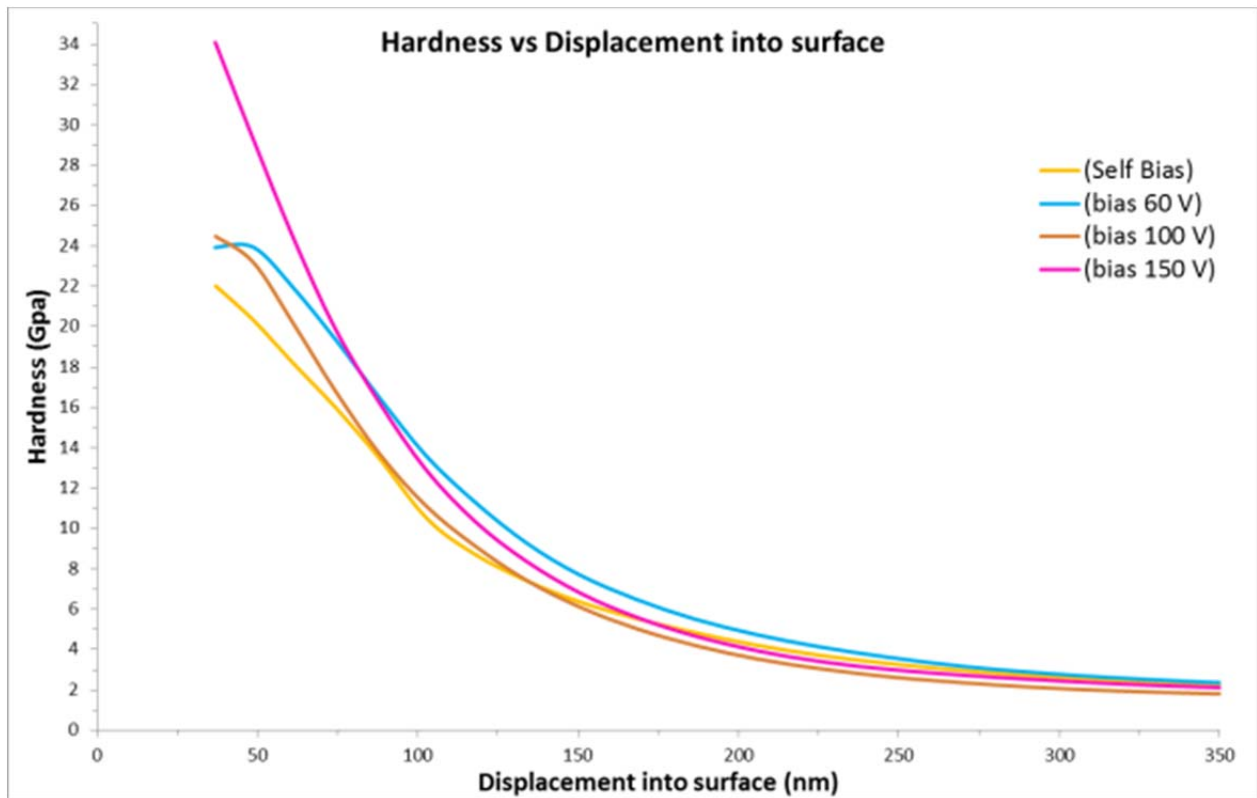


Fig. 188: Andamento dei valori di durezza in funzione dell'affondamento per i quattro livelli di bias

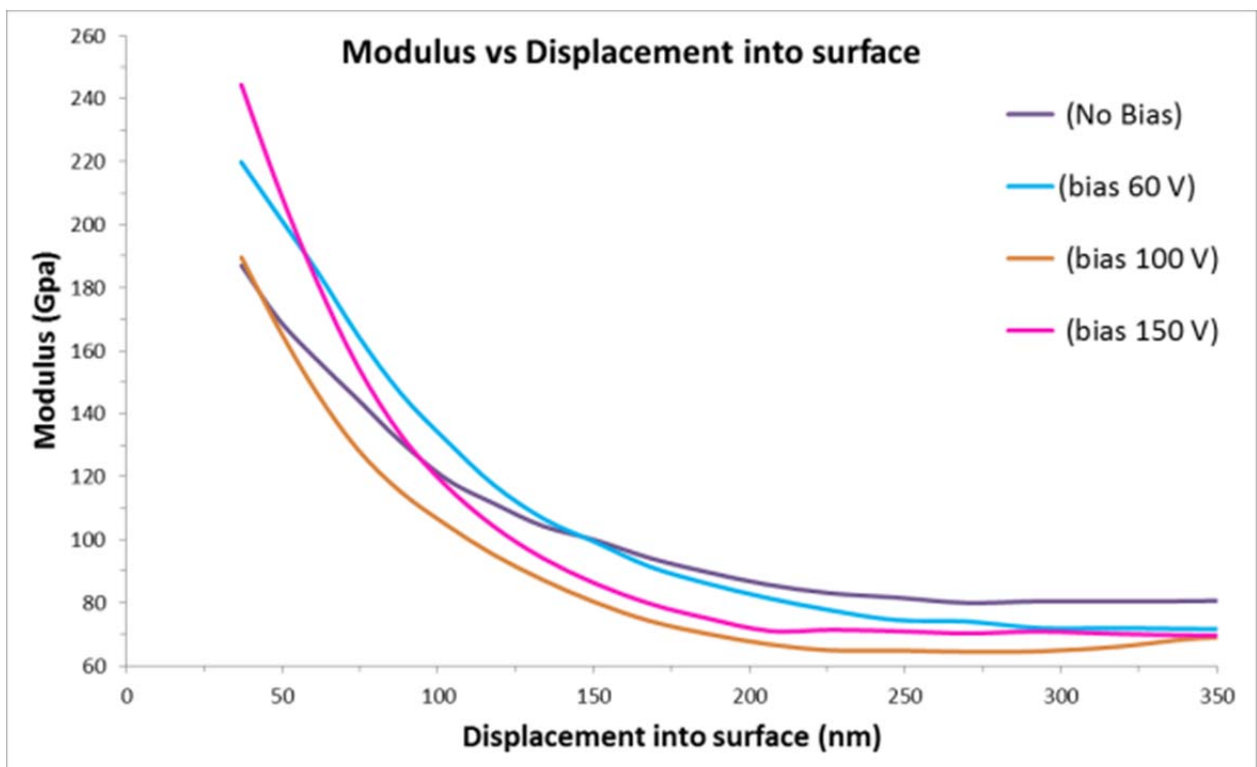


Fig. 189: Andamento dei valori di Modulo elastico in funzione dell'affondamento per i quattro livelli di bias

Dall'analisi delle figure Fig. 188 e Fig. 189 si può notare un trend di incremento della durezza e modulo all'aumentare del bias durante la deposizione.

Questo andamento è più evidente se si osservano i valori medi di durezza e modulo calcolati tra i 45 nm e 55 nm di affondamento.

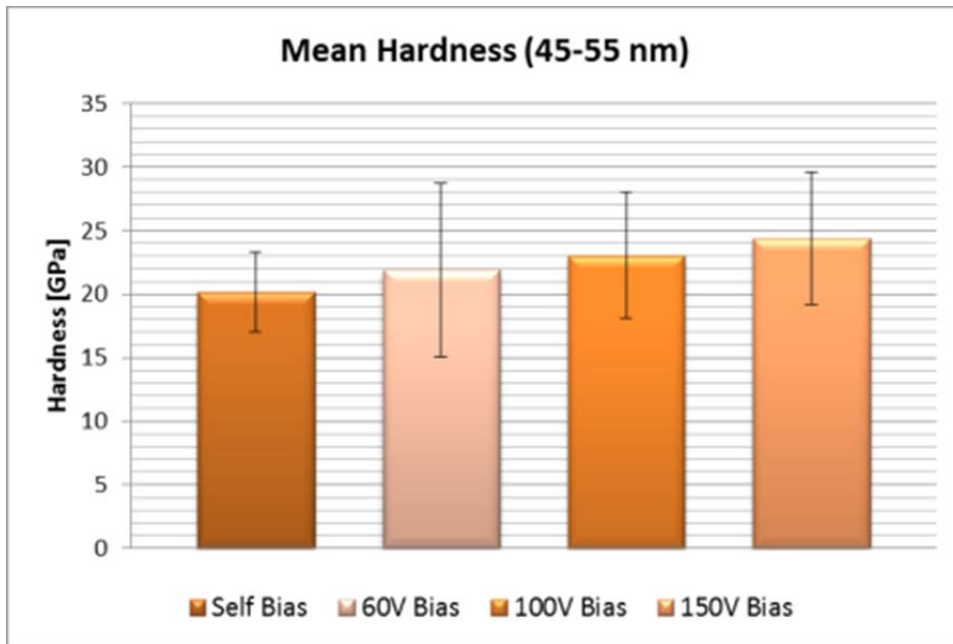


Fig. 190: Valori medi Durezze per i campioni Self Bias, 60V Bias, 100V Bias, 150V Bias

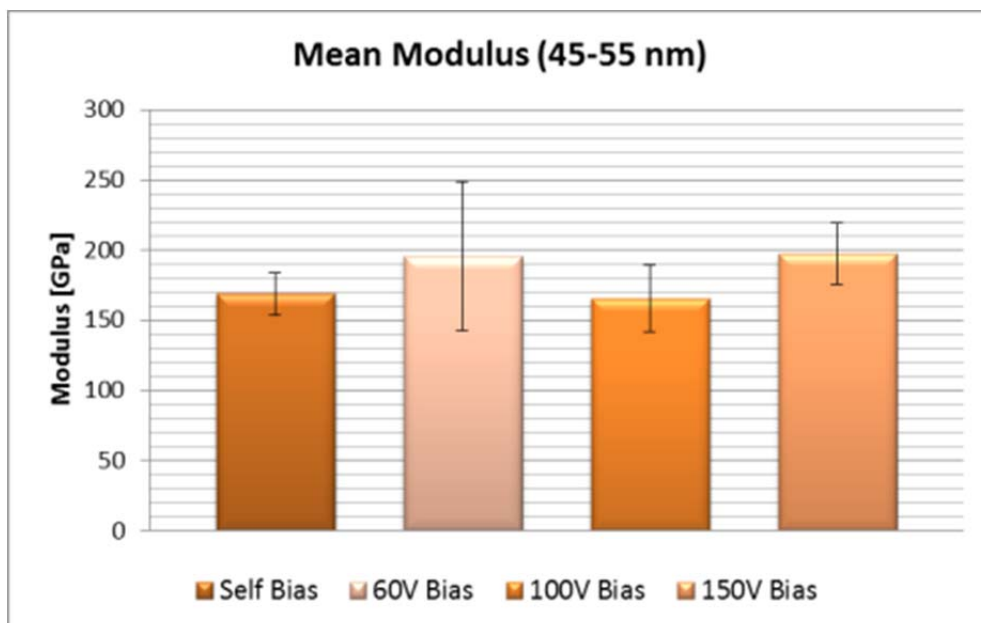


Fig. 191: Valori medi Modulo per i campioni Self Bias, 60V Bias, 100V Bias, 150V Bias

6.2.5 Studio del “residual stress”

Lo studio degli stress residui è un'analisi di fondamentale importanza in tutti i film sottili nanostrutturati, sia quelli sviluppati come monolayer che quelli multilayer [31]...[35]. Il livello di stress residuo con cui si presenta un film sottile è infatti capace di alterare gran parte delle sue caratteristiche meccaniche e funzionali. Controllare e valutare il livello di stress residuo è pertanto molto importante in gran parte delle applicazioni hi-tech, basti pensare alle applicazioni dei film sottili nel campo dei dispositivi micro elettro-meccanici (MEMS)[36] o in quello dell'optoelettronica [37]. Inoltre si è osservato che livelli differenti di stress residuo alterano profondamente le proprietà del film di resistenza all'usura [38] o alla corrosione [39].

Ogni film sottile prodotto, sia con tecniche CVD che PVD, presenta un livello di stress intrinseco dovuto principalmente alla tipologia di processo produttivi (parametri di processo) e alla combinazione delle proprietà fisiche tra rivestimento e substrato.

Semplificando, si possono raggruppare le componenti che concorrono alla formazione dello stress residuo in tre categorie: quelle di natura termica, dovute essenzialmente alla differenza del coefficiente di dilatazione termica tra rivestimento e substrato; quelle di natura meccanica, dovute all'azione di “peening” degli atomi che bombardano il rivestimento in crescita (che generano difatti una operazione compattamento meccanico sul film) e quelle legate ai fattori di crescita e nucleazione del film (orientamento delle strutture cristalline, nucleazioni colonnari, etc.).

In particolare, nel presente studio ci si è soffermati nella comprensione dei contributi dovuti ai fattori termici e a quelli legati all'azione meccanica del bombardamento ionico che induce l'effetto peening.

Al fine di discriminare l'effetto termico, sono stati realizzati i rivestimenti sia su substrati di alluminio che su substrati di silicio. I calcoli teorici, basati sulle differenze dei coefficienti di espansione termica, hanno avuto riscontro dall'analisi comparativa sperimentale.

Essendo differente la variazione dei coefficienti di dilatazione termica tra l'abbinamento silicio - rivestimento in AlN e lega di alluminio - rivestimento in AlN, si può osservare il contributo dovuto dal solo effetto termico dalla differenza del livello di stress misurato tra le due coppie di provini.

L'influenza dell'effetto peening può essere osservata dalla variazione del livello di stress al variare del bias. Il bias posto al substrato infatti altera direttamente sia la quantità che l'energia del bombardamento ionico.

Per quanto riguarda i fattori di crescita e nucleazione, si può trascurare le variazioni sui provini di tale contributo osservando che, nelle immagini TEM dei rivestimenti prodotti (Fig. 182, Fig. 183, Fig. 184 e Fig. 185), tutti i campioni mostrano microstrutture colonnari simili (ad eccezione della grandezza dei cristalli) e che pertanto le maggiori differenze di stress residui sono indotti dai fattori termici e meccanici precedentemente descritti.

Sperimentalmente, le prove per l'analisi degli stress residui sono state condotte con due differenti tecniche.

La prima, una delle tecniche convenzionalmente utilizzata, prevede la misura dello stress residuo attraverso l'acquisizione della curvatura indotta su un wafer di silicio di dimensioni note [40]...[42]. Il metodo è basato sul concetto che lo stress residuo intrinseco al rivestimento genera una deformazione elastica sul substrato. Dalla misura della curvatura del substrato di silicio, confrontata con una misura preliminare effettuata sullo stesso substrato prima della deposizione, e dall'utilizzo delle equazioni di Stoney (Equazione 32) si può ricavare lo stress intrinseco al substrato [43],[44].

$$\sigma_f = -\frac{1}{6} \frac{E_s}{(1 - \nu_s)} \frac{t_s^2}{t_f} \frac{1}{R}$$

(Equazione 32)

Dove,

σ_f = Residual stress [GPa]

E_s = Modulo di elasticità del substrato [GPa]

t_s = Spessore del substrati [mm]

ν_s = Coefficiente di Poisson del substrato

t_f = Spessore del film [mm]

R = Raggio di curvatura [mm]

Le misure sono state effettuate mediante un profilometro ottico 3D (Leica DCM-3D), mentre per il substrato si è adoperato un wafer di silicio delle dimensioni di 20x7 mm e spessore di 300 micron.

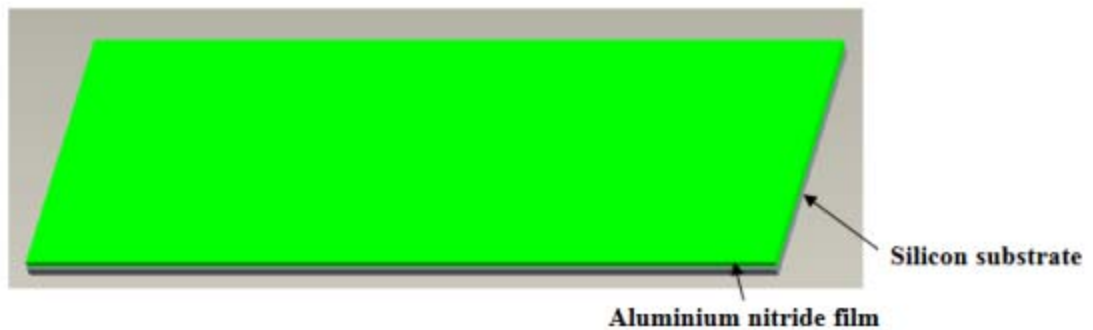


Figura 192: Schema del provini di silicio per la misura dello stress residuo

Le prove hanno seguito lo standard descritto nella norma CEN/TS 1071-11 [40].

In viene mostrata la ricostruzione 3D dell'acquisizione effettuata mediante profilometro.

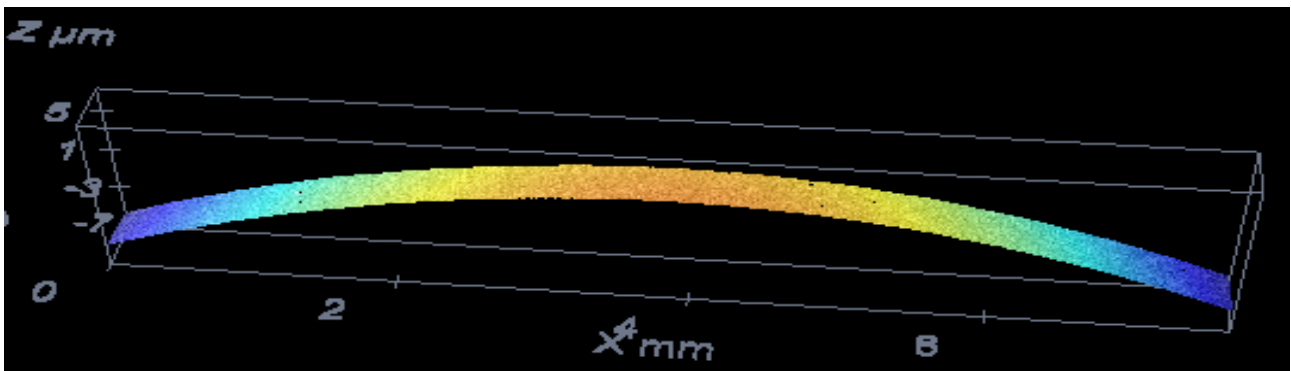


Figura 193: Rappresentazione 3D della superficie di un provino in Si dopo la deposizione

Tutti i provini analizzati mostrano una forma geometrica simile a quella descritta in Figura 193, le uniche differenze riscontrate sono sul raggio di curvatura. Su tali immagini si può osservare curvature concave sulla superficie del rivestimento, sintomo che tutti i provini hanno stress residui di compressione.

La seconda prova consiste, invece, nell'effettuare un pillar circolare di dimensioni micrometriche mediante microscopio a fasci ionico (FIB). La realizzazione del pillar avviene attraverso una rimozione di materia con geometria anulare (diametro interno di 3 μm). Il pillar, prima di essere posto in condizioni di rilassamento dalla rimozione di materia circostante, viene patternato sulla superficie.

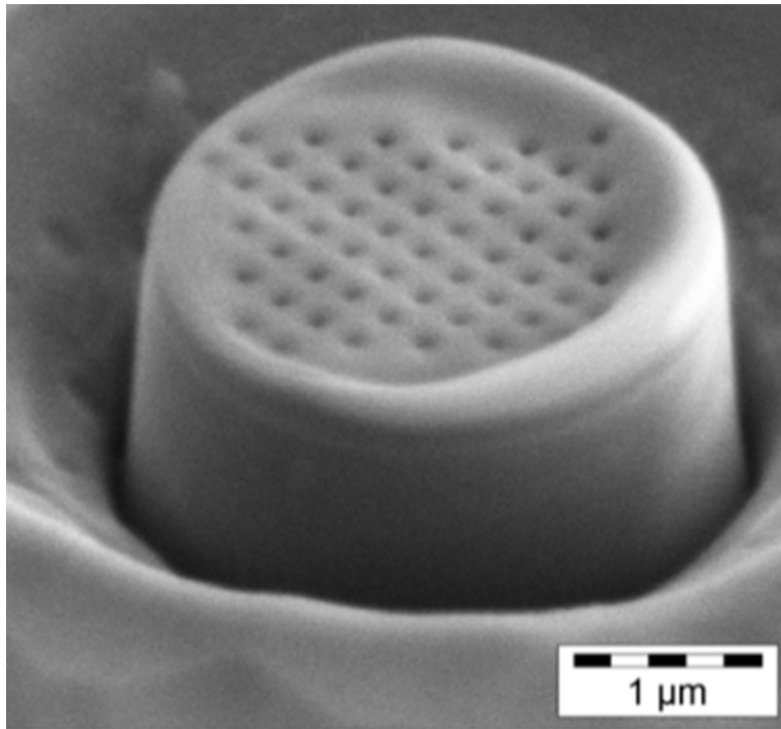


Figura 194: Realizzazione del pillar a FIB per la misura degli stress residui

Durante la rimozione di materia avviene il rilassamento degli stress residui all'interno del pillar e la sua superficie si espande o si contrae a seconda del livello di stress iniziale (si espande se era in compressione e si contrae se era in trazione).

Il livello di espansione o contrazione viene elaborato mediante una serie di acquisizioni di immagini ad alta risoluzione e successiva elaborazione delle immagini mediante software di Digital Image Correlation (DIC). Con questo metodo è possibile ottenere un valore dello stress residuo su micro-scala, mentre nel metodo precedente si era ottenuto un valore medio pesato su tutta l'estensione del provino.

Inoltre, è possibile anche ottenere un profilo dello stress residuo all'interno del rivestimento, osservando l'evoluzione del rilassamento del pillar mentre procede l'affondamento della rimozione di materia.

Tale metodo viene più approfonditamente descritto nelle pubblicazioni [45]...[47].

Le prove con le due tecniche descritte, sono state condotte sui provini di silicio e di alluminio per i rivestimenti realizzati a tre livelli di bias: Self bias, 100V bias, 150V bias.

I risultati delle prove sono riassunti nella tabella sottostante

	FLOATING BIAS	BIAS 100 V	BIAS 150 V
SUBSTRATO ALLUMINIO Metodo Pillar (FIB-DIC)	3.35 ± 0.36 GPa	5.2 ± 0.50 GPa	4.66 ± 0.24 GPa
SUBSTRATO SILICIO Metodo Pillar (FIB-DIC)	1.47 ± 0.07 GPa	3.34 ± 0.33 GPa	5.98 ± 0.30 GPa
SUBSTRATO SILICIO Metodo Curvatura Wafer	1.26 ± 0.1 GPa	3.7 ± 0.1 GPa	5.9 ± 0.1 GPa

Tabella 18: Risultati prove di stress residuo

Andando a effettuare i grafici che riportano i risultati ottenuti si possono osservare più chiaramente le tendenze al variare del bias e il confronto tra le tecniche.

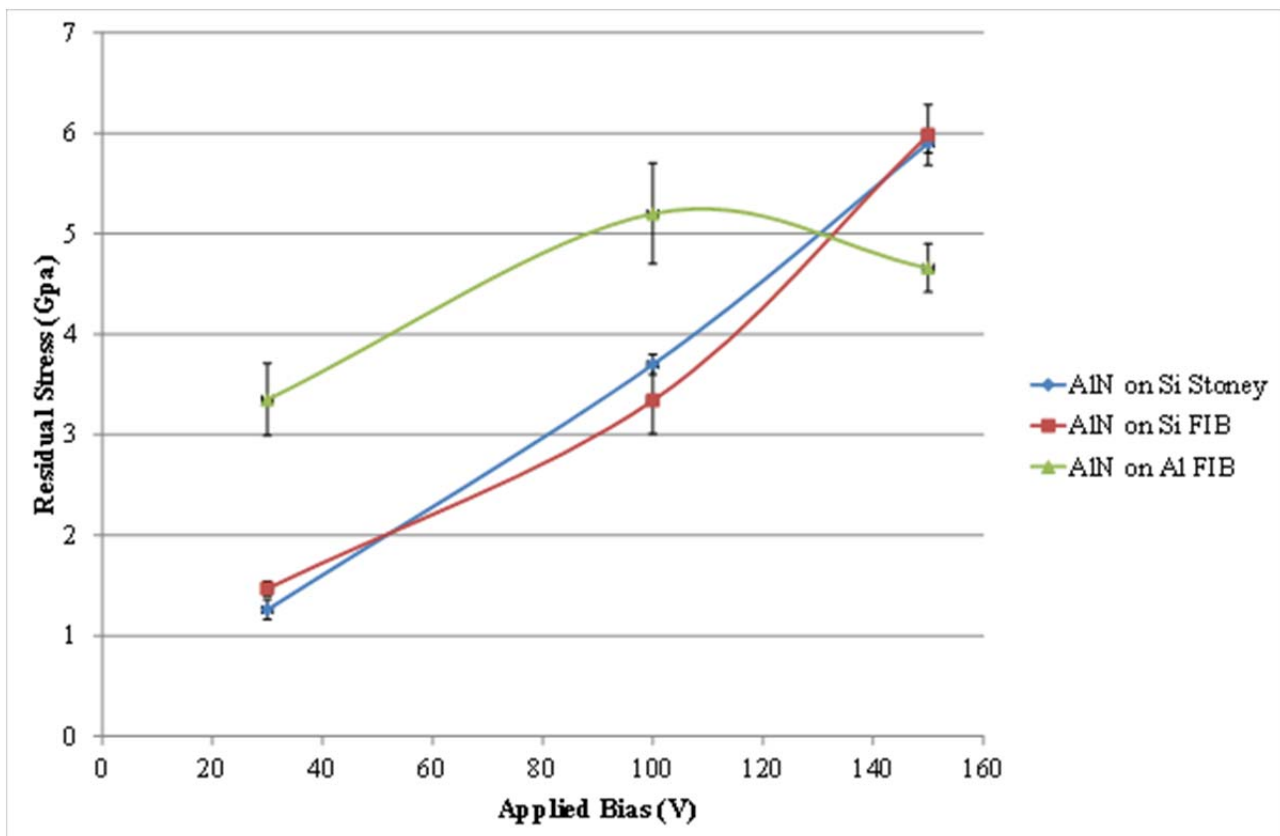


Figura 195: Andamento del valore degli stress residui e confronto tra le tecniche di misura

Osservando la Figura 195, una prima considerazione va fatta considerando le curve corrispondenti ai rivestimenti realizzati su silicio e caratterizzati con le due differenti tecniche (curve blu e rossa). In particolare si ha che le due curve sono pressoché

sovrapponibili, sinonimo che i valori di stress residuo misurati con le due tecniche hanno evidenziato lo stesso valore. Ciò implica che i valori di stress misurati su micro scala sono gli stessi di quelli misurati su macro scala e pesati sull'intera media del substrato. Da questo possiamo dedurre, tra l'altro, che i film prodotti non presentano disomogeneità microstrutturale o difetti di densità (come micro porosità).

Sempre da queste curve si può notare una chiara tendenza di aumento dello stress residuo all'aumentare del bias. L'incremento dello stress di compressione, ottenuto dall'aumento del bias, è effettivamente imputabile all'incremento dei fenomeni di peening che causano una maggiore compressione del film.

Confrontando ora le curve relative ai rivestimenti realizzati su silicio con quello realizzato su alluminio, si può notare una differenza sia sui valori medi, che sulla tendenza al crescere del bias.

Prima di tutto fa fatta la considerazione delle differenze tra i rispettivi coefficienti di espansione termica (CTE). Per il rivestimento di nitruro di alluminio si ha generalmente CTE pari a $4 \cdot 10^{-6} /C^\circ$, per il silicio CTE è pari $2.5 \cdot 10^{-6} /C^\circ$, mentre per la lega di alluminio utilizzata si ha un valore di CTE pari $24 \cdot 10^{-6} /C^\circ$.

Pertanto, mentre per l'accoppiamento silicio-nitruro di alluminio si ha che i valori di CTE sono poco distanti, per l'accoppiamento alluminio-nitruro di alluminio si hanno differenze di CTE molto più significative. Ciò implica che, quando subentra il raffreddamento del sistema substrato-rivestimento a deposizione ultimata, il substrato di alluminio tende a contrarsi maggiormente di quanto tenderebbe a farlo il rivestimento di nitruro di alluminio. Da ciò scaturisce un incremento dello stress residuo in compressione del film di nitruro di alluminio.

Il valore di tale incremento è esattamente pari alle differenze che queste curve mostrano nei punti fino a 100V di bias. La curva relativa al provino di alluminio risulta (nei primi due punti fino a 100V) quasi traslata verso l'alto di un valore pari a circa 2 GPa.

Da questo possiamo asserire che la componente dello stress residuo dovuta a cause di dilatazione termica è di circa 2 GPa.

Osservando sempre la curva relativa al provino di alluminio, si nota che oltre i 100V si ha una inversione di tendenza e lo stress residuo mostra una sensibile diminuzione.

Il motivo di questa tendenza può essere spiegato osservando la Fig. 187 d) . In questa immagine al microscopio elettronico SEM, si può notare che la superficie del campione realizzato a 150V di bias presenta innumerevoli crack superficiali.

Pertanto si può ipotizzare che, oltre un certo livello di bias lo stress intrinseco indotto dall'effetto di bombardamento ionico (peening) sommato a quello termico che sopravviene in un secondo momento (quando cessa la deposizione) inneschino fratture sulla superficie del film realizzato tali da rilassare parzialmente le strutture ad isola che si formano dopo i crack.

In Figura 196 viene mostrata una schematizzazione del fenomeno appena descritto. Su tale schematizzazione sono state effettuate alcune approssimazioni e semplificazioni. Si è assunto un andamento lineare delle curve di stress intrinseco per effetto meccanico (peening) e si è considerato che l'incremento termico di stress residuo sia costante per tutti i punti di partenza (ovvero a ciascun livello di bias utilizzato).

La prima approssimazione è molto plausibile, basta osservare le curve sperimentali tracciate in Figura 195.

Per la seconda approssimazione, in realtà, condizioni di bias differenti in deposizione generano solitamente temperature di deposizioni differenti (più è alto il bias e più è alta la temperatura di deposizione) ciò determina un differente delta termico durante le fasi di raffreddamento e pertanto un incremento dello stress differente. Riassumendo, è da aspettarsi che l'incremento di stress residuo per effetto termico sia maggiore all'aumentare del bias. Tuttavia, le temperature raggiunte in deposizione sono molto vicine tra le due condizioni estreme di self bias e 150V di bias (tra i 120 °C e 150 °C) pertanto si può approssimare che il contributo termico sia pressoché costante.

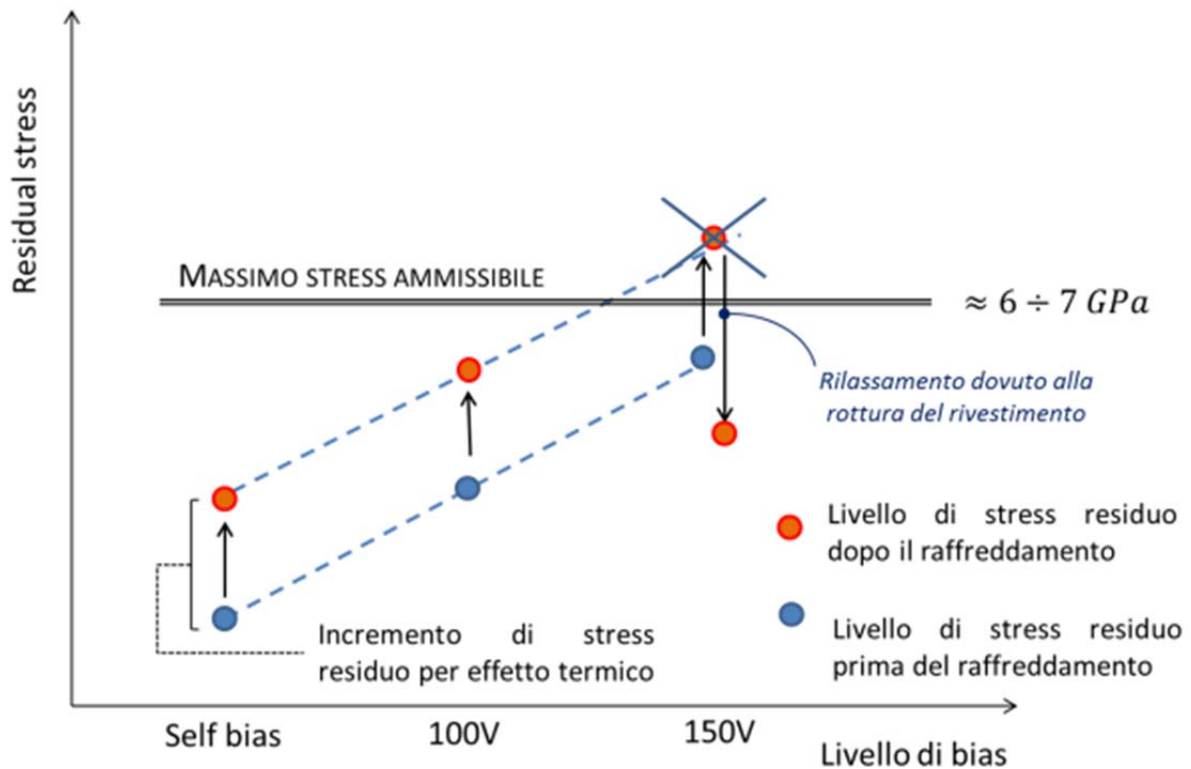


Figura 196: Schematizzazione del fenomeno di formazione dello stress residuo e conseguente subentro del danneggiamento superficiale

Si può ipotizzare che il film sottile assume differenti livelli di stress intrinseco in funzione del bias con il quale viene realizzata la deposizione. Appena termina la deposizione, e principalmente quando viene reintrodotta l'aria in camera, inizia lo scambio termico e i campioni cominciano a raffreddarsi, tornando a una temperatura ambiente. In questa fase si aggiunge la componente di stress indotta dalla differenza di CTE tra substrato e rivestimento. Se il livello di stress complessivo supera una certa soglia (la quale viene ipotizzata in questo caso compresa tra 6 e 7 GPa) il rivestimento si rompe, criccandosi superficialmente e rilassandosi parzialmente dello stress intrinseco accumulato.

Una ulteriore riprova delle condizioni superficiali in cui vengono effettuate le prove di stress residuo, si ha osservando la Figura 197. In questa immagine infatti si può notare come i pillar vengano effettuati su zolle di rivestimento parzialmente rilassate dallo stress di compressione.

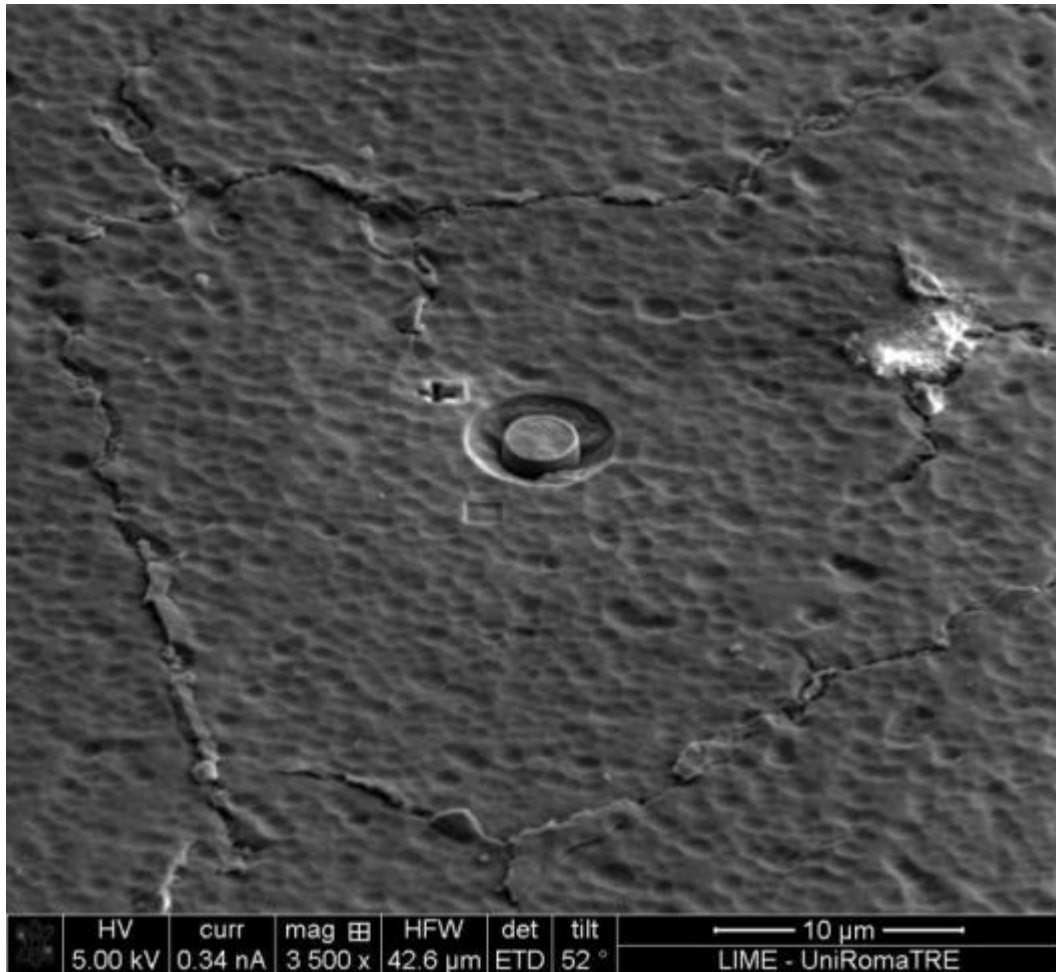


Figura 197: Prove di stress residuo con tecnica FIB-DIC sul campione realizzato con 150V di bias

6.2.6 Studio dell'adesione mediante prove di scratch test

Al fine di valutare l'adesione del film di Nitruro di Alluminio sul substrato di alluminio, sono state condotte prove di adesione mediante la tecnica dello scratch test.

Per le prove di scratch sui sei campioni realizzati è stato utilizzato Revetest Xpress Plus prodotto dalla CSM Instruments.

Questo è formato principalmente dai seguenti componenti:

- Due celle di carico, una per le forze normali ed una per quelle tangenziali.
- Punta diamantata e colonna porta-punzone.
- Stage porta-campioni regolabile secondo il piano orizzontale.
- Piano mobile a basso attrito, durante la prova trasla rispetto alla punta diamantata.
- Microscopio ottico, utile a trovare i vari Lc ed a visionare il provino dopo lo scratch
- Monitor su cui vengono visualizzati i dati derivanti dalla prova.

Le prove sono state effettuate equipaggiando lo strumento con una punta diamantata di raggio di curvatura pari a 0.8 mm.

Per tali prove si è scelto di utilizzare una punta con raggio di curvatura molto più grande delle prove precedentemente realizzate su substrato in INOX (200 μm), in quanto con l'utilizzo di una punta con raggio di curvatura di 200 μm si sono ottenuti, in fase preliminare di test, risultati di scarsa leggibilità.

Difatti, con l'utilizzo di una punta diamantata di raggio di curvatura di 200 μm si inducono sulla superficie del campione e in profondità sollecitazioni troppo concentrate, le quali provocano la deformazione quasi istantanea del substrato di alluminio sottostante. La rottura del film di AlN avviene pertanto per il cedimento e deformazione plastica del substrato sottostante e non per l'effettiva rottura del rivestimento o delaminazione all'interfaccia.

Con l'utilizzo di una punta con raggio di curvatura maggiorato si ha, invece, una distribuzione maggiore dei carichi e una disposizione del punto di massima sollecitazione tra il rivestimento e l'interfaccia.

Le rotture osservate con tale punta pertanto sono da imputare effettivamente a fenomeni di cedimento del rivestimento.

Su ogni campione sono state realizzate tre prove di scratch, al fine di aumentare il valore statistico delle prove. Le prove sono state condotte in accordo allo standard europea UNI EN 1071-3.

L'individuazione dei carichi critici è stata effettuata considerando:

- Le curve di emissione sonora, curve di coefficiente di attrito e curve di affondamento (elaborate direttamente dallo strumento durante la prova)
- Immagini ottiche elaborate dal microscopio ottico in dotazione nello strumento
- Immagini 3D profilometriche

Le prove di scratch hanno permesso di individuare chiaramente le condizioni di totale delaminazione a centro traccia (Lc3) per i quattro campioni.

Per quanto riguarda l'individuazione dei valori di Lc1, è stata possibile la loro individuazione per i cali campioni a realizzati in condizioni di self bias e 60V. Per quanto

riguarda la determinazione dei valori di Lc2, invece, non è stata possibile nessuna individuazione nei quattro campioni.

Per l'individuazione dei valori di Lc3 si è fatto particolarmente uso dei grafici di andamento del coefficiente di attrito.

La variazione repentina del coefficiente di attrito, durante l'esecuzione dello scratch, indica difatti la comparsa del substrato e la totale delaminazione del rivestimento a centro traccia.

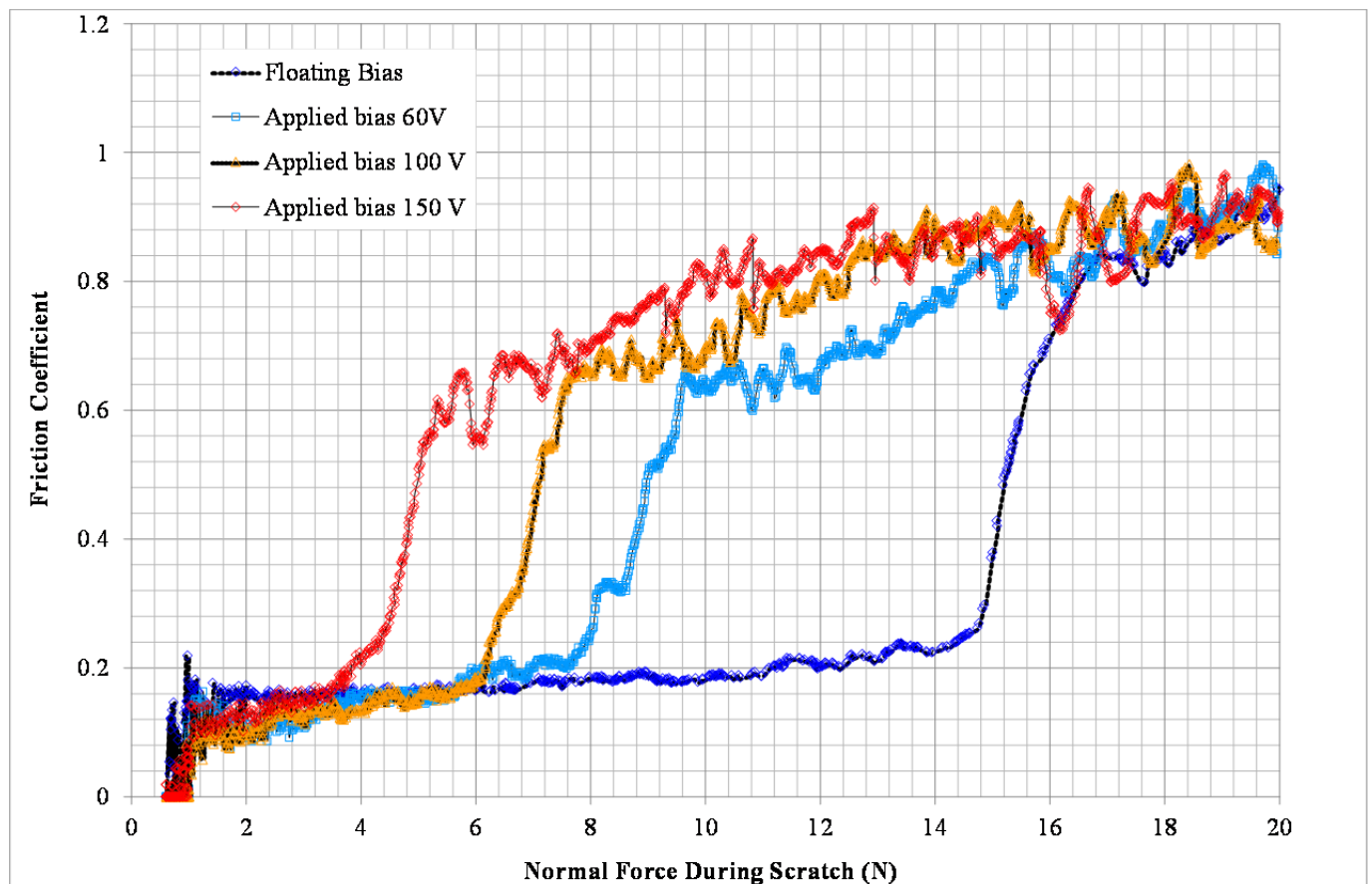


Figura 198: Andamento del coefficiente d'attrito nelle prove di scratch test

In Figura 198 si può notare infatti la differenza di salto di coefficiente di attrito nei quattro differenti campioni.

Nel punto dove si ha il cambio di coefficiente di attrito viene individuato il valore del carico critico Lc3.

Il riscontro sullo tracce di scratch viene effettuato anche mediante l'utilizzo di microscopio ottico e profilometro 3D. Attraverso l'utilizzo del profilometro 3D è stato possibile, in alcuni casi individuare anche i valori del carico critico Lc1, ovvero il punto nel quale avviene la prima frattura del rivestimento.

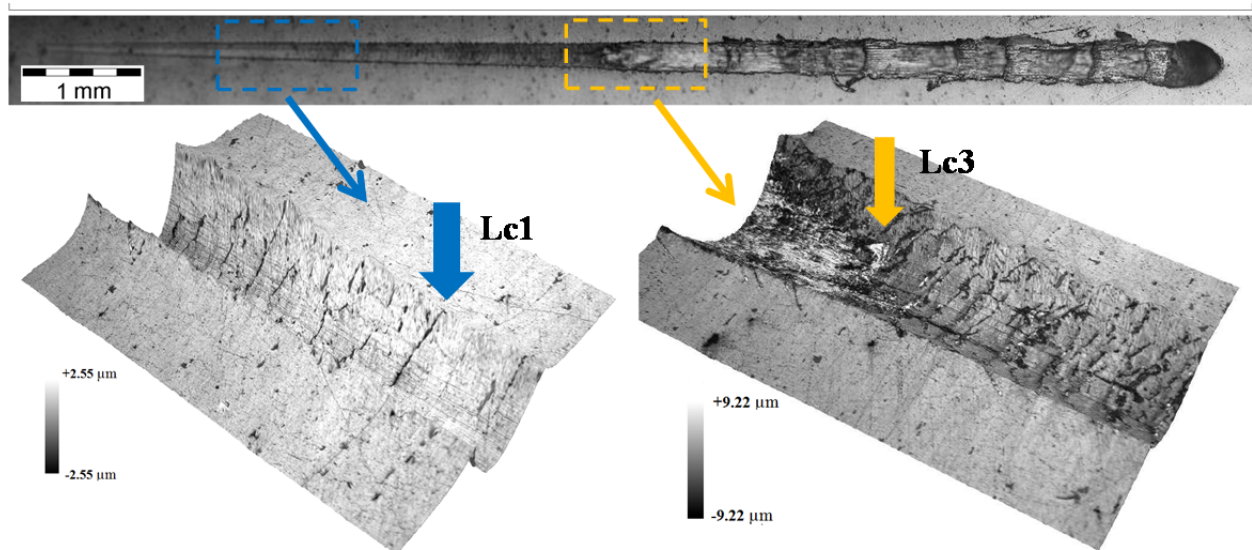


Fig. 199: Individuazione dei carichi critici Lc1 e Lc2 per il campione 1729

In Fig. 199 viene mostrata l'elaborazione grafica ottenuta mediante profilometro 3D e l'individuazione dei punti di carico critico Lc1 e Lc3.

Dall'elaborazione complessiva dei dati e dal confronto dei carichi critici ottenuti nei differenti campioni (Fig. 200), si può dedurre che la presenza del bias durante la deposizione ha un effetto negativo sull'adesione.

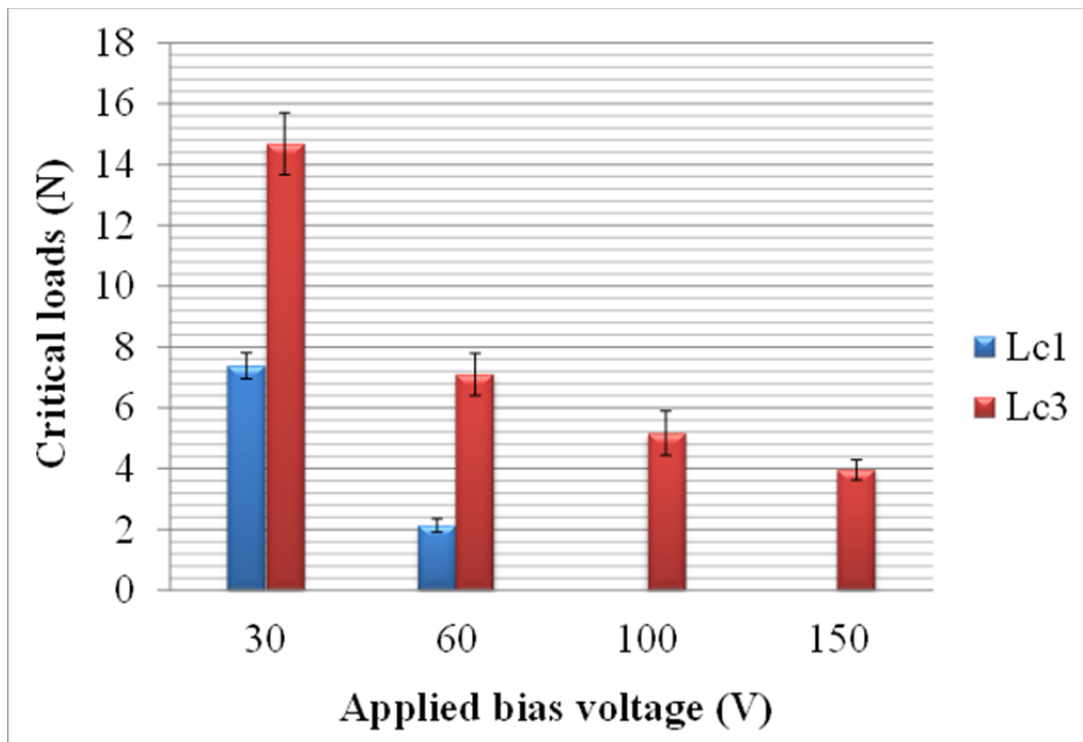


Fig. 200: Andamento dei carichi critici nelle prove di scratch test

6.2.7 Conclusioni

L'attività di produzione e caratterizzazione dei rivestimenti di AlN su substrati di alluminio ha permesso di evidenziare alcune importanti correlazioni tra i parametri di processo, adottati per la crescita del film, e alcune delle proprietà morfologiche microstrutturali e meccaniche dei film stessi.

Si sono inoltre investigate le condizioni limiti per l'esecuzione dei processi di pulizia in plasma mediante l'etching di atomi di argon, durante le fasi preliminari che precedono la deposizione.

Partendo da quest'ultima attività, si è infatti constatato che l'utilizzo di un bombardamento atomico di Argon, con potenze e tempi tali da non generare un surriscaldamento della lega di alluminio superiore alle temperature massime consentite ($T < 200\text{ }^{\circ}\text{C}$), non produce significative variazioni della rugosità superficiale dei campioni o significativi danneggiamenti.

Si sono pertanto ottenuti i valori ottimali per l'esecuzione delle fasi di pulizia mediante sputter cleaning per tali substrati senza che subentrino significativi danneggiamenti superficiali.

Le condizioni ottimali per la riduzione dell'ossido di alluminio termodinamico formatosi su lega di alluminio ASTM 5083 sono pertanto:

- **Potenza generatore RF** $\rightarrow 350 \text{ W} \leq P_{\text{ottimale}} \leq 600 \text{ W}$ (Equazione 33)

- **Durata del processo** $\rightarrow T_{\text{ottimale}} \cong 30 \text{ min.}$ (Equazione 34)

Va precisato che tali condizioni ottimali sono relative ai processi di sputter cleaning utilizzati per rimuovere lo strato di ossido formatosi nel breve tempo intercorso tra fine dei processi di lucidatura e l'introduzione dei campioni all'interno della camera da vuoto, fino al raggiungimento delle condizioni vuoto preliminare nel reattore di deposizione. Per tutta la campagna di deposizione si è fatto trascorrere mediamente lo stesso lasso di tempo tra il completamento dei processi di lucidatura e la "messa in vuoto" dei campioni, pari a circa 2/3 ore.

Va notato inoltre che, la maggior parte dello strato di ossido formatosi in maniera stabile sulla superficie grezza dei campioni viene rimosso durante le fasi di preparazione e lucidatura. Tuttavia, appena terminata questa fase, la sola esposizione dei campioni in atmosfera produce rapidamente (nel giro di pochi secondi) un sottile strato di ossido stabile termodinamicamente. Questo strato di ossido, pur essendo dello spessore di qualche decina di nanometri, può condizionare i meccanismi di adesione dell'intera interfaccia e pertanto è opportuno rimuoverlo direttamente in camera di deposizione prima della deposizione del film.

La prova che tali condizioni di processo abbiano effettivamente prodotto la rimozione dello strato di ossido termodinamico si ha osservando le immagini a microscopio a trasmissione delle sezioni dei provini (Fig. 182, Fig. 183, Fig. 184, Fig. 185 e Fig. 186). In tali immagini infatti non si osserva nessuno strato di ossido all'interfaccia.

Una futura indagine sui fenomeni di rimozione dell'ossido di alluminio ad opera di processi di sputter cleaning potrebbe essere una ricerca sistematica volta all'individuazione delle condizioni minime per la rimozione dello strato di ossido.

Una simile ricerca può essere allestita partendo dalle condizioni già sperimentate, che assicurano la rimozione dello strato di ossido senza alterare morfologicamente il substrato, verificando l'eventuale presenza dello strato di ossido riducendo gradualmente potenze e tempi di esposizione.

A questo punto si avrebbero non solo le condizioni efficaci per la rimozione dello strato di ossido, ma anche quelle ottimali minimizzando tempi e potenze.

Per quanto riguarda lo studio delle correlazioni tra parametri di processo e proprietà del film, lo studio condotto ha evidenziato principalmente le relazioni tra bias e: la microstruttura, le proprietà di durezza e modulo elastico, presenza di stress residui e proprietà di adesione del film.

Come precedentemente commentato, molte di queste proprietà sono collegate tra di loro. Ad esempio la microstruttura e il livello di stress residuo influenzano direttamente le proprietà di durezza e modulo elastico. L'adesione è strettamente correlata con le proprietà intrinseche del film e le condizioni all'interfaccia, mentre la morfologia e compattezza del film è influenzata dai meccanismi di crescita e le condizioni di stress residuo.

Ci troviamo pertanto di fronte a un problema complesso dove le variabili sono molteplici e dipendenti l'una dall'altra. Pertanto l'approccio scelto è quello di semplificare il sistema, riducendo il livello di dipendenza delle variabili e analizzando sistematicamente le influenze di una sola variabile, ad esempio il bias, sulle altre componenti. Le ulteriori interdipendenze tra i parametri, come l'influenza tra stress residui e morfologia o tra durezza e adesione sono pertanto trattati in maniera qualitativa.

Analizzando l'influenza del bias sui fenomeni di crescita del film sul substrato si può asserire che, aumentare la potenza al generatore RF, in modo da incrementare il voltaggio equivalente e la corrente al substrato, ha effetti diretti su tre fenomeni:

1. L'incremento dell'energia cinetica degli ioni di alluminio, che vengono attratti con maggiore velocità verso il substrato.
2. L'incremento sia del numero che dell'energia cinetica degli ioni di argon che bombardano la superficie del substrato e il film in nucleazione.

3. La formazione e l'incremento di un flusso di elettroni libero che bombardano la superficie e il film in nucleazione.

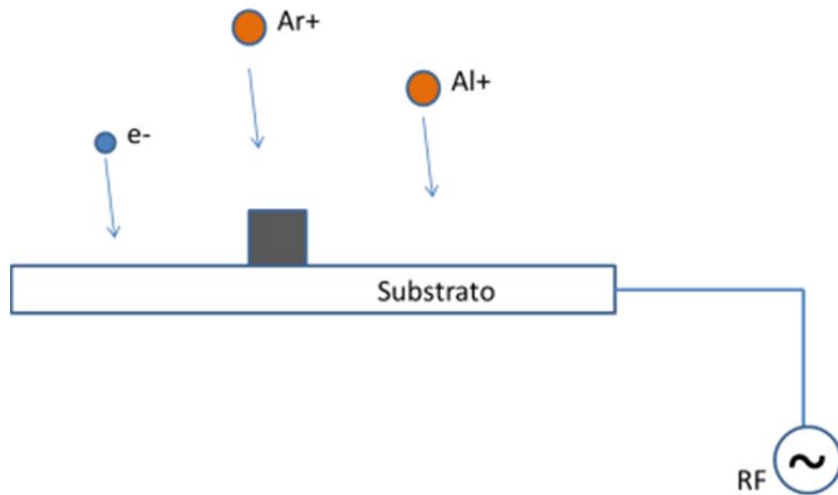


Figura 201: Movimento delle cariche ionizzate intorno al substrato ad opera del bias

Il primo fenomeno ha effetti diretti sull'incremento della durata della fase ad atomo del film in nucleazione. Ciò generalmente determina la formazione di strutture più regolari dotate di minor imperfezioni reticolari e generalmente con livelli di stress residui di compressione ridotti [48] ,[49].

Il secondo effetto determina un fenomeno di compressione del film in crescita ad opera del flusso di ioni di argon. Effettivamente gli ioni di argon operano un'azione meccanica di compressione e compattamento sulle strutture di AlN che man mano si vanno a formare sulla superficie (Figura 202).

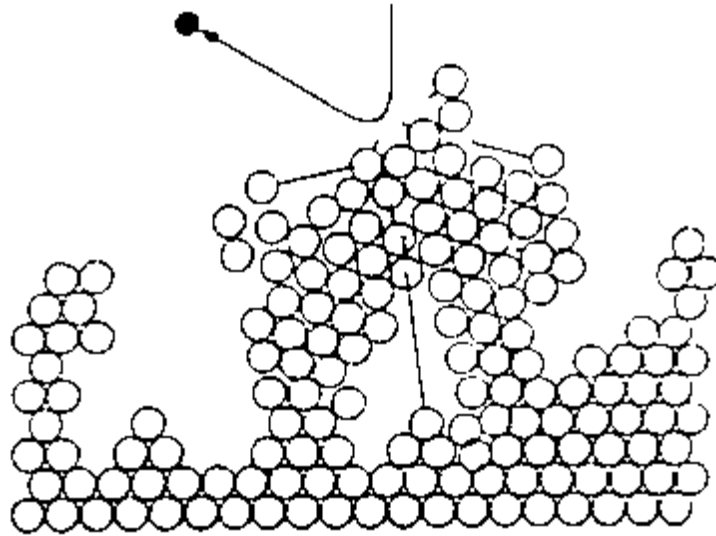


Figura 202: Bombardamento ionico sul film in crescita

Le principali conseguenze di tale fenomeno sono:

- A) L'incremento della compattezza e omogeneità del film, poiché l'azione meccanica di compressione del flusso di Argon riduce o elimina le eventuali micro-cavità presenti nel film.
- B) La riduzione delle dimensioni delle strutture cristalline del film, ovvero la riduzione delle dimensioni dei grani
- C) L'incremento degli stress residui di compressione

Il fenomeno di compressione e compattamento ad opera degli atomi di argon è un fenomeno di estrema rilevanza che condiziona fortemente i meccanismi di crescita del film.

Il terzo effetto legato all'incremento del bias è quello relativo alla formazione e incremento di un flusso di elettroni liberi sulla superficie del film in nucleazione.

Durante l'applicazione di un campo elettrico in RF su di una superficie esposta a un plasma avviene il fenomeno dell'auto polarizzazione negativa media (descritto nella Figura 203), tuttavia si ha sempre una zona nella funzione d'onda di tensione al substrato nel quale si ha un potenziale positivo. Durante questo tempo avviene l'attrazione degli elettroni sulla superficie.

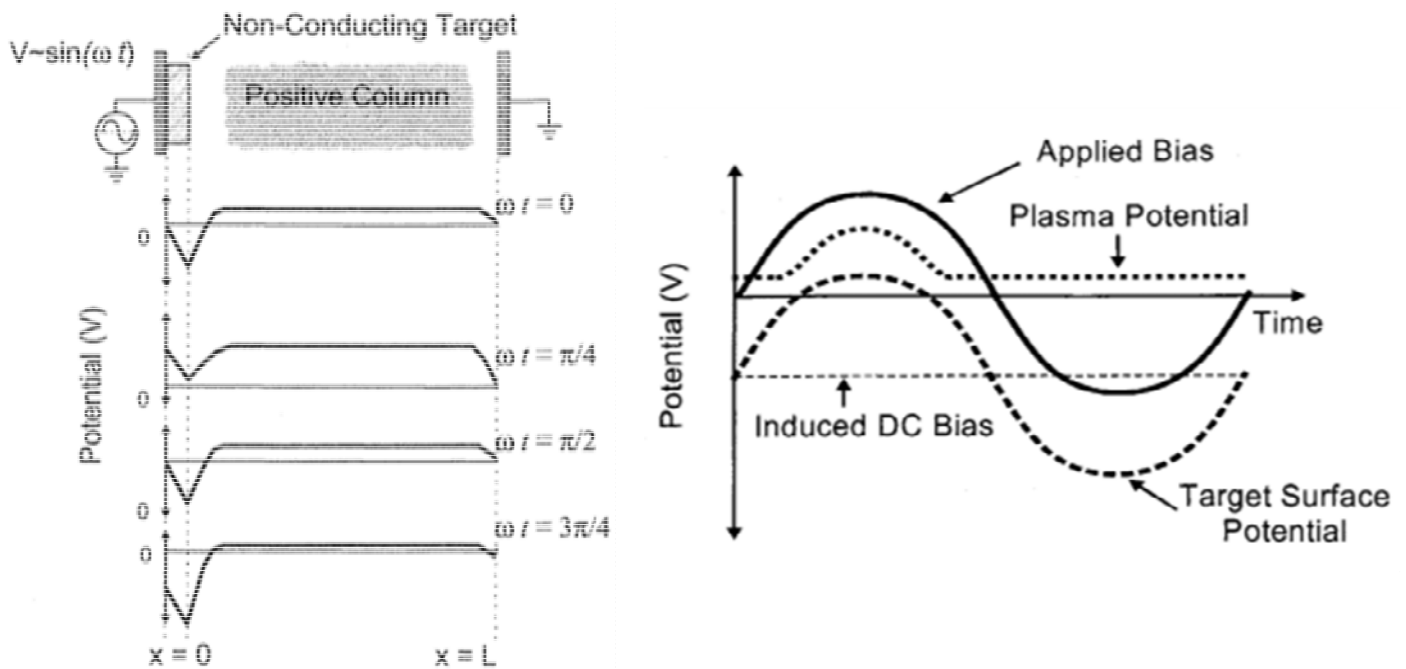


Figura 203: Applicazione di un campo RF su di un oggetto esposto al plasma

Il bombardamento di elettroni liberi sulla superficie ha il solo effetto di incrementare la temperatura del substrato, senza effettuare alcun fenomeno di “peening”. Anche in questo caso, tale l’incremento di temperatura determina un prolungamento della fase adatomo, perché riduce il delta termico tra la superficie e gli atomi in nucleazione, riducendo l’energia dissipata termicamente dagli atomi prima della formazione dei nuclei stabili.

In conclusione e alla luce delle premesse fatta, la ricerca condotta ha permesso di evidenziare che all’aumentare del bias si ha:

- A) La riduzione delle dimensioni dei grani nelle strutture colonnari del film
- B) L’incremento della durezza e modulo elastico nel film
- C) L’incremento dello stress residuo di compressione
- D) La diminuzione dell’adesione del film

In particolare, l’incremento della durezza e del modulo elastico è anche conseguenza del fatto che per bias più elevati si hanno strutture colonnari più fini, con maggiore omogeneità e compattezza del film.

Inoltre all'aumentare del bias si è osservato l'incremento dello stress compressivo nel film, sintomo che per tale processo la componente preponderante alla formazione dello stress residuo è costituita dalla presenza dell'effetto "peening" degli ioni di Argon.

Per quanto riguarda l'adesione, si è osservato un netto peggioramento delle prestazioni all'aumentare del bias.

Un incremento del bias, pur fornendo una maggiore energizzazione degli ioni nella fase ad atomo, cosa che teoricamente dovrebbe favorire la formazione di legami più forti, in realtà sfavorisce la formazione di una interfaccia stabile.

Il motivo è da imputare sia a una maggiore differenza di durezza tra il substrato e il film, ma soprattutto alla presenza di stress residui di compressione più elevati.

Nei casi di bias più elevato si sono persino osservati danneggiamenti superficiali indotti direttamente dalla presenza dello stress residuo senza che non vi sia nessuna azione meccanica indotta (Figura 197).

6.3 Rivestimenti in AlN su AISI 304

6.3.1 Introduzione

Nel presente capitolo viene descritta l'attività di ricerca relativa alla produzione e caratterizzazione di rivestimenti in Nitruro di alluminio realizzati su substrati in acciaio INOX AISI 304.

Uno degli scopi dell'attività di ricerca è quello di voler replicare le attività di produzione e caratterizzazione, descritte nel precedente capitolo, su un substrati differente dalle leghe di alluminio, al fine di evidenziare eventuali fattori di influenza nei processi di nucleazione e crescita del film indotti dai substrati.

In questa attività sperimentale sono stati utilizzati gli stessi parametri di processo adottati per la realizzazione dei film in AlN su substrati di alluminio.

In particolare si è, anche in questo caso, preso in considerazione l'influenza del bias al substrato come variabile condizionante delle proprietà funzionali e meccaniche del film.

I tre livelli di bias adottati sono stati, come nel lotto di produzione precedente: Self Bias (20-40 V), 100 V e 150 V.

In tale attività sperimentale si è voluto inoltre considerare un'ulteriore variabile di processo, ovvero la concentrazione dei gas reattivi all'interno della camera di deposizione.

Pertanto, si sono prodotti un due set di film: uno realizzato con le concentrazioni di Azoto in camera del 75 % (come nei rivestimenti prodotti su alluminio) e uno con concentrazioni di Azoto del 50 %.

In questo modo si è potuto osservare anche le eventuali influenze indotte dalla concentrazione del gas reattivo in camera, considerando che una concentrazione è effettivamente la concentrazione stechiometrica per la formazione del Nitruro di Alluminio (50 % di N₂ e 50 % di Ar), mentre l'altra è una concentrazione super-stechiometrica (75 % di N₂ e 25 % di Ar).

Le tecniche di caratterizzazione utilizzate in questa campagna sperimentale sono state orientativamente le stesse di quelle adottate nei campioni di AlN su substrati di alluminio.

In particolare, si sono effettuate: una caratterizzazione delle proprietà meccaniche del film mediante prove di nanoindentazione, al fine di analizzare le proprietà di durezza e modulo

elastico; una caratterizzazione morfologica e microstrutturale mediante tecniche di microscopia elettronica a scansione e trasmissione (SEM e TEM); una caratterizzazione cristallografica mediante tecniche di diffrazione a raggi X (XrD) e un'analisi delle proprietà di adesione mediante scratch test.

In questa campagna di caratterizzazione si sono aggiunte, rispetto alla precedente, le analisi mediante diffrattometria a raggi X (XrD).

Queste tecniche hanno permesso di effettuare importanti considerazioni non solo sullo stato cristallografico dei film prodotti, ma anche su l'influenza che i parametri di processo hanno sull'orientamento delle strutture cristalline della wurtzite. In questo modo si è potuto individuare le condizioni di processo che maggiormente promuovono la crescita dei film con strutture dotate di proprietà piezoelettriche.

Inoltre si è potuto studiare l'effetto del bias sullo stress residuo direttamente osservando le deformazioni indotte sulle celle elementari di AlN.

Pertanto si può definire che lo studio condotto ha come finalità la comprensione delle correlazioni tra parametri di processo e le proprietà intrinseche, estrinseche e funzionali del film stesso.

I parametri di processo scelti come variabili sono la concentrazione del gas reattivo in camera e il livello di bias al substrato.

Le proprietà intrinseche studiate sono: la durezza e modulo elastico, la compattezza e omogeneità del film, la struttura cristallina e suo orientamento.

Mentre le proprietà estrinseche e funzionali sono l'adesione del film al substrato e le proprietà piezoelettriche.

In Figura 204 viene mostrato uno schema delle correlazioni tra parametri di processo e proprietà analizzate durante la campagna sperimentale.

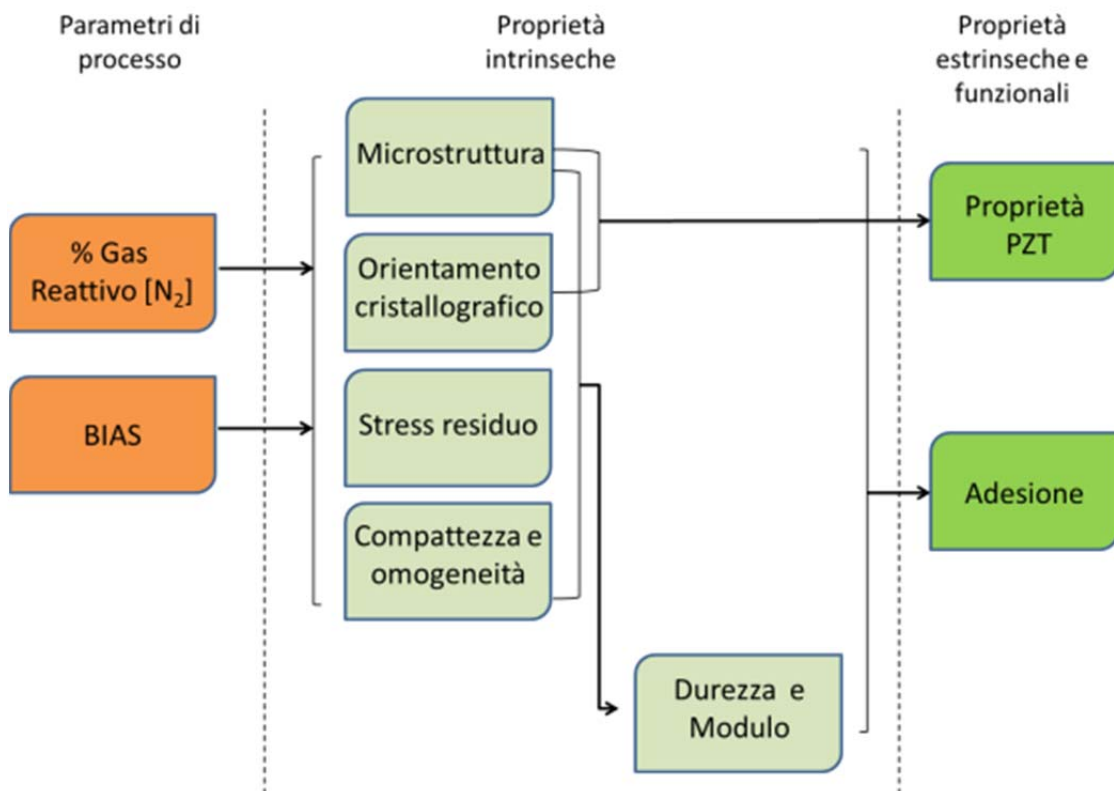


Figura 204: Schema delle correlazioni tra parametri di processo e proprietà investigate AlN su leghe di INOX 304

6.3.2 Realizzazione dei film mediante Reactive MS-PVD

I rivestimenti di AlN sono stati realizzati su provini di acciaio INOX AISI 304. I campioni sono stati realizzati da sezioni di una barra di acciaio del diametro di 25 mm, lo spessore dei campioni di acciaio è di circa 8 mm.

Le superfici dei campioni di acciaio successivamente rivestiti sono stati preventivamente preparati mediante lucidatura attraverso lappatrice con sospensioni diamantate fino a 1 μm . Ogni provino, prima di essere rivestito, è stato sottoposto all'ultimo passaggio alla lappatrice (1 μm) prima di essere introdotto nella camera di deposizione. In questo modo si è assicurato che lo strato di ossido residuo formatosi su ogni su ogni interfaccia rivestimento-substrato sia il minimo possibile e, cosa ancora più importante, pressoché del medesimo spessore per ogni campione rivestito.

Tale condizioni, infatti, è di fondamentale importanza se si vuole confrontare successivamente i risultati delle prove di adesione sui vari campioni.

Al fine di ottenere una produzione di substrati che siano perfettamente confrontabili, ogni campione prodotto è stato analizzato mediante profilometro no contact 3D per la misura

della rugosità superficiale pre-deposizione. Differenti rugosità superficiali del substrato, infatti, possono indurre fenomeni di crescita del film differenti, differenti condizioni di interfaccia e in ultima analisi fenomeni di adesione differenti.

Effettuando acquisizioni in rispetto alla norma ISO 25178, si è ottenuto per ogni campione una rugosità con valori di Sa inferiori a 0.05 μm .

Di seguito vengono mostrate alcune immagini sulle prove di rugosità effettuate con profilometro no contact 3D per un substrato utilizzato per le deposizioni.

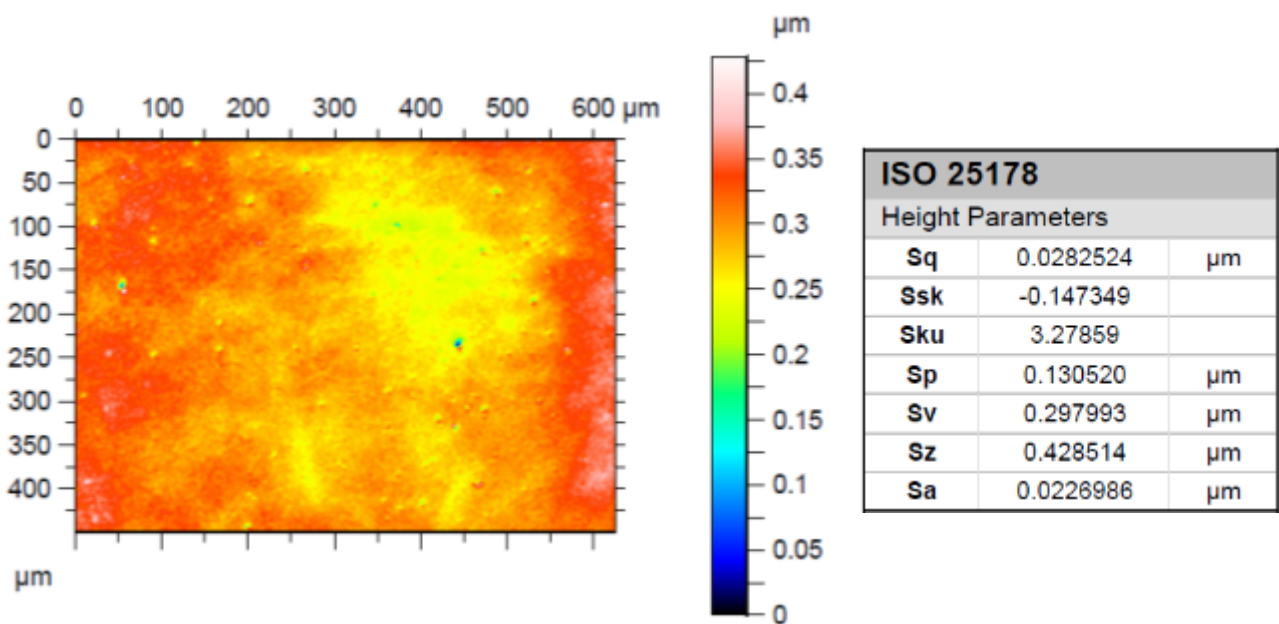


Figura 205: Immagine 2D della superficie e parametri di rugosità

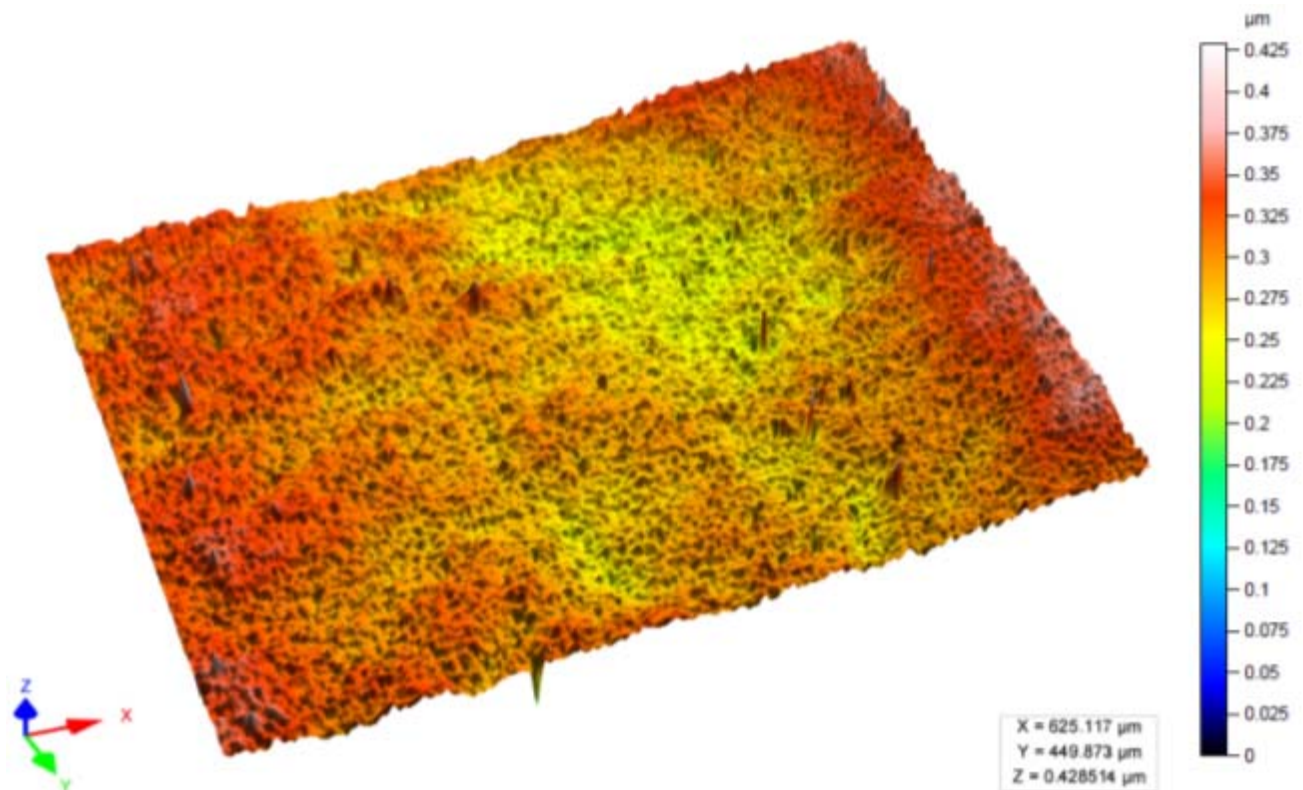


Figura 206: Immagine 2D della superficie e parametri di rugosità

Per la realizzazione dei rivestimenti e il trattamento preliminare dei substrati è stato utilizzato l'impianto MS-PVD allestito presso i laboratori del DIMI (già precedentemente descritto nei capitoli precedenti).

Partendo dalle medesime condizioni di rugosità superficiale e tempo di esposizione in aria, ogni campione è stato successivamente sottoposto a un processo di sputter cleaning all'interno della camera di deposizione.

Il processo di sputter cleaning è stato realizzato mediante RF etching in atmosfera inerte di Ar⁺ con le seguenti condizioni di processo:

- Pressioni in camera 5,4E-03 mBar
- Potenza RF di 400 W
- Tensione al substrato di 450 V
- Tempo di durata dell'etching 30 min.

Ogni rivestimento è stato realizzato mediante bond layer di Al puro dello spessore misurato di 50 nm.

I rivestimenti sono stati realizzati con potenze di 180 W in DC al catodo e con le condizioni di Bias e concentrazioni dei gas riportati nella Tabella 19.

Codici Identificazione		Parametri di processo					
ID SAMPLE	ID RUN	N2 %	Ar %	Dep. Pressure [mBar]	DC Power [W]	Bias Voltage [V]	Bias P [W]
1852	64	75	25	6,30E-03	180	41	0
1860	65	75	25	6,30E-03	180	100	15
1866	66	75	25	6,30E-03	180	150	37
1867	67	50	50	6,30E-03	180	24	0
1868	68	50	50	6,30E-03	180	100	20
1869	69	50	50	6,30E-03	180	150	40

Tabella 19: Parametri di processo utilizzati per i rivestimenti di AlN su INOX

Il tempo di durata delle deposizioni, per ogni campione, è stato di 180 min. Ogni rivestimento è stato realizzato in posizione fissa, ovvero con la giostra di movimentazione dei campioni ferma e il substrato esposto di fronte al target, la distanza tra target e substrato è di 8 cm per ogni deposizione.

Come si può notare dalla tabella riassuntiva dei parametri di processo, sono stati scelti tre livelli di Bias al substrato. Il primo floating, ovvero la polarizzazione indotta automaticamente dall'esposizione del substrato al plasma indotto dal catodo, che ha un valore di circa 25÷40 V; il secondo e il terzo rispettivamente di 100 V e 150V.

Le stesse condizioni sono state ripetute su due concentrazioni diverse di N₂ : 50 % di N₂ , ovvero la concentrazione dei gas stechiometrica per la formazione del Nitrato di Alluminio e 75 % di N₂ , concentrazione super-stechiometrica per la formazione del Nitrato di Alluminio.

Per ogni deposizione è stata misurata la temperatura massima raggiunta dal substrato durante i processi di sputter cleaning e deposizione. In tutte e sei le deposizioni la temperatura del substrato non ha superato i 150 °C.

6.3.3 Analisi della composizione e struttura cristallina mediante XrD

Al fine di caratterizzare la microstruttura dei film e valutare la presenza o meno di strutture cristalline, sono state condotte analisi mediante tecniche di diffrazione a raggi X.

Tali analisi permettono di determinare se il film, realizzato mediante deposizione reattiva, ha le stesse strutture cristalline note in letteratura per il Nitrato di alluminio.

La struttura cristallina del Nitrato di Alluminio stabile termodinamicamente è la wurtzite, ovvero una struttura (hcp) descritta in Figura 164 e Figura 165.

La struttura della wurtzite del Nitrato di alluminio essendo una struttura cristallina esagonale (hcp) viene descritta utilizzando gli indici di Bravais-Miller $\langle hkil \rangle$.

Di seguito utilizzeremo la rappresentazione a tre indici (Figura 207), considerando che il quarto indice "i" è ridondante e può essere ottenuto dalla relazione:

$$i = -(h + k) \quad (\text{Equazione } 251)$$

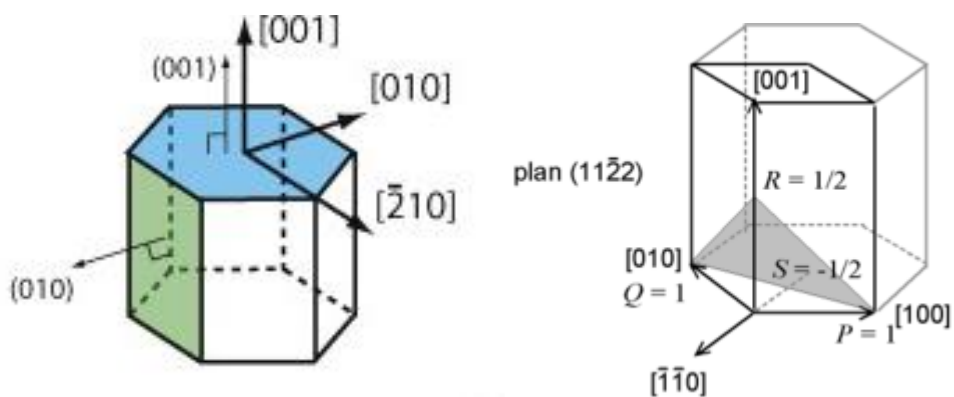


Figura 207: Rappresentazione schematica delle strutture (hcp) e relativi indici di Bravais-Miller

Nei casi in cui si osservano strutture cristalline chiaramente univoche la tecnica XrD è estremamente utile anche per determinare un eventuale orientamento preferenziale del film secondo direzioni preferenziali di crescita.

Risultati sperimentali delle prove XrD:

I campioni dei sei rivestimenti prodotti al variare della concentrazione del N_2 e del Bias al substrato sono stati sottoposti ad analisi XrD al fine di valutare la composizione e struttura cristallografica del film.

Le analisi sono state condotte mediante un XrD 'Philips X'Pert SW', secondo le modalità di analisi $\theta - 2\theta$ e Grazing Incident.

Caratteristiche Sorgente Raggi XRaggi X 'Philips X'Pert SW'	Anodo type	Cu
	K-Alpha1 wavelength	1.54056 Å
	K-Alpha2 wavelength	1.54439 Å
	Ratio K-Alpha2/K-Alpha	1,0.50000
	slit,Fixed	4x4 mm
	Generator voltage	40 kV
	Tube current	30 mA
	Collimatore a specchio di Bragg	Yes

Tabella 20: Caratteristiche macchina XrD usata

In entrambi i casi, sia nelle analisi $\theta - 2\theta$ che Grazing Incident, l'irradiazione a raggi X ha comportato l'attraversamento dei raggi X incidenti del rivestimento, del bond layer di Al puro sottostante e parzialmente del substrato di INOX AISI 304.

Su ogni spettro XrD effettuato dall'analisi della superficie del rivestimento è necessario pertanto eliminare i picchi corrispondenti all'interazione del bond layer e del substrato sottostante

Pur essendo noti in letteratura i picchi corrispondenti alle strutture cristalline dell'acciaio utilizzato come substrato, si è preferito effettuare una acquisizione XrD del solo substrato, effettuando una misura del campione sul lato non rivestito. In tal modo si può effettuare esattamente l'individuazione dei picchi del solo substrato dagli spettri ottenuti sul lato rivestimento e fare una stima chiara dei picchi del solo rivestimento.

In Figura 208 si può osservare lo spettro dell'analisi effettuata sul substrato. Il materiale in questione ha una struttura cubica a facce centrate (FCC), tipica degli acciai austenitici.

Nello spettro XrD sono visibili chiaramente i picchi relativi ai piani [111] e [200]. Effettuando l'analisi dei conteggi dei due picchi, si ha che l'intensità è pressoché simile a quella nota in letteratura per le analisi su polveri. Pertanto si può asserire che il substrato non ha un'orientazione preferenziale cristallografica.

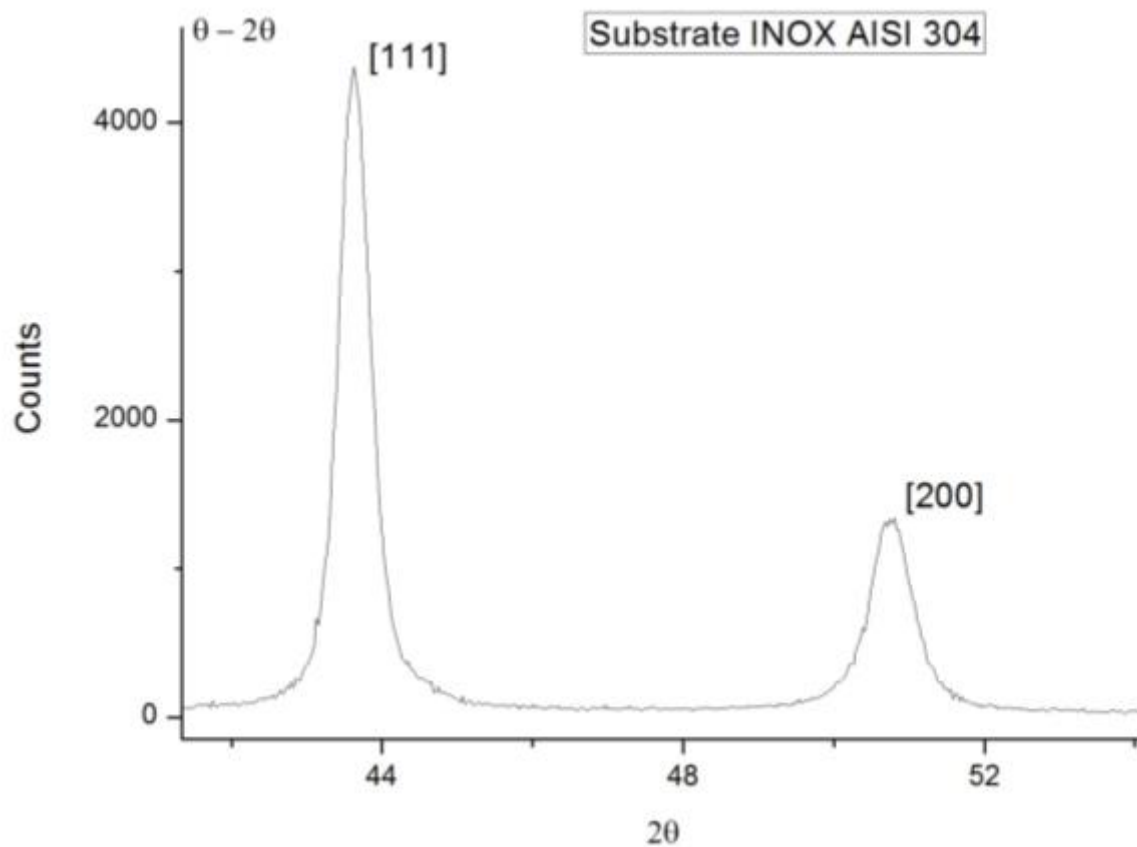


Figura 208: Spettro XrD del Substrato INOX AISI 304

Di seguito vengo riportati gli spettri XrD delle analisi effettuate sui sei campioni in questione, secondo le tecniche di analisi $\theta - 2\theta$ e Grazing Incident.

A) *Campione 1867: 50% N₂, sefl BIAS*

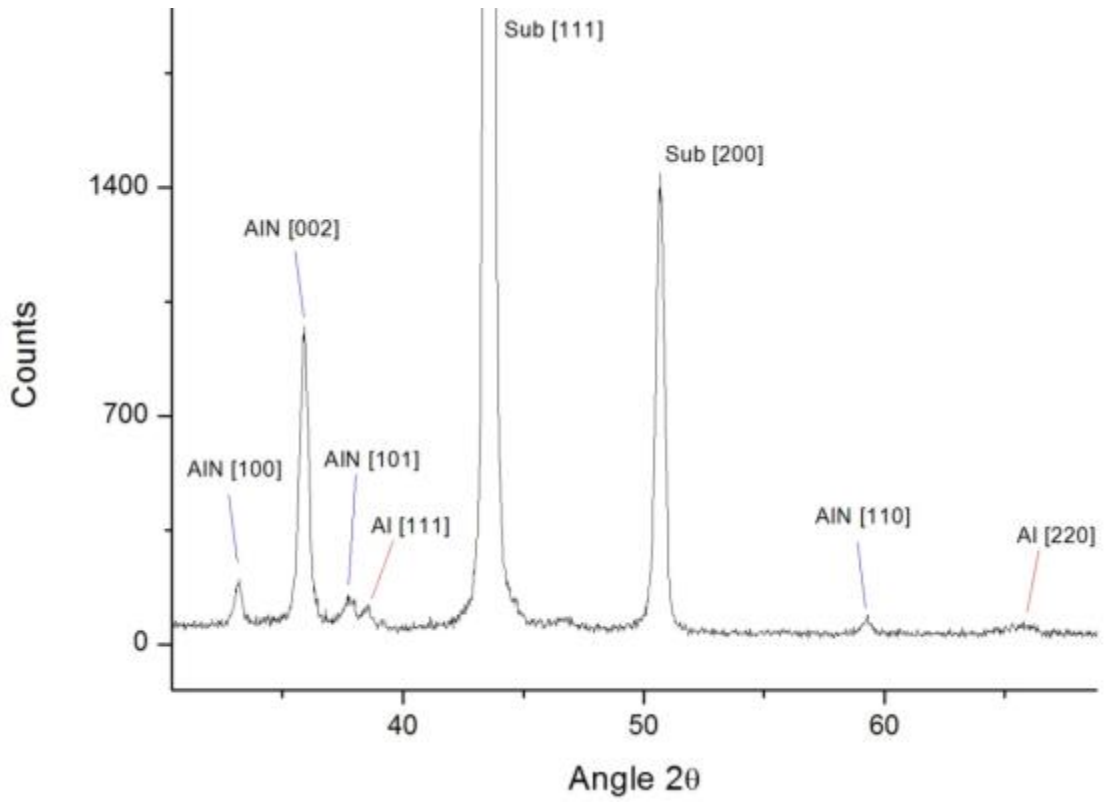


Figura 209: Sample 1867-50% N₂ , Self Bias - Spettro XrD con tecnica θ - 2 θ

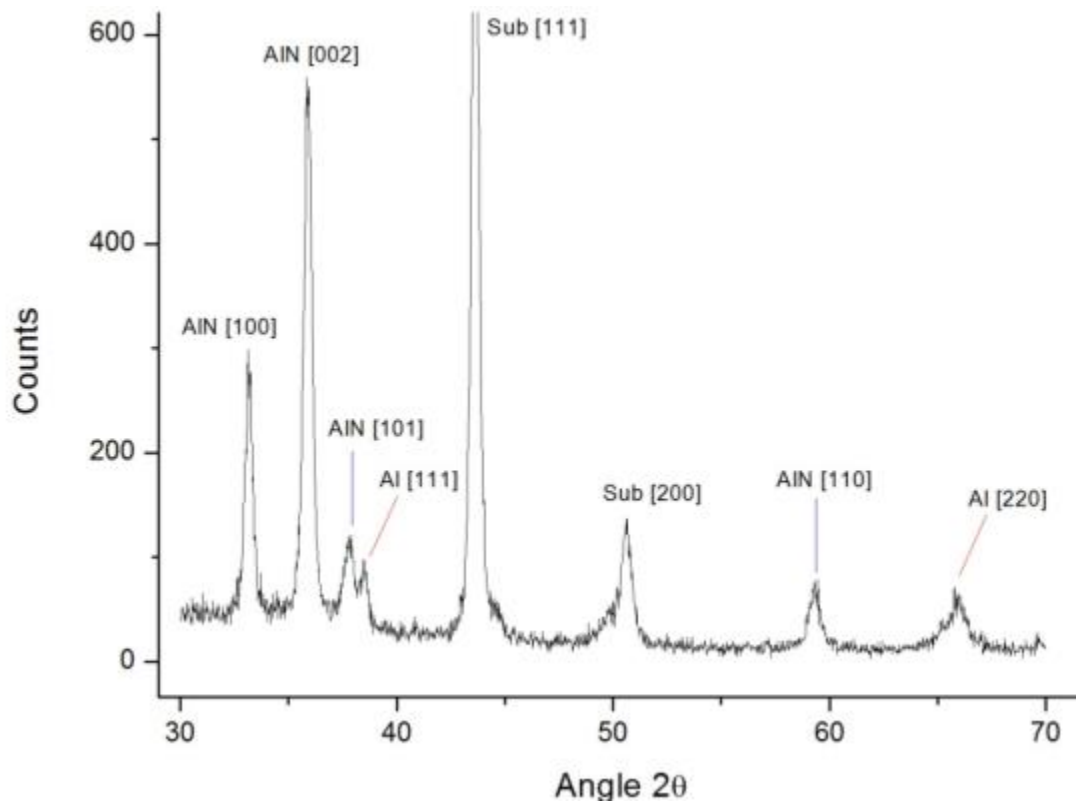


Figura 210: Sample 1867-50% N₂ , Self Bias - Spettro XrD con tecnica Grazing Incident

B) Campione 1868: 50% N₂, 100V BIAS

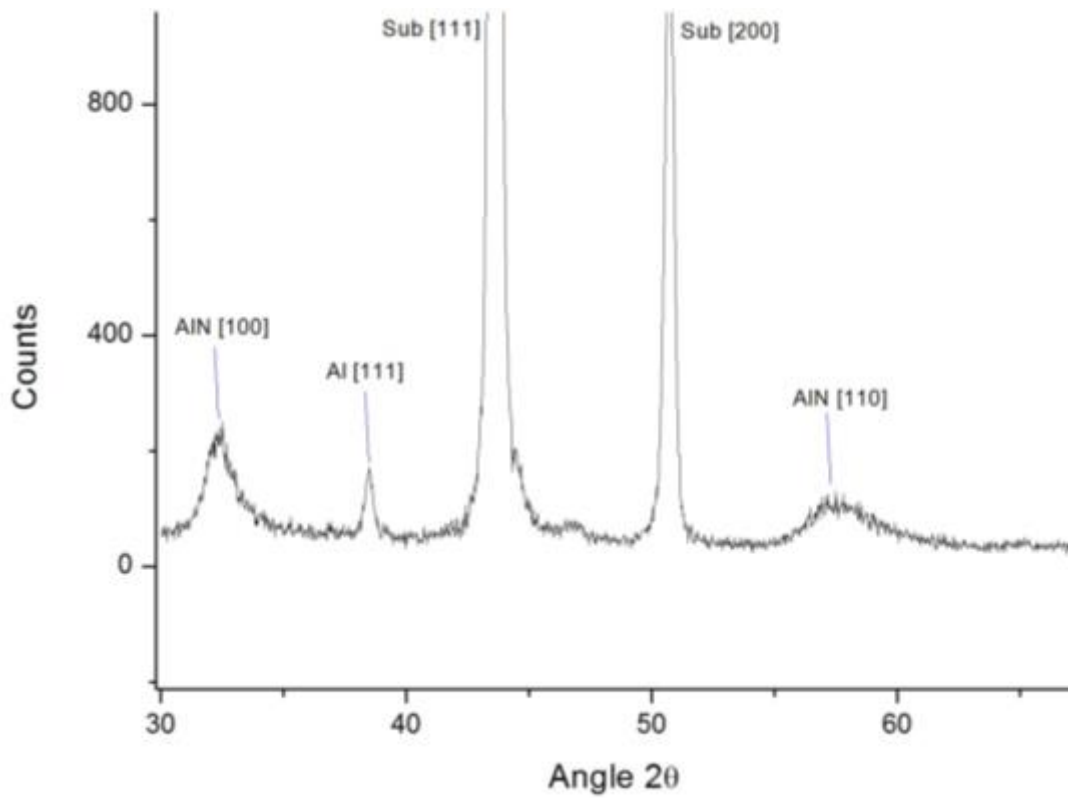


Figura 211: Sample 1868–50% N₂ , 100V Bias - Spettro XrD con tecnica $\theta - 2 \theta$

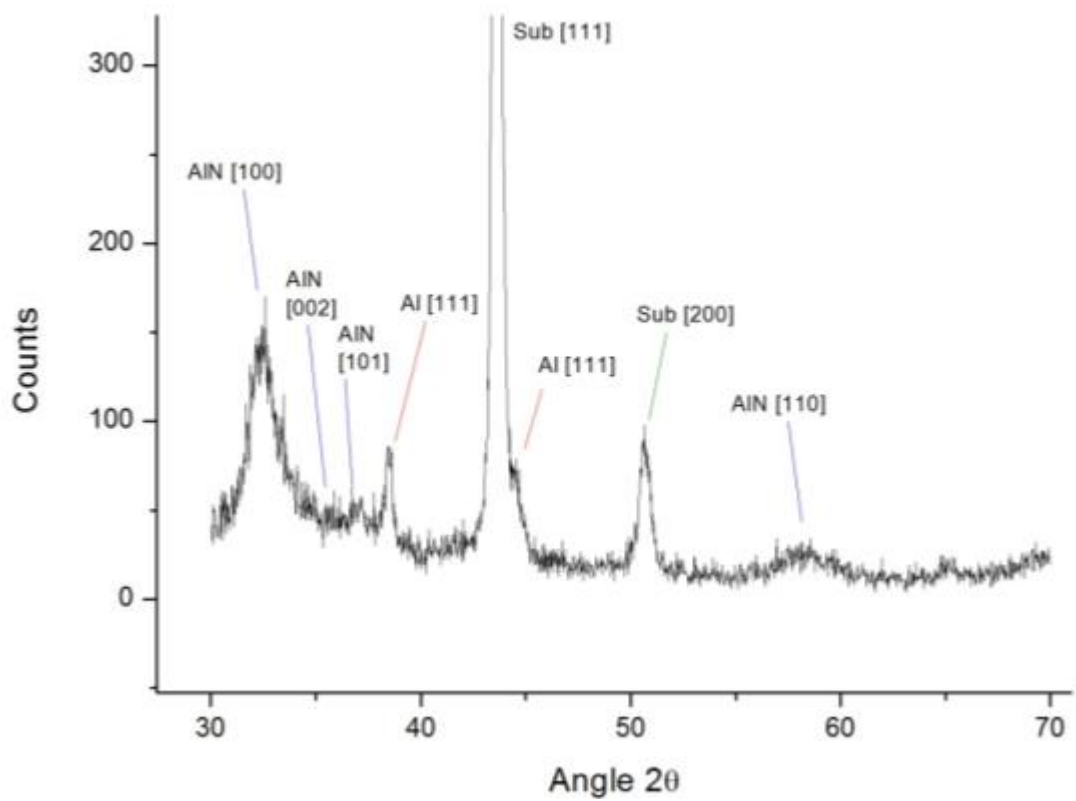


Figura 212: Sample 1868–50% N₂ , 100V Bias - Spettro XrD con tecnica Grazing Incident

C) Campione 1869: 50% N₂ , 150V BIAS

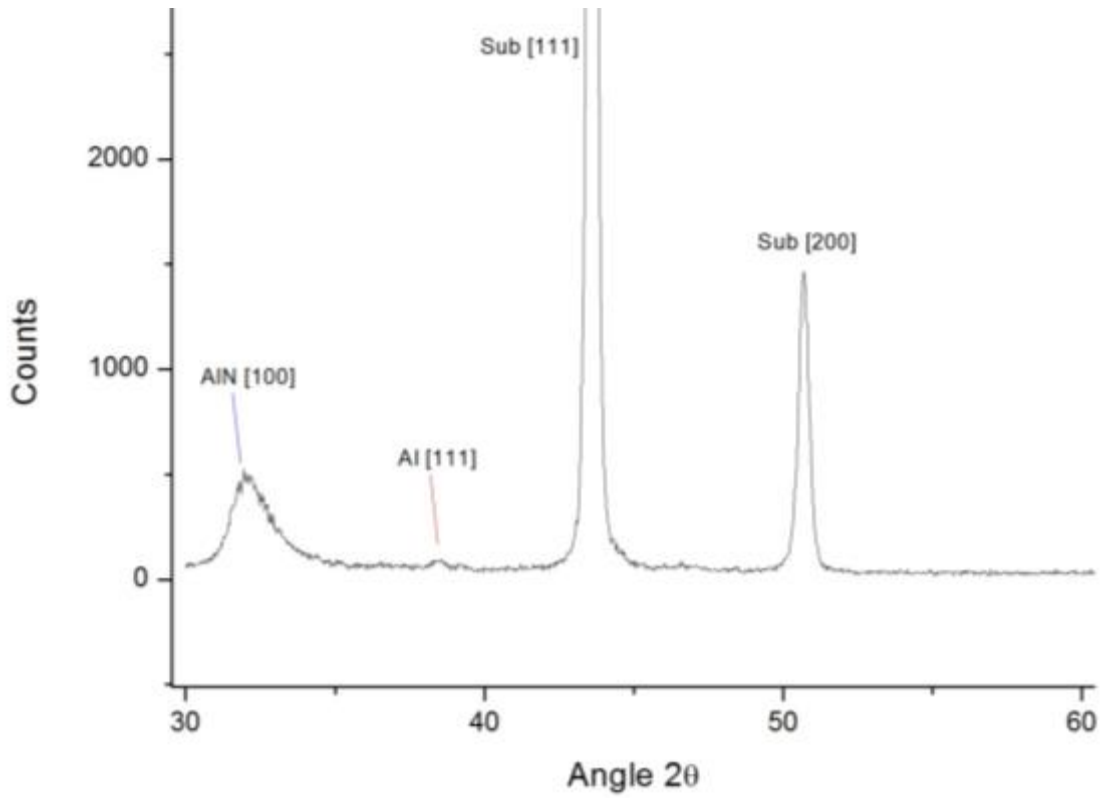


Figura 213: Sample 1869-50% N₂ , 150V Bias - Spettro XrD con tecnica $\theta - 2\theta$

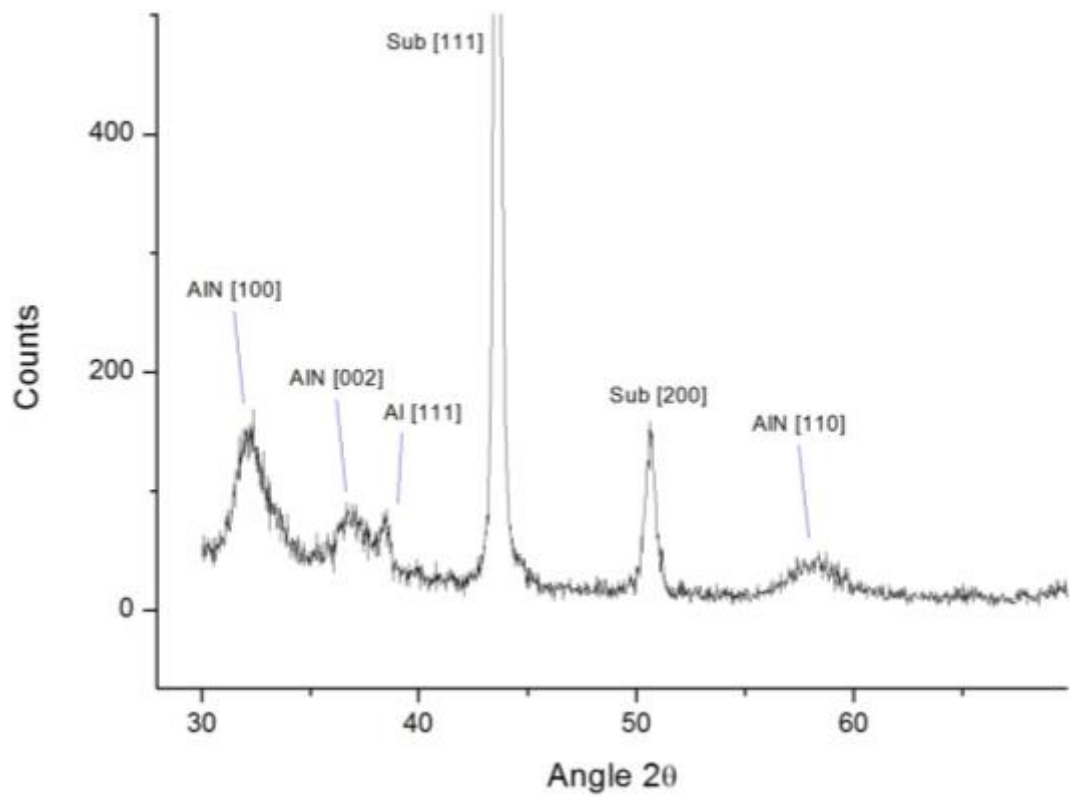


Figura 214: Sample 1869-50% N₂ , 150V Bias - Spettro XrD con tecnica Grazing Incident

D) Campione 1852: 75% N₂, sefl BIAS

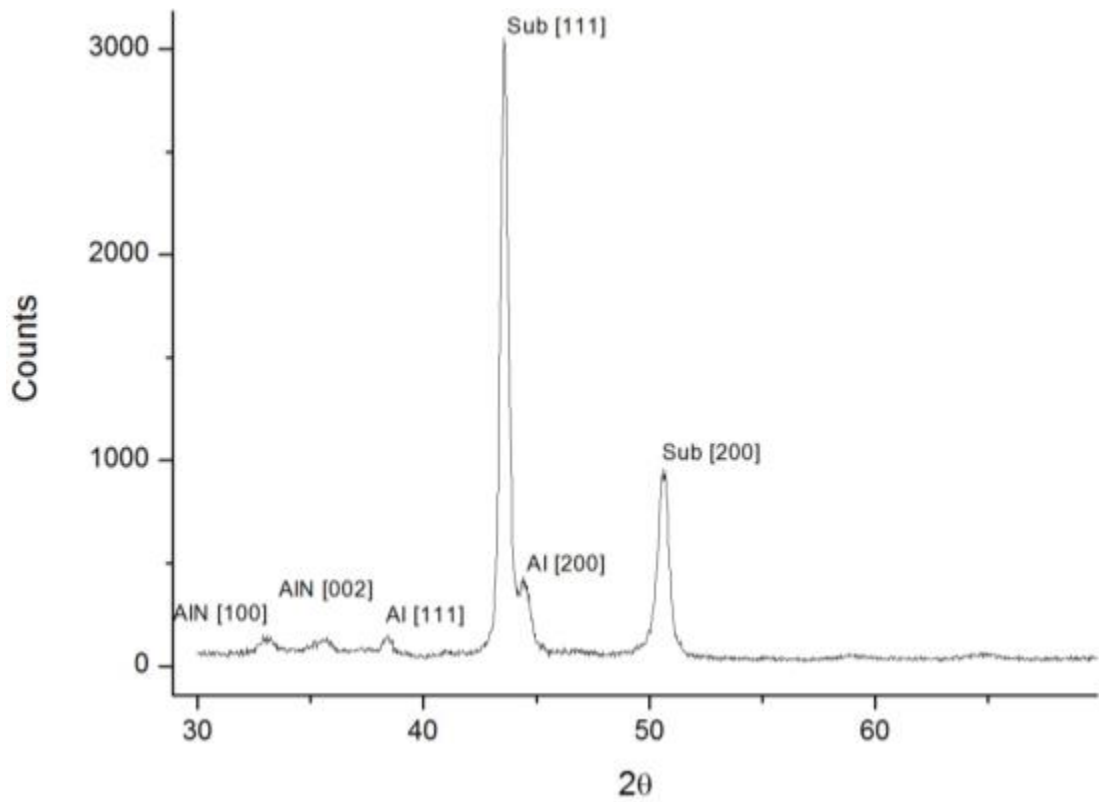


Figura 215: Sample 1852-75% N₂, Self Bias - Spettro XrD con tecnica θ - 2 θ

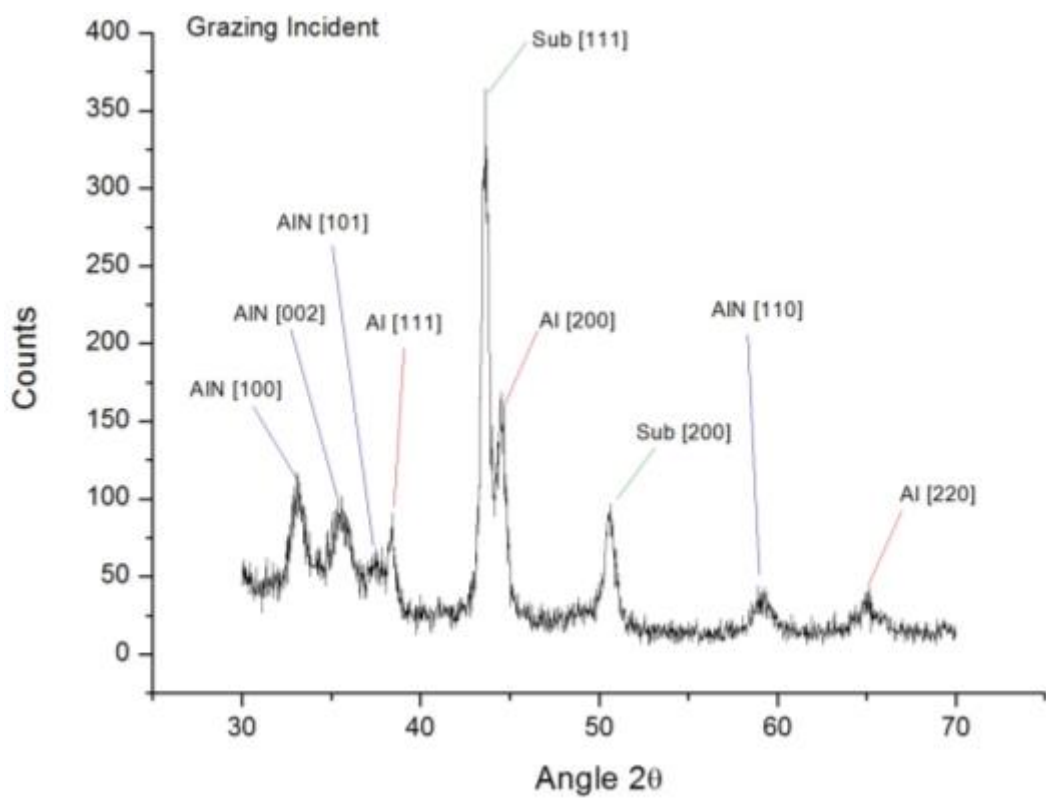


Figura 216: Sample 1852-75% N₂, Self Bias - Spettro XrD con tecnica Grazing Incident

E) Campione 1860: 75% N₂, 100V BIAS

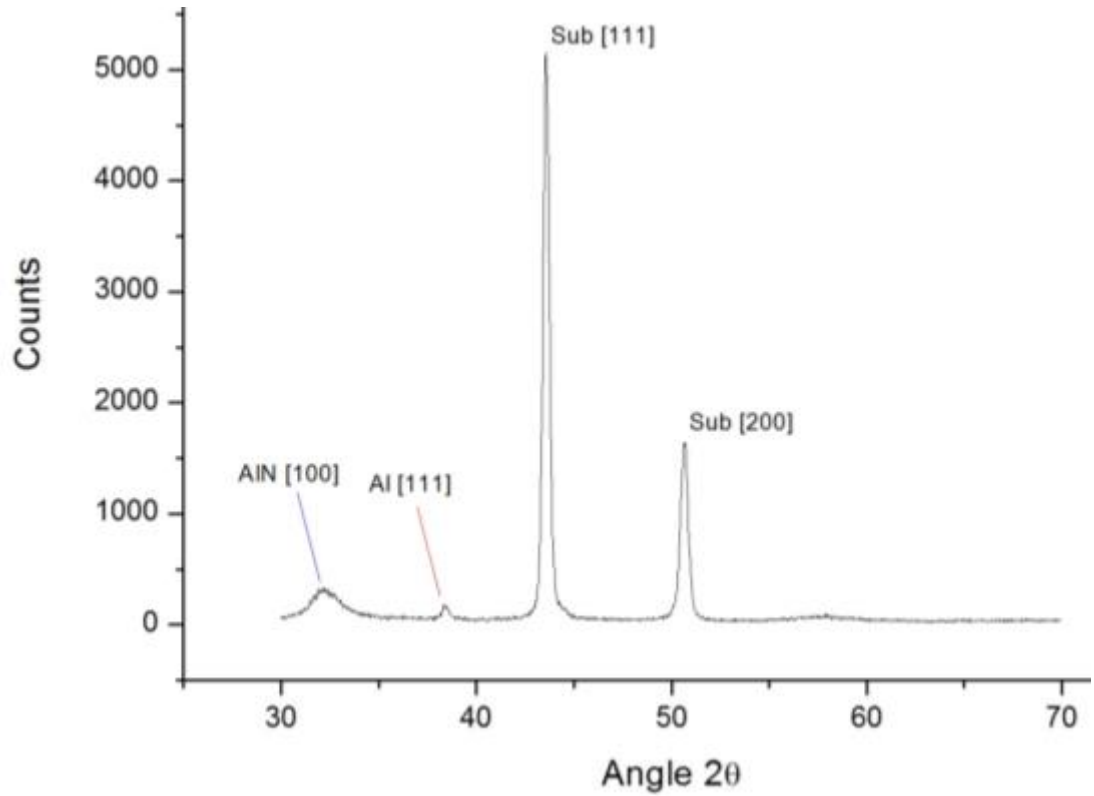


Figura 217: Sample 1860–75% N₂, 100V Bias - Spettro XrD con tecnica $\theta - 2\theta$

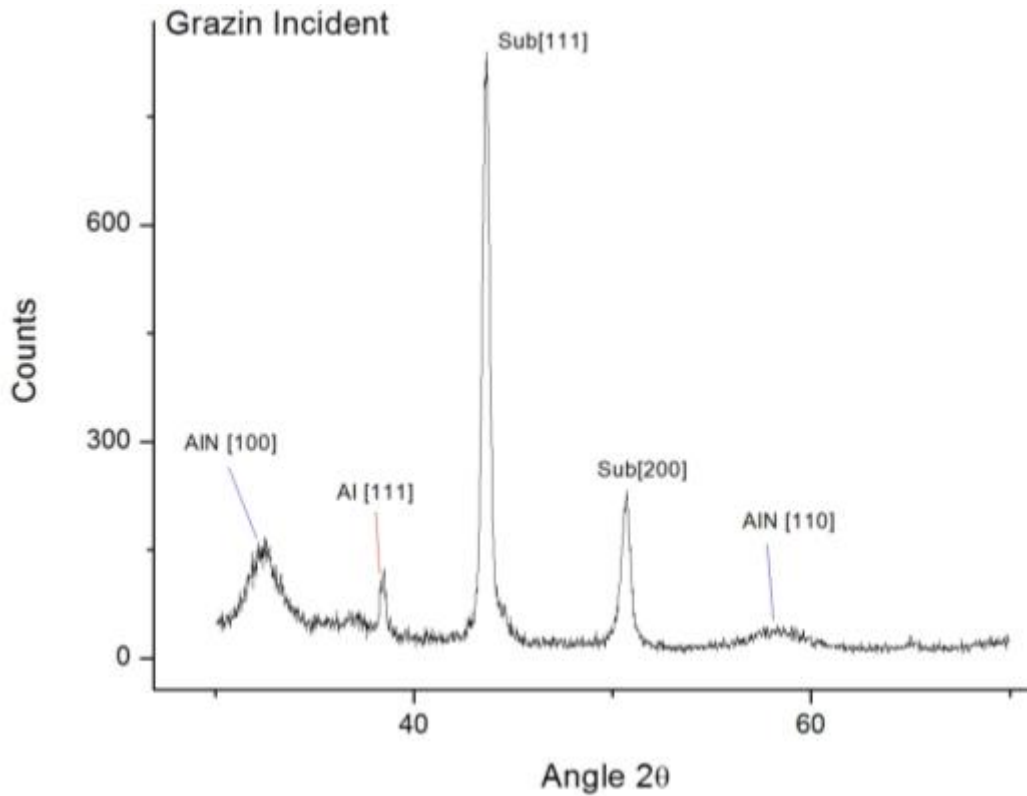


Figura 218: Sample 1860–75% N₂ , 100V Bias - Spettro XrD con tecnica Grazing Incident

F) Campione 1866: 75% N₂ , 150V BIAS

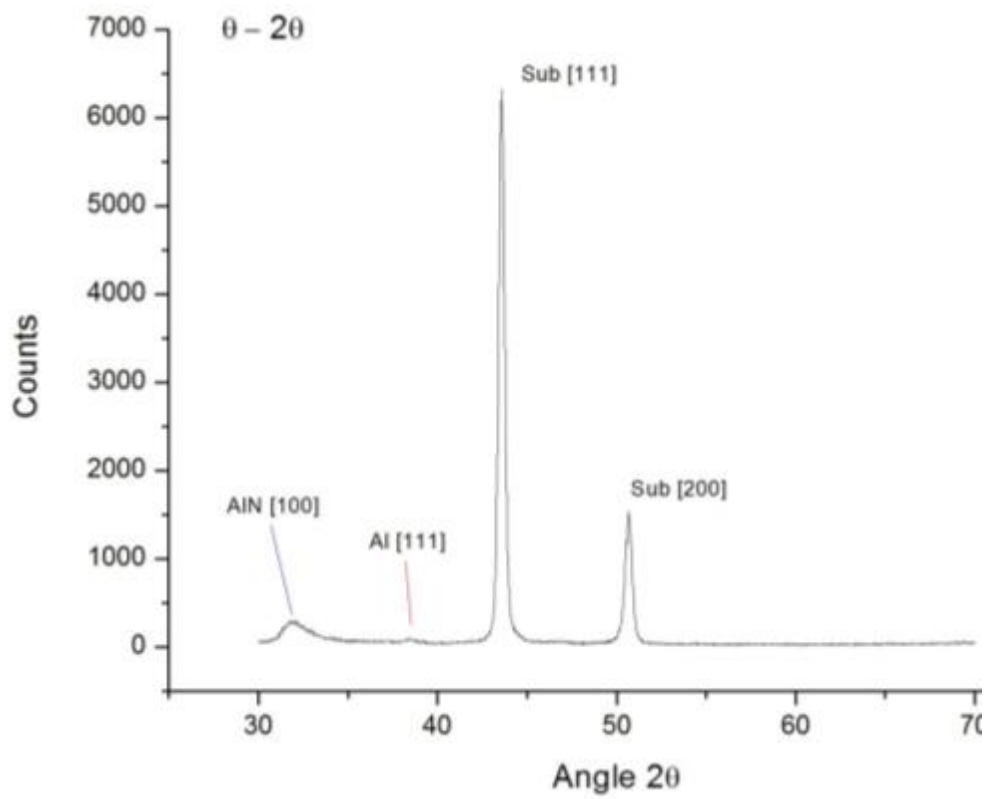


Figura 219: Sample 1866–75% N₂ , 150V Bias - Spettro XrD con tecnica $\theta - 2\theta$

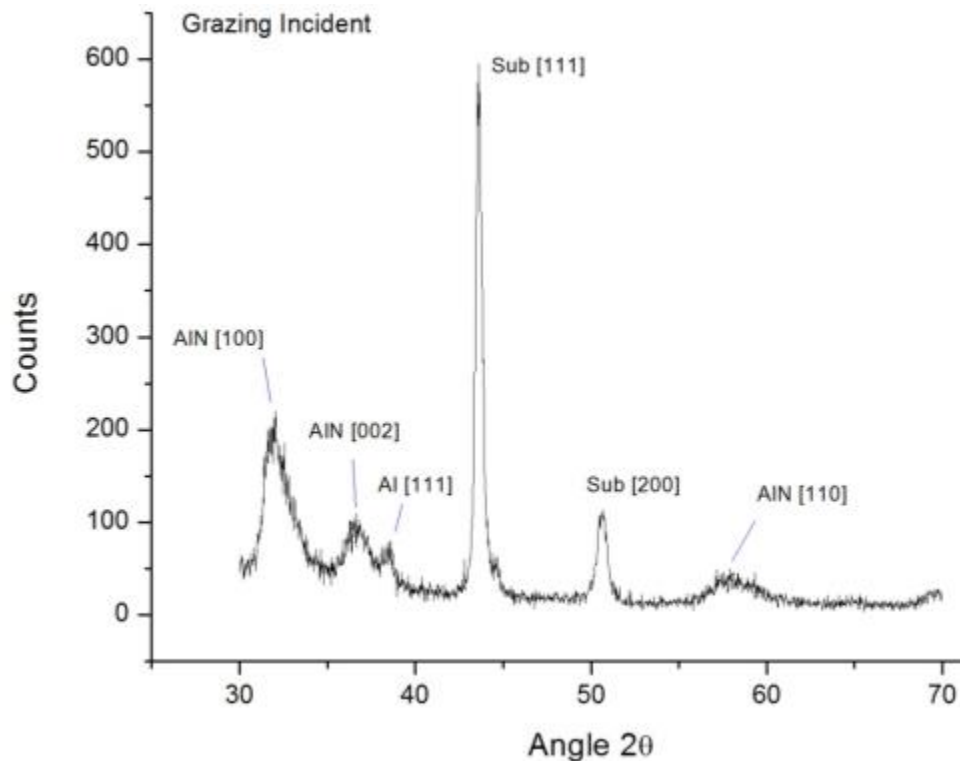


Figura 220: Sample 1866–75% N₂ , 150V Bias - Spettro XrD con tecnica Grazing Incident

Analisi dei risultati delle prove di XrD:

Osservando i grafici delle analisi XrD per i sei campioni analizzati, si può osservare che in tutte le analisi effettuate, sia con tecnica $\Theta - 2\Theta$ che con Grazing Incident, si ha un contributo sugli spettri delle strutture cristalline del substrato e del bond layer.

Per il substrato si sono riconosciuti i picchi della struttura FCC corrispondenti ai piani [111] e [200], mentre per il bond layer si riconoscono i picchi della struttura FCC corrispondenti ai piani [111] e [220].

In particolare osservando i picchi del bond layer si ha che: il picco del piano [220] è quasi assente, o presente marginalmente solo nei campioni realizzati a self bias; il picco [111] è sempre presente e ha una estensione sull'asse dell'angolo 2Θ molto stressa.

Da ciò si può dedurre che la struttura del bond layer è prevalentemente orientata secondo i piani [111] e presenta una struttura colonnare definita.

Osservando i picchi relativi alle strutture del Nitruro di Alluminio si ha che:

- Per il campione 1867: 50% N₂ , self BIAS

Si sono osservate chiaramente, sia nella tecnica $\Theta - 2\Theta$ che Grazing Incident, le strutture cristalline tipiche del AlN con i picchi relativi ai piani [100], [002], [101] e [110]. Ciò dimostra che per tale campione si ha un forte grado di cristallinità con strutture cristalline grandi e ben visibili.

- Per il campione 1868: 50% N₂ , 100V BIAS

Si sono osservate con la tecnica $\Theta - 2\Theta$ le sole strutture cristalline con i picchi relativi ai piani [100] e [101], mentre con la tecnica Grazing Incident si sono osservate le strutture cristalline con i picchi relativi ai piani [100] e molto debolmente le strutture cristalline con i picchi relativi ai piani [002], [101] e [110].

- Per il campione 1869: 50% N₂ , 150V BIAS

Con la tecnica $\Theta - 2\Theta$ si è osservata la sola struttura cristallina relativa al piano [100], mentre con la tecnica Grazing Incident si sono osservate le strutture cristalline con i picchi relativi ai piani [100], [002] e [110].

- Per il campione 1852: 75% N₂ , sefl BIAS

Si sono riscontrati approssimativamente gli stessi picchi trovati sul campione 1867, ovvero, si sono osservate chiaramente, sia nella tecnica $\Theta - 2\Theta$ che Grazing Incident, le strutture cristalline tipiche del AlN con i picchi relativi ai piani [100], [002], [101] e [110]. Anche in questo caso si ha pertanto una forte cristallinità del film. Da ciò si può dedurre una prima considerazione sull'influenza del bias come inibitore del fattore di crescita di strutture cristalline.

- Per il campione 1860: 75% N₂ , 100V BIAS

Si sono osservate con la tecnica $\Theta - 2\Theta$ le sole strutture cristalline con i picchi relativi al piano [100], mentre con la tecnica Grazing Incident si sono osservate le strutture cristalline con i picchi relativi ai piani [100] e [110] e molto debolmente (quasi confuse con il rumore di fondo) le strutture cristalline con i picchi relativi ai piani [002] e [101].

- Per il campione 1866: 75% N₂ , 150V BIAS

Si sono riscontrati spettri molto simili a quelli osservati per il campione 1869 ovvero, con la tecnica $\Theta - 2\Theta$ si è osservata la sola struttura cristallina relativa al piano [100], mentre con la tecnica Grazing Incident si sono osservate le strutture cristalline con i picchi relativi ai piani [100], [002] e [110].

Incrociando i dati relativi alle classi di campioni relativi alla stessa concentrazione di N₂ e sovrapponendo gli spettri ottenuti ai tre livelli di bias, si può notare un interessante fenomeno di traslazione dei picchi [100] e [002] delle strutture cristalline del Nitruro di Alluminio all'aumentare del bias.

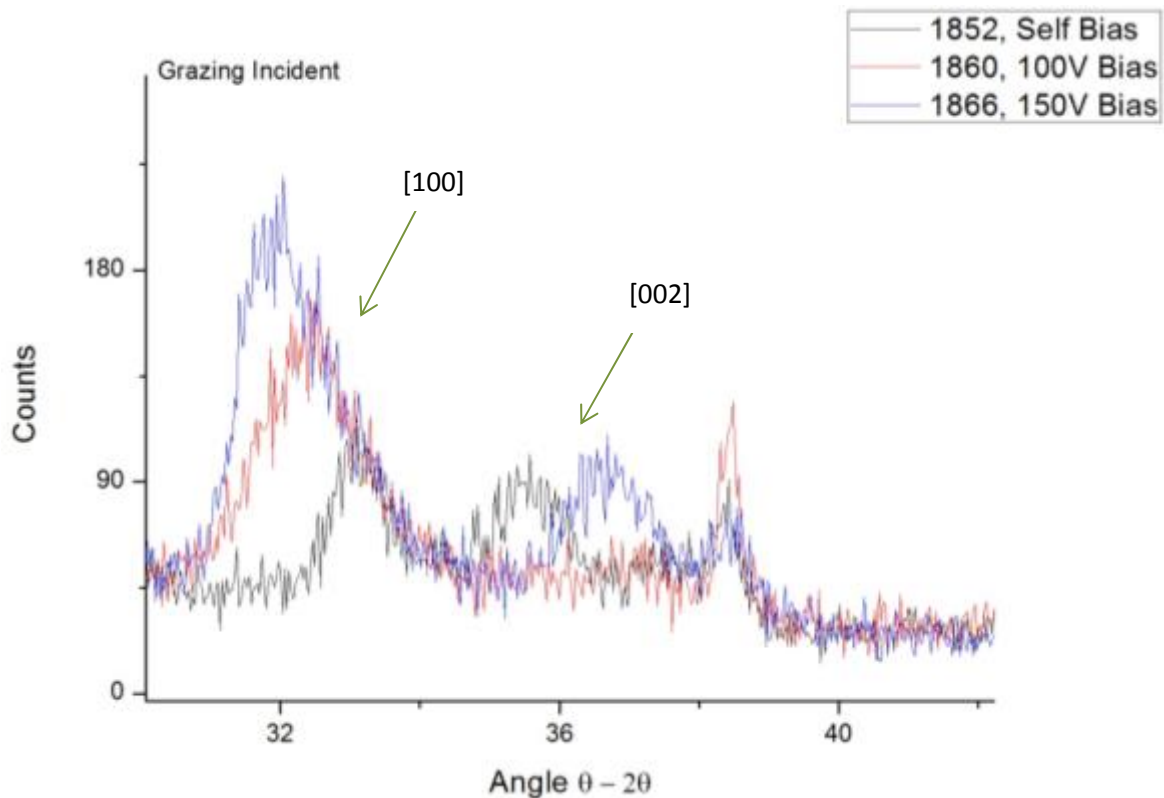


Figura 221: Confronto degli spettri Grazing Incident dei campioni a 75% N₂ per i tre livelli di bias

Nella Figura 221 si può notare come i picchi corrispondenti ai piani [100] si spostino verso sinistra all'aumentare del bias.

La traslazione dell'angolo Θ rispetto al valore noto in letteratura significa che la struttura risulta deformata rispetto alle dimensioni normali della cella elementare della wurtzite

hcp. In base alla legge di Brag (Equazione 54), uno spostamento dell'angolo Θ verso sinistra significa che i piani paralleli del picco in questione sono espansi rispetto alle condizioni normali, uno spostamento dell'angolo Θ verso destra l'opposto ovvero sono contratti

Ciò dimostra che la struttura cristallina dei campioni esaminati in Figura 221 si espande secondo i piani [100] all'aumentare del bias.

Nella stessa figura si nota inoltre una traslazione, in senso opposto, per i picchi corrispondenti ai piani [002]. In particolare si osserva che le condizioni di deposizione a 150V produce una traslazione consistente del picco verso destra, mentre le condizioni di deposizione a 100V inibisce totalmente la formazione di strutture cristalline orientate secondo tale direzione.

Tralasciando le condizioni di deposizione a 100V, per le quali non si ha osservazione dei piani [002], si può asserire che la struttura cristallina dei campioni esaminati in Figura 221 si comprime secondo i piani [002] all'aumentare del bias.

Il fenomeno appena descritto è schematizzato in Figura 222.

Ovvero si ha sulla stessa direzione pressoché ortogonale alla superficie i piani [100] dilatati e i piani [002] compressi.

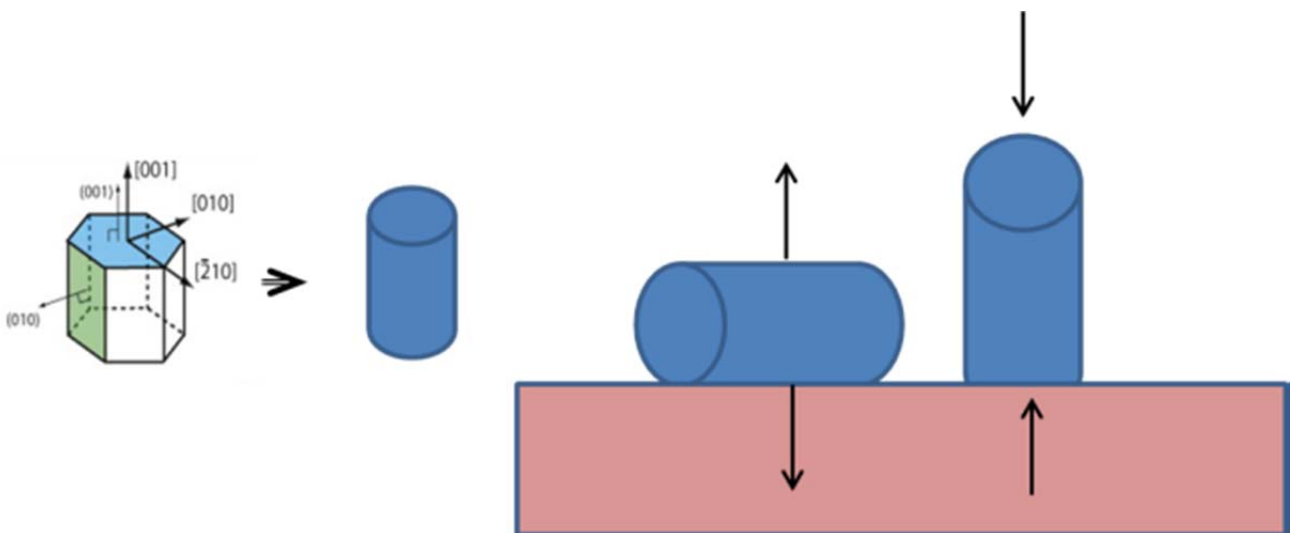


Figura 222: Effetto di deformazione della cella hcp in funzione del bias

In particolare, le strutture cristalline osservate in Figura 221 sono state ottenute mediante tecnica Grazing Incident, pertanto i piani cristallini osservati non sono esattamente paralleli alla superficie del campione.

Considerando la disposizione geometrica della sorgente raggi X e del campione al momento del rilevamento dei picchi [100] e applicando (Equazione 55) si ha che i piani [100] e [002] osservati in Figura 221 sono inclinati di circa 14° rispetto alla normale alla superficie, ovvero hanno il vettore normale Q di inclinato con angolo $\phi = 76^\circ$ (Figura 320).

Considerando ora le analisi effettuate mediante tecnica $\Theta - 2\Theta$, osserviamo uno stesso trend di comportamento delle strutture cristalline (Figura 223).

In questo caso è molto evidente una traslazione dei picchi [100] tra le condizioni di self bias e quelle di 100V e 150V.

L'acquisizione dei picchi [002] non permette speculazioni, in quanto non sono osservate strutture cristalline orientate secondo i piani [002] nelle condizioni di deposizione a 100V e 150V.

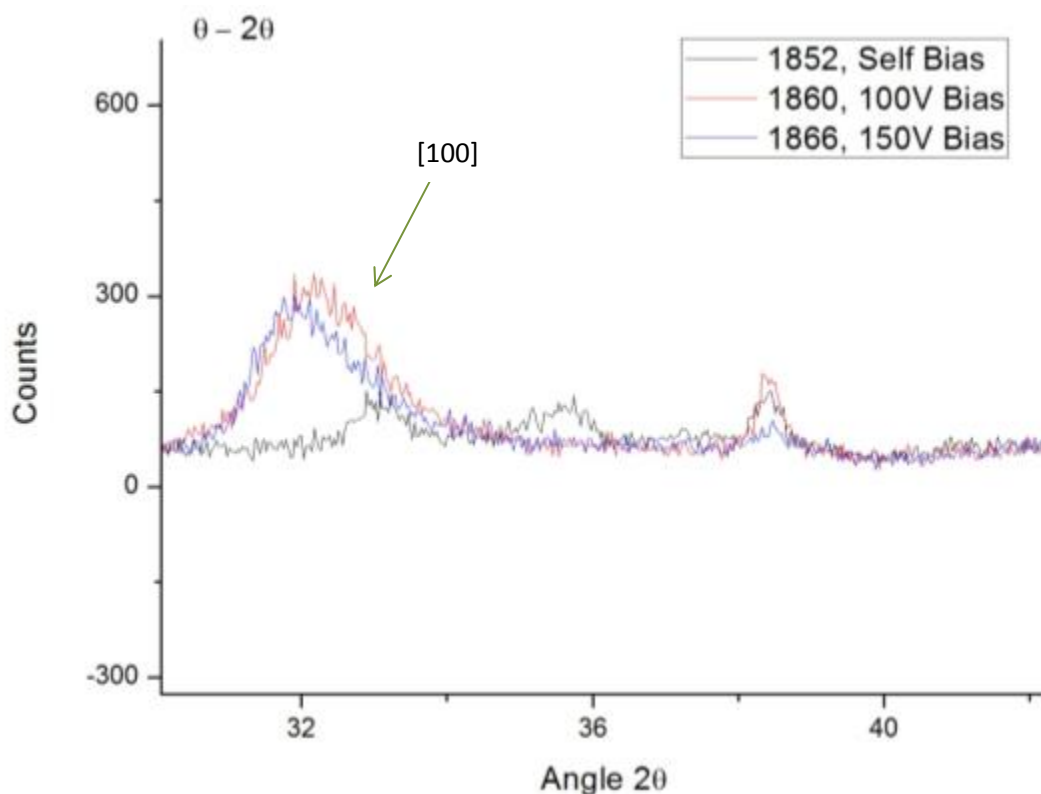


Figura 223: Confronto degli spettri $\Theta - 2\Theta$ dei campioni a 75% N_2 per i tre livelli di bias

Concentrandosi sulle traslazioni dei picchi [100] nelle due diverse tecniche ($\Theta - 2\Theta$ e Grazing Incident) si osserva che gli spostamenti in funzione del bias sono pressoché identici in tutte e due le tecniche di acquisizioni.

I valori di counts e angolo 2Θ dei picchi [100] in Figura 221 e Figura 223 sono riassunti nella tabella sottostante.

75 % N2				75 % N2			
Piani [100] - $\Theta-2\Theta$				Piani [100] - GR			
Sample	Bias	2Θ	Counts	Sample	Bias	2Θ	Counts
1852	Self Bias	33,08	147	1852	Self Bias	33,18	112
1860	100V	32,197	330	1860	100V	32,33	160
1866	150V	31,9	313	1866	150V	31,8	208

Tabella 21: Picchi dei piani [100] per i campioni a 75% N2

Poiché le due tecniche $\Theta - 2\Theta$ e Grazing Incident “vedono” rispettivamente i piani paralleli alla superficie del campione e quelli inclinati di 14° ; il fatto di avere la stessa deformazione della cella hcp indipendentemente dall’inclinazione della struttura cristallina sulla superficie comporta, inevitabilmente, che la deformazione riscontrata è anisotropa.

Ciò può essere la causa della deformazione discorde dei due piani [100] in espansione e [002] in compressione.

Ovvero le condizioni di deposizione a bias crescente promuovono la crescita di strutture cristalline di wurtzite hcp deformate in compressione sui piani [002] e deformate in espansione secondo i piani [100], indipendentemente all’orientamento di crescita rispetto alla superficie di nucleazione.

Di seguito, per completezza, vengono esposti i valori di counts e angolo 2Θ dei picchi [002] relativi alle Figura 221 e Figura 223.

Non è stato possibile misurare i picchi [002] in tutte le condizioni di deposizione. Risulta chiaramente la sola traslazione dalle condizioni di sefl bias a 100V per le acquisizioni con tecnica Grazing Incident.

75 % N2				75 % N2			
Piani [002] - θ -2 θ				Piani [002] - GR			
Sample	Bias	2 θ	Counts	Sample	Bias	2 θ	Counts
1867	Self Bias	35,6	140	1867	Self Bias	35,5	96,7
1868	100V	-	-	1868	100V	36,6	108
1869	150V	-	-	1869	150V	-	-

Tabella 22: Picchi dei piani [002] per i campioni a 75% N2

Considerando ora i campioni realizzati nelle condizioni a 50 % di N2 osserviamo che la presenza del bias ha un effetto analogo ai campioni realizzati con 75 % di N2.

Nelle Figura 224 e Figura 225 si può notare come, anche in questo caso i picchi [100] si spostano verso sinistra all'aumentare del bias.

Ciò dimostra che anche per i campioni con 50% di N2 la struttura cristallina si espande secondo i piani [100] all'aumentare del bias.

Si osserva inoltre un medesimo trend dei rivestimenti realizzati a 75% di N2 per i picchi corrispondenti ai piani [002], ovvero all'aumentare del bias si ha una traslazione verso destra, corrispondente a una compressione della struttura cristallina.

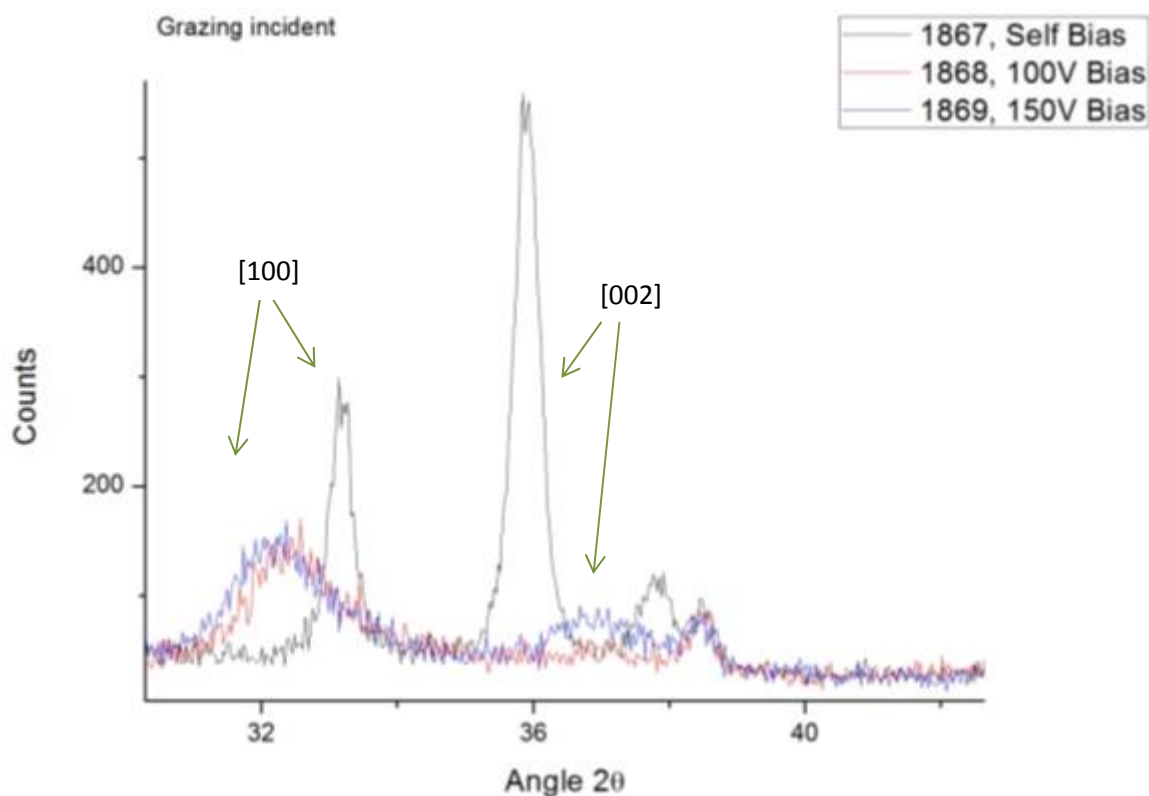


Figura 224: Confronto degli spettri Grazing Incident dei campioni a 50% N₂ per i tre livelli di bias

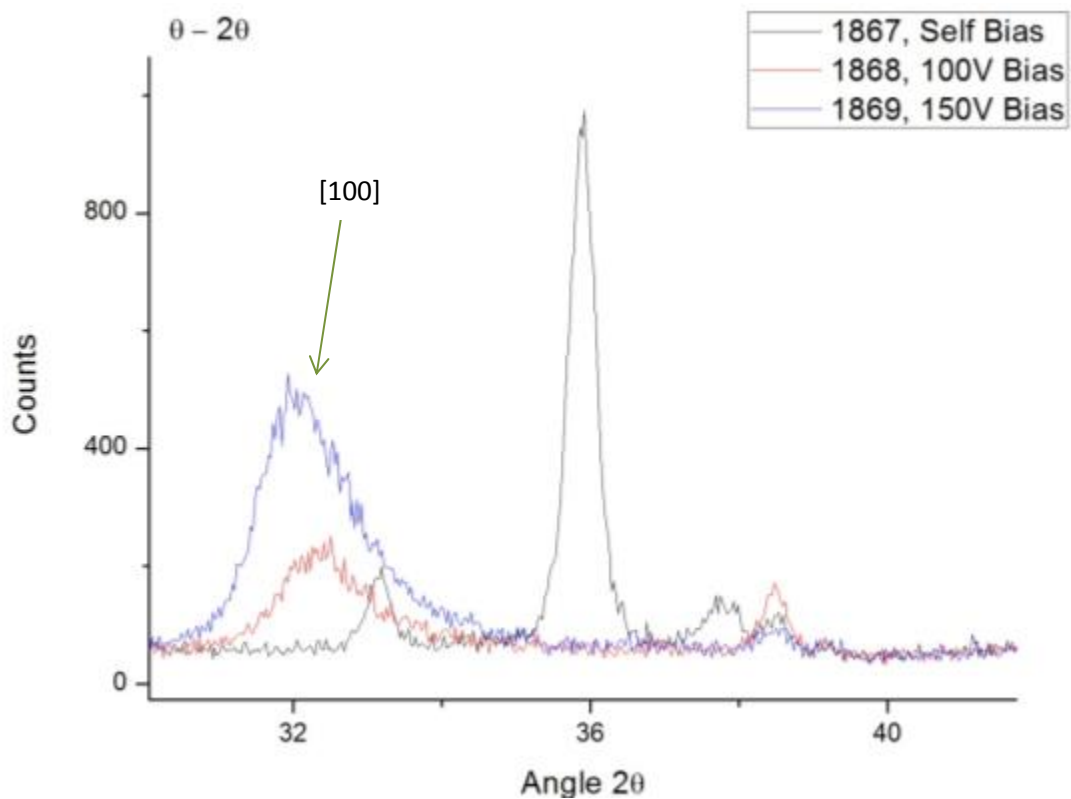


Figura 225: Confronto degli spettri $\theta - 2\theta$ dei campioni a 50% N₂ per i tre livelli di bias

Nelle tabelle sottostanti vengono riassunti i val di conts e angoli 2θ dei picchi corrispondenti ai piani [100] e [002] secondo le due tecniche di acquisizione.

50 % N ₂				50 % N ₂			
Piani [100] - θ -2 θ				Piani [100] - GR			
Sample	Bias	2 θ	Counts	Sample	Bias	2 θ	Counts
1867	Self Bias	33,164	207	1867	Self Bias	33,19	290
1868	100V	32,33	244	1868	100V	32,4	170
1869	150V	32	525	1869	150V	32,1	167

Tabella 23: Picchi dei piani [100] per i campioni a 50% N₂

50 % N ₂				50 % N ₂			
Piani [002] - θ -2 θ				Piani [002] - GR			
Sample	Bias	2 θ	Counts	Sample	Bias	2 θ	Counts
1867	Self Bias	35,9	971	1867	Self Bias	35,9	560
1868	100V	-	-	1868	100V	36,9	60
1869	150V	-	-	1869	150V	36,9	90

Tabella 24: Picchi dei piani [002] per i campioni a 50% N₂

Anche in questo caso si osserva che la traslazione è indipendente dall'inclinazione dei piani osservati inoltre, i valori riscontrati sono pressoché identici e quelli riscontrati per i campioni a 75% di N₂.

Ciò dimostra che le deformazioni delle celle hcp del Nitruro di Alluminio sono effettivamente causa del solo effetto del bias e si ha una indipendenza della concentrazione del gas reattivo.

Un'altra considerazione importante si può fare osservando la Figura 226 sottostante, la quale riporta i risultati delle analisi XrD sui campioni realizzati al 50% di N₂ e condizioni di self bias.

In questa figura vengono riportati sovrapposti ai picchi riscontrati per le strutture cristalline del film di AlN i valori percentuali dei picchi noti in letteratura per le polveri di AlN.

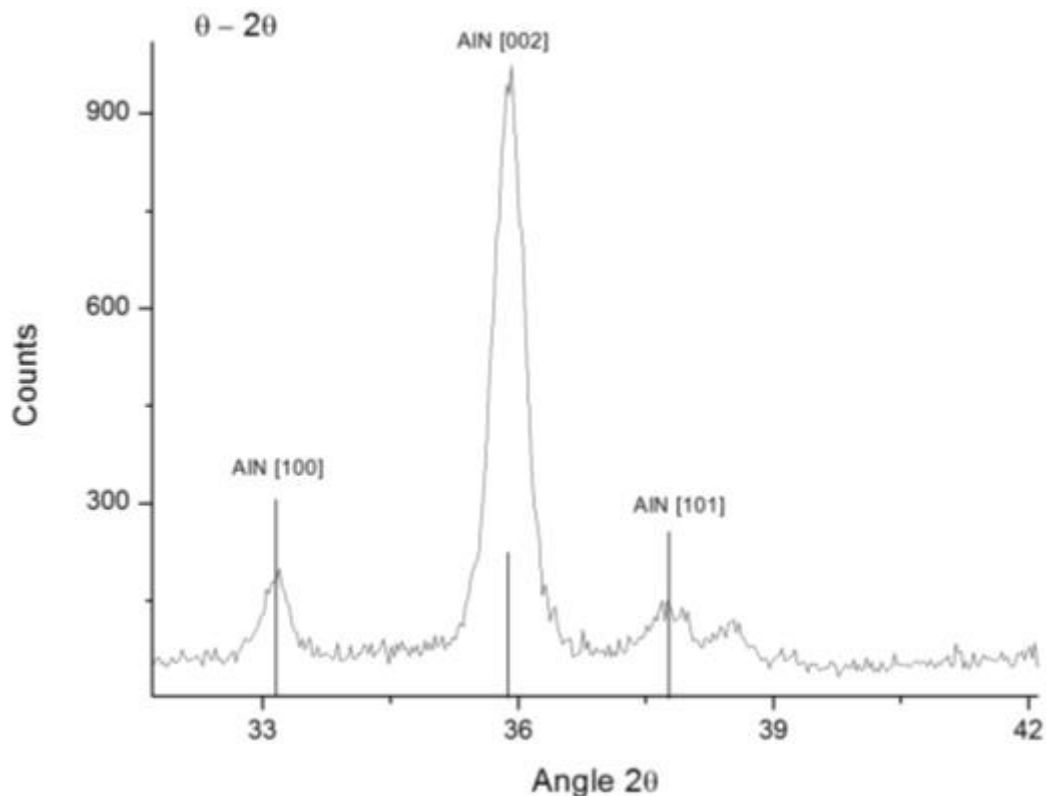


Figura 226: Sample 1867-50% N₂, Self Bias - Spettro XrD con tecnica $\theta - 2\theta$

Dall'analisi della figura si nota che il picco [002] è molto più elevato rispetto alle condizioni note da letteratura per I e polveri. Ciò implica che la struttura ottenuta con tali condizioni di deposizione ha strutture cristalline fortemente orientate secondo i piani [002].

Nella figura sottostante viene esposto uno schema semplificato dell'orientamento preferenziale delle strutture cristalline in tali condizioni di deposizione.

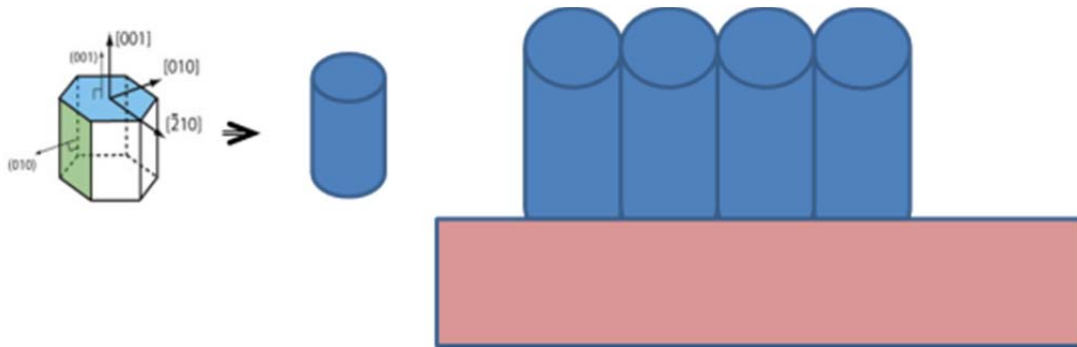


Figura 227: Rappresentazione dell'orientamento di crescita del AlN nelle condizioni di 50% N₂ e self bias

Una disposizione cristallina fortemente orientata secondo i piani [002] ha il notevole vantaggio di conferire al film proprietà piezoelettriche secondo le direzioni normali alla superficie del rivestimento.

6.3.4 Studio delle proprietà meccaniche di durezza e modulo elastico

Al fine di valutare le caratteristiche meccaniche di durezza e modulo elastico sono stati sottoposti i rivestimenti di AlN a tecniche di nanoindentazione. Mediante tale tecnica è stato possibile estrapolare i valori di durezza e modulo elastico medi (valutati tra i 45nm e 55nm) e in funzione dell'affondamento dell'indentatore.

Al fine di chiarire ed illustrare maggiormente la tecnica utilizzata, nel successivo capitolo vengono esposti i principi base delle prove di nanoindentazione.

Risultati sperimentali delle prove di nanoindentazione:

Ogni rivestimento è stato sottoposto una serie di nanoindentazioni (venti per ogni campione), al fine di ottenere informazioni statisticamente valide.

Di seguito vengono riportati i valori numerici e i grafici delle analisi effettuate.

A) Campione 1867: 50% N₂, sefl BIAS

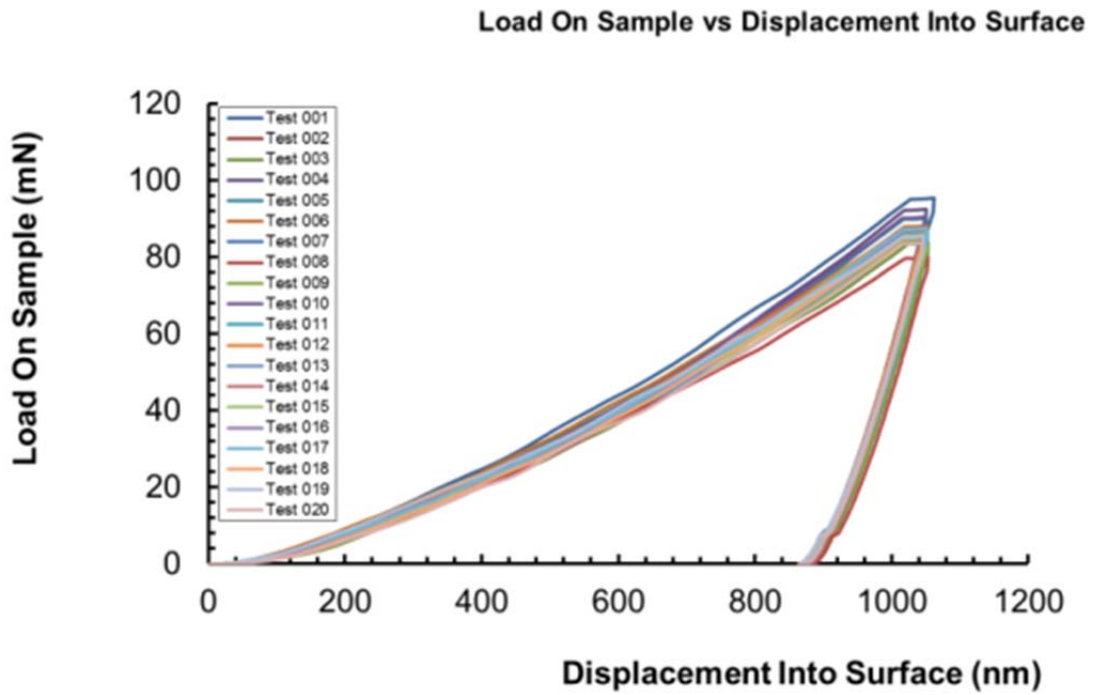


Figura 228: Sample 1867–50% N₂ , Self Bias – Load vs Displacement

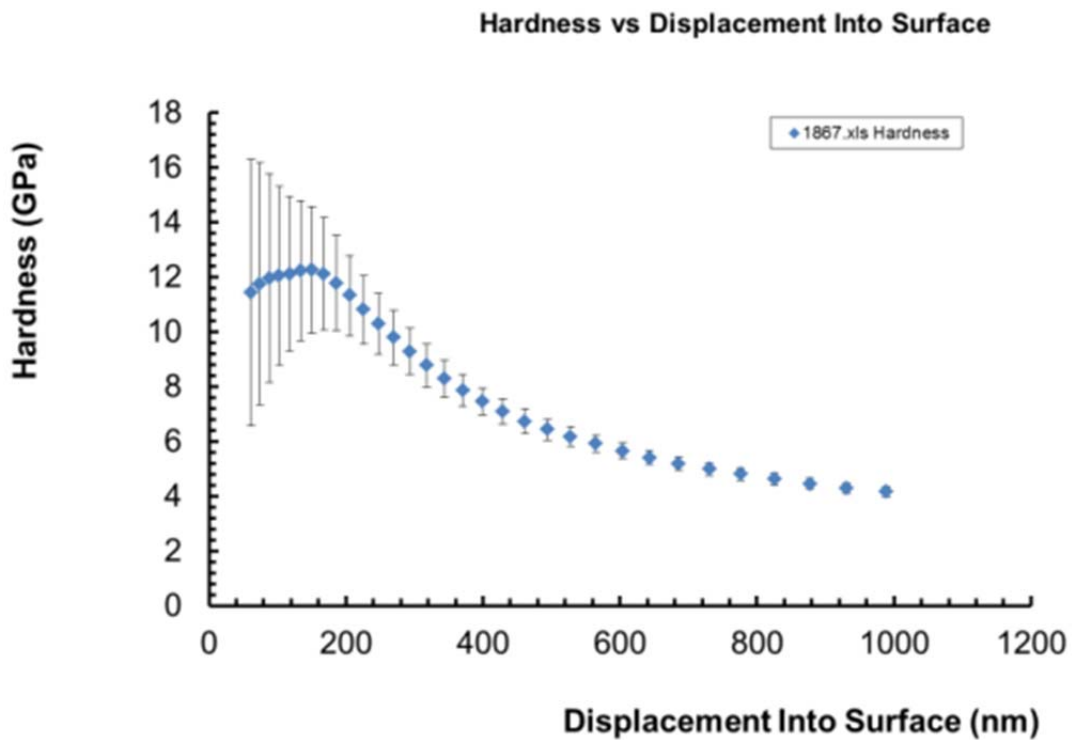


Figura 229: Sample 1867–50% N₂ , Self Bias – Hardness vs Displacement

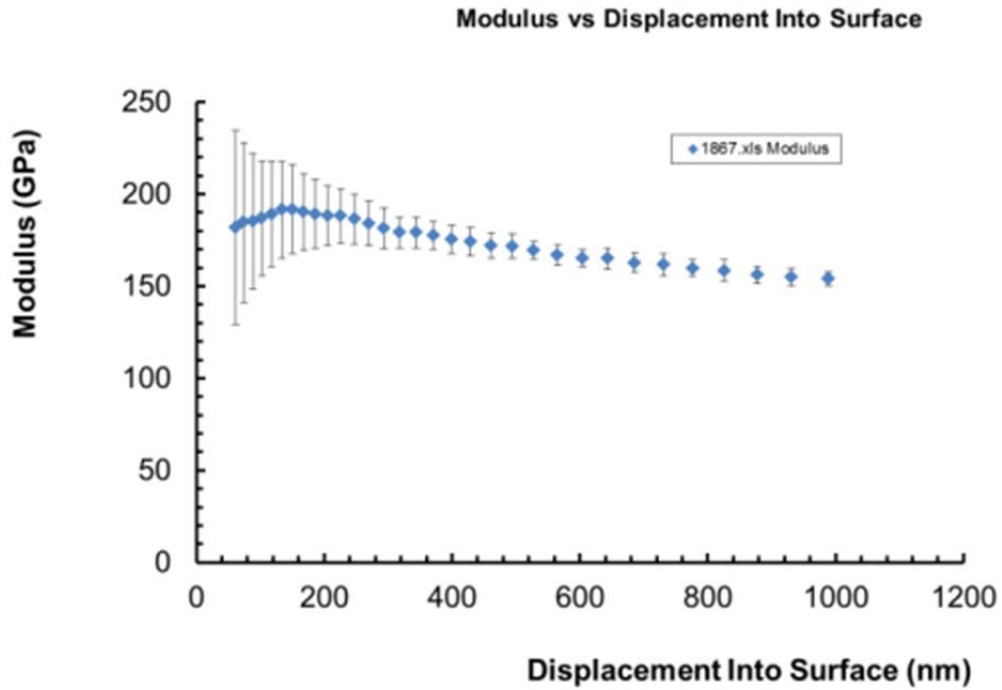


Figura 230: Sample 1867–50% N₂ , Self Bias – Modulus vs Displacement

I valori medi di durezza e modulo elastico, valutati nell'intervallo di affondamento tra 45 nm e 55 nm, sono di seguito riportati:

	Avg Modulus (45-55 nm) [GPa]	Avg Hardness (45-55 nm) [GPa]
Mean	178,9042	10,78741
Std. Dev.	59,3994	4,88856

Tabella 25: Valori medi di durezza e modulo elastico, Campione 1867

B) Campione 1868: 50% N₂, 100V BIAS

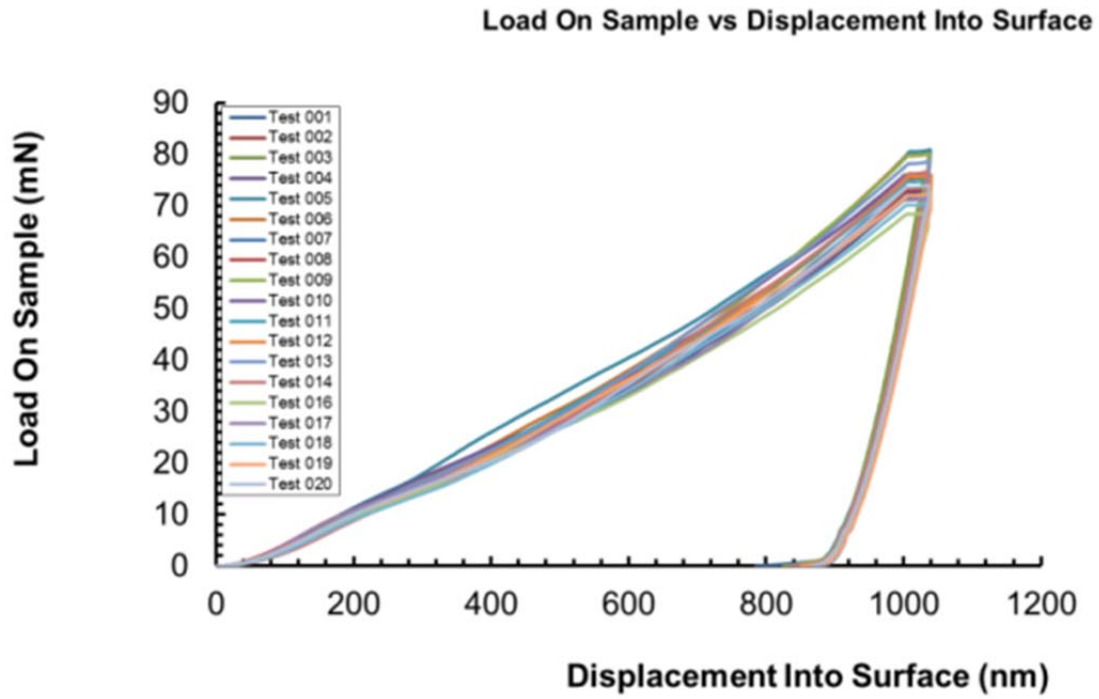


Figura 231: Sample 1868–50% N₂ , 100V Bias – Load vs Displacement

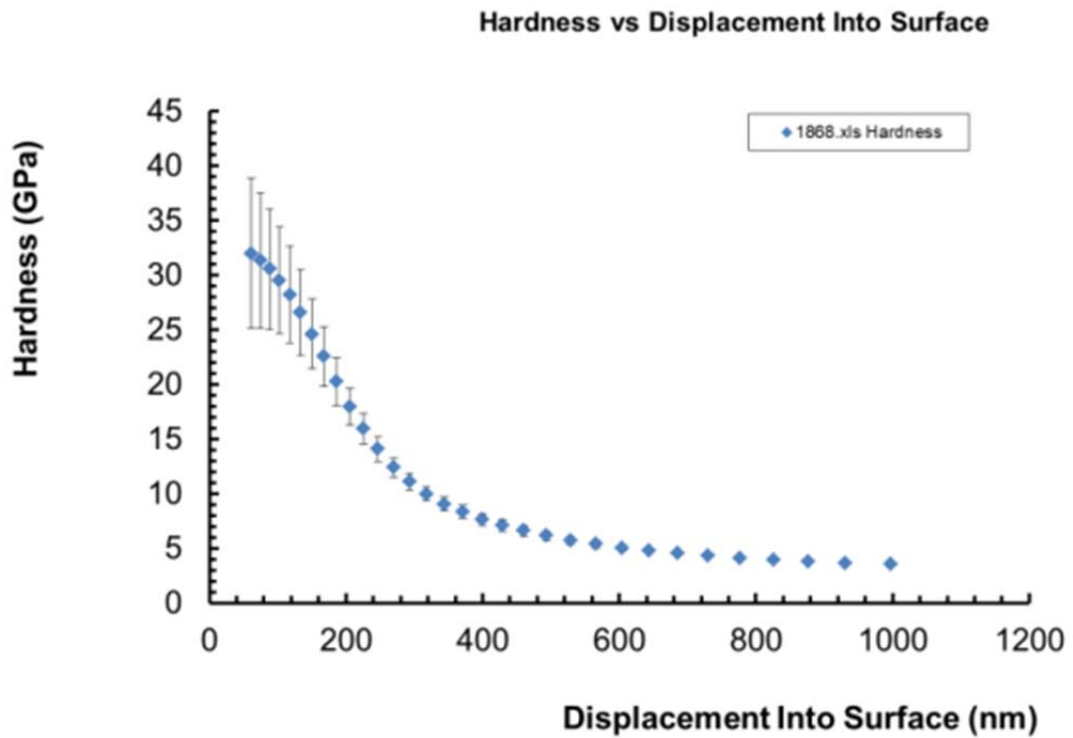


Figura 232: Sample 1868–50% N₂ , 100V Bias – Hardness vs Displacement

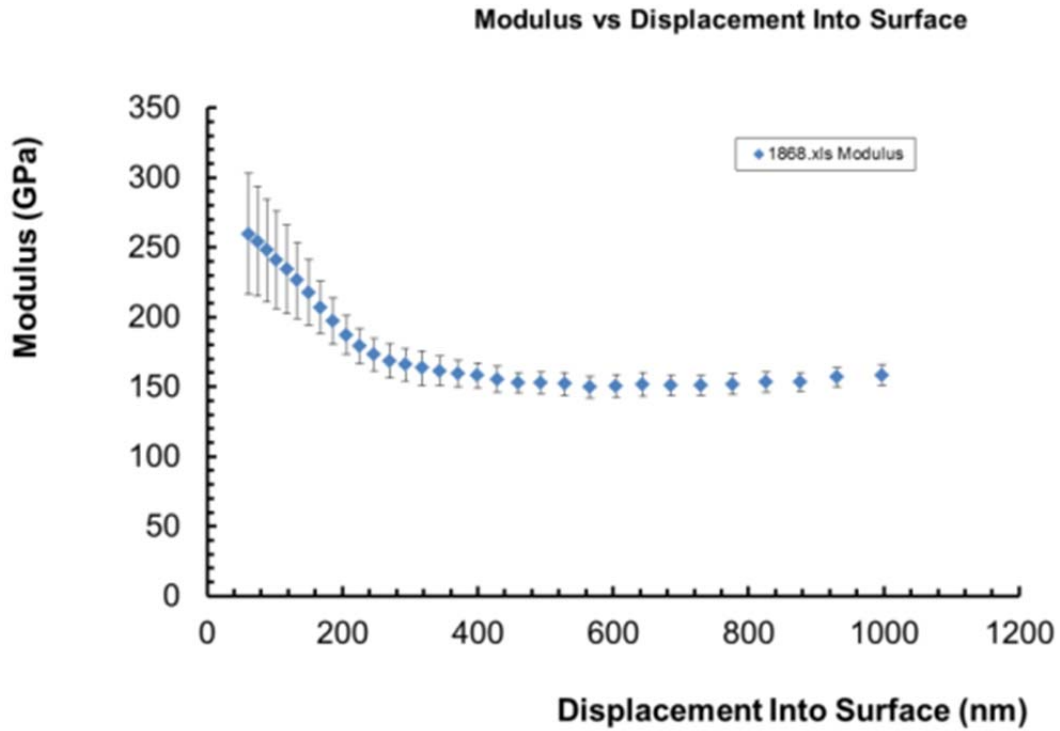


Figura 233: Sample 1868–50% N₂ , 100V Bias – Modulus vs Displacement

I valori medi di durezza e modulo elastico, valutati nell’intervallo di affondamento tra 45 nm e 55 nm, sono di seguito riportati:

	Avg Modulus (45-55 nm) [GPa]	Avg Hardness (45-55 nm) [GPa]
Mean	266,1271	32,30435
Std. Dev.	47,9794	7,46096

Tabella 26: Valori medi di durezza e modulo elastico, Campione 1868

C) Campione 1869: 50% N₂ , 150V BIAS

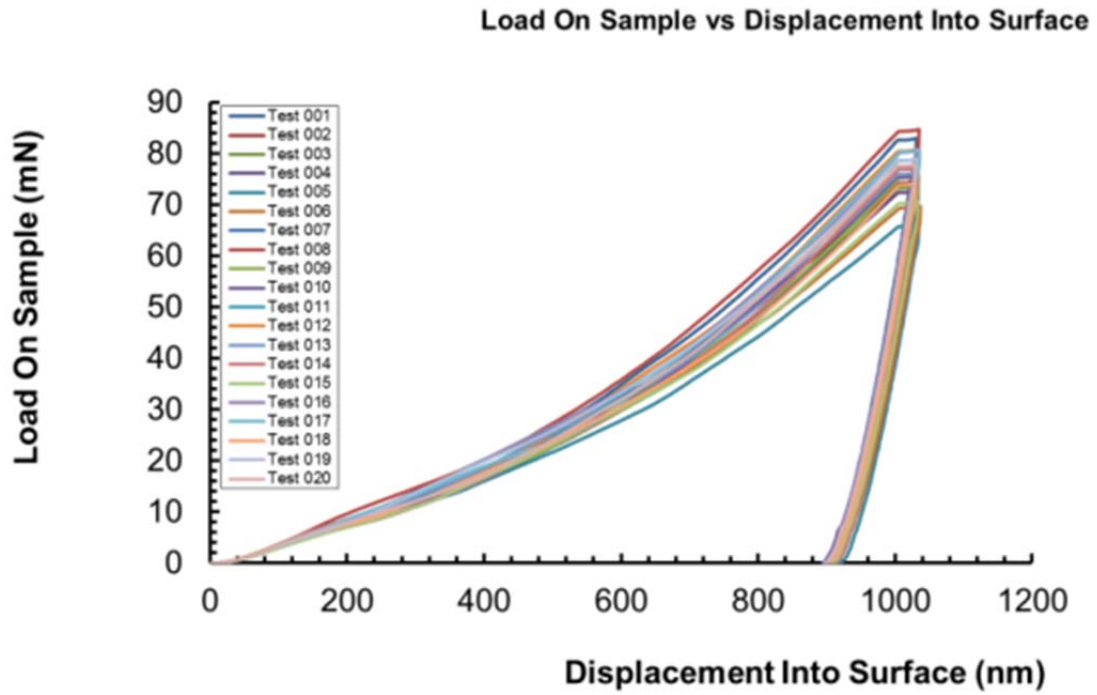


Figura 234: Sample 1869–50% N₂ , 150V Bias – Load vs Displacement

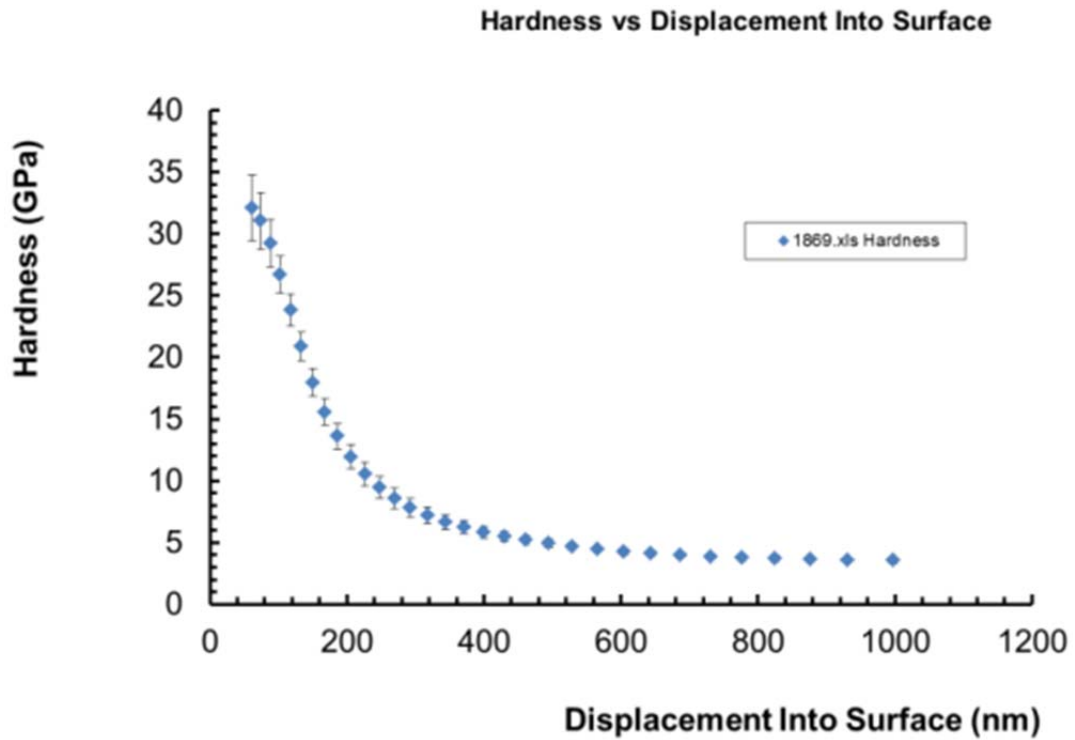


Figura 235: Sample 1869–50% N₂ , 150V Bias – Hardness vs Displacement

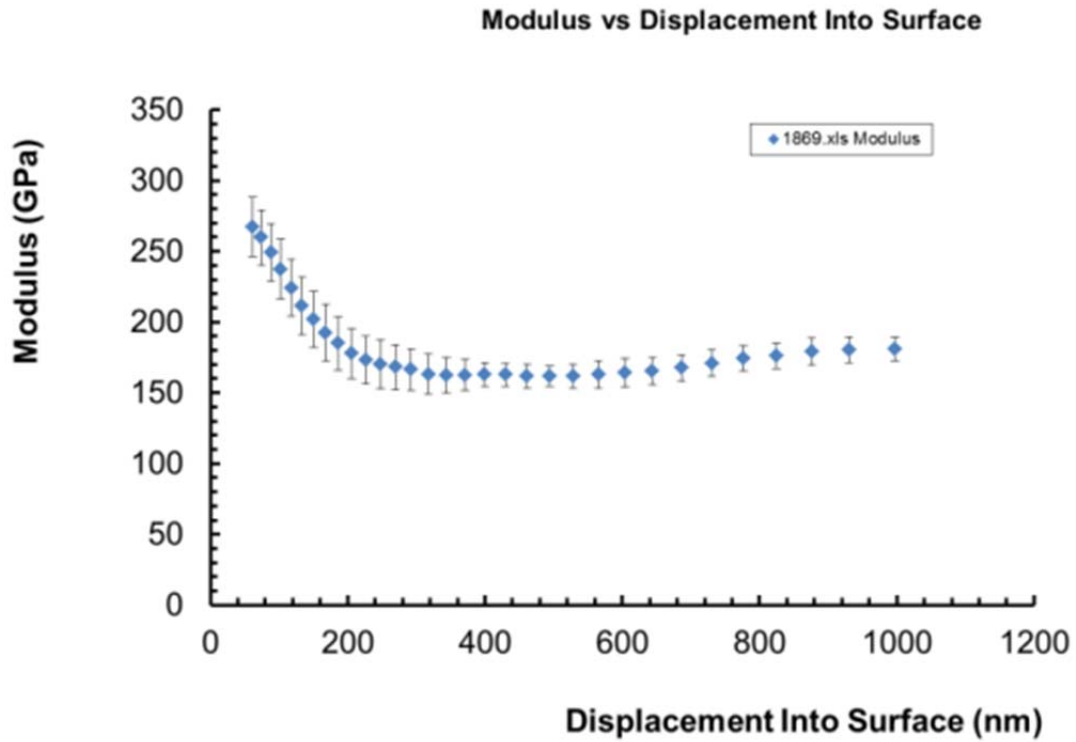


Figura 236: Sample 1869–50% N₂ , 150 Bias – Modulus vs Displacement

I valori medi di durezza e modulo elastico, valutati nell'intervallo di affondamento tra 45 nm e 55 nm, sono di seguito riportati:

	Avg Modulus (45-55 nm) [GPa]	Avg Hardness (45-55 nm) [GPa]
Mean	270,9138	32,42222
Std. Dev.	22,2502	3,20293

Tabella 27: Valori medi di durezza e modulo elastico, Campione 1869

D) Campione 1852: 75% N₂, Self BIAS

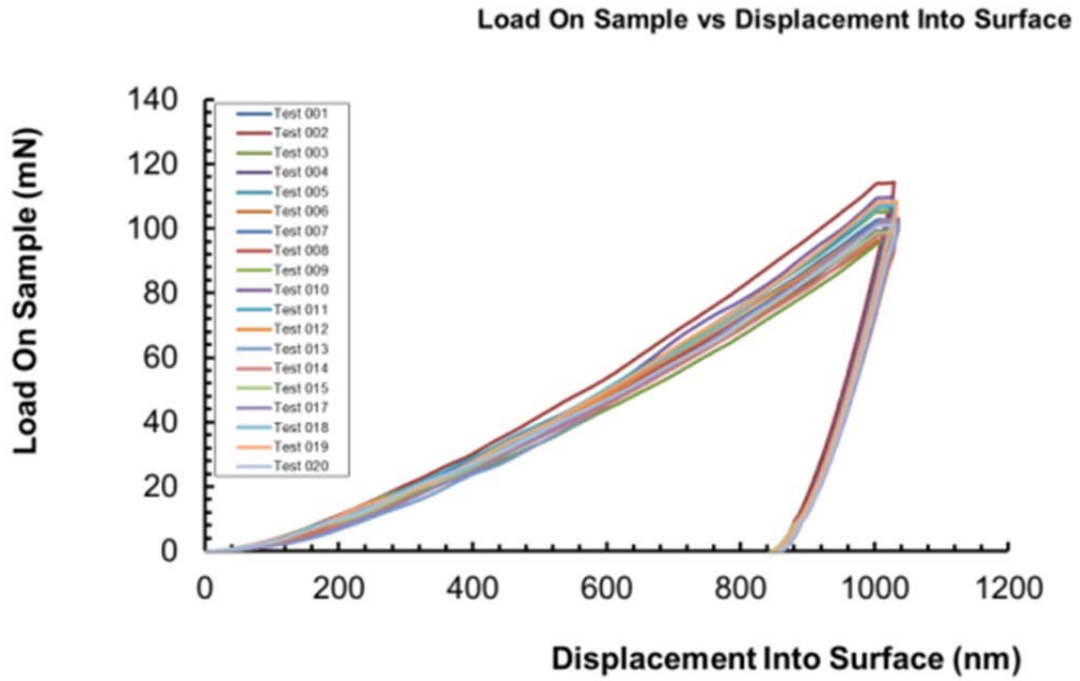


Figura 237: Sample 1852–75% N₂ , Self Bias – Load vs Displacement

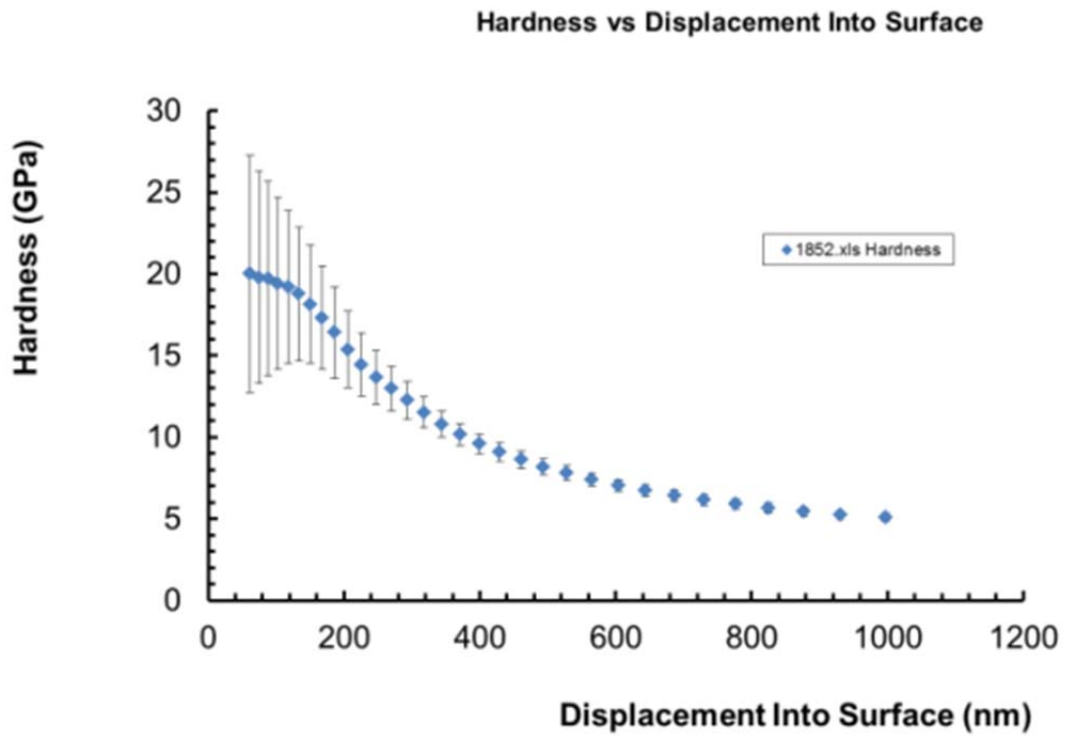


Figura 238: Sample 1852–75% N₂ , Self Bias – Hardness vs Displacement

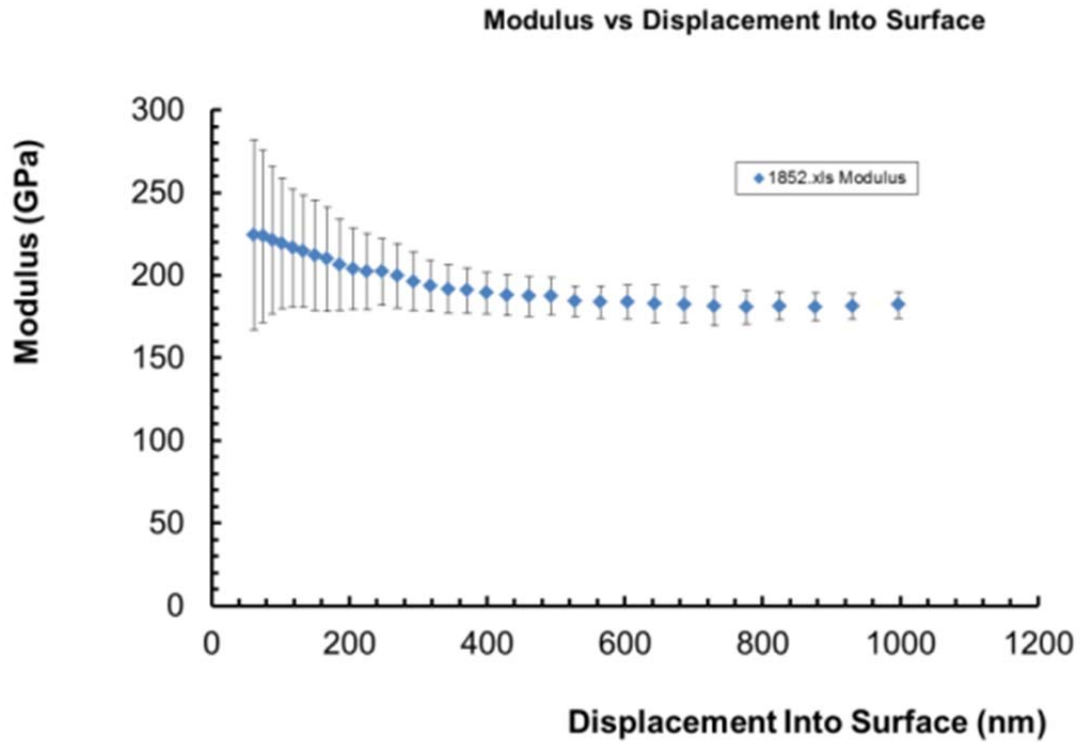


Figura 239: Sample 1852–75% N₂ , Self Bias – Modulus vs Displacement

I valori medi di durezza e modulo elastico, valutati nell'intervallo di affondamento tra 45 nm e 55 nm, sono di seguito riportati:

	Avg Modulus (45-55 nm) [GPa]	Avg Hardness (45-55 nm) [GPa]
Mean	226,9709	20,16393
Std. Dev.	66,6233	8,06344

Tabella 28: Valori medi di durezza e modulo elastico, Campione 1868

E) Campione 1860: 75% N₂ , 100V BIAS

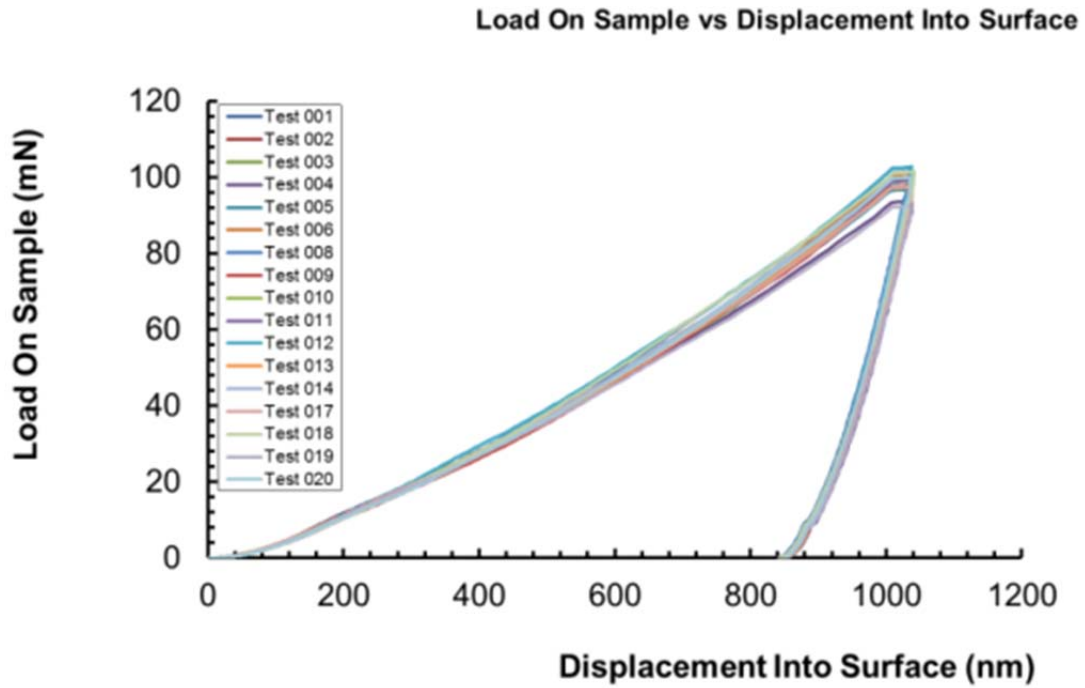


Figura 240: Sample 1860–75% N₂ , 100V Bias – Load vs Displacement

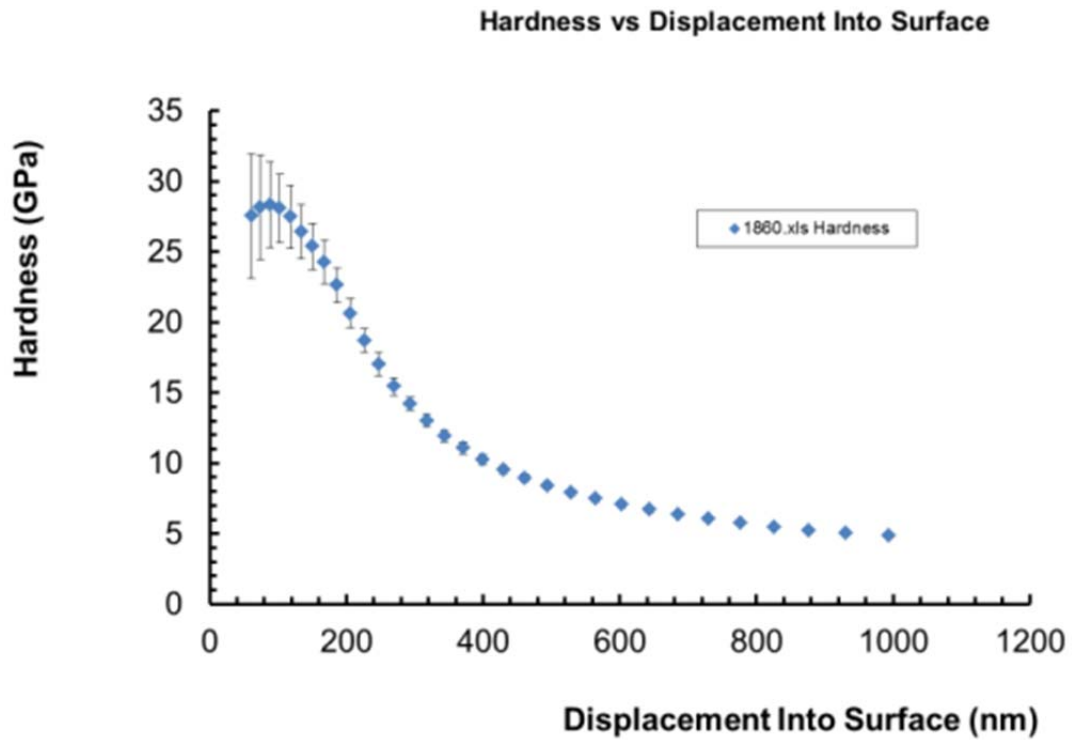


Figura 241: Sample 1860–75% N₂ , 100V Bias – Hardness vs Displacement

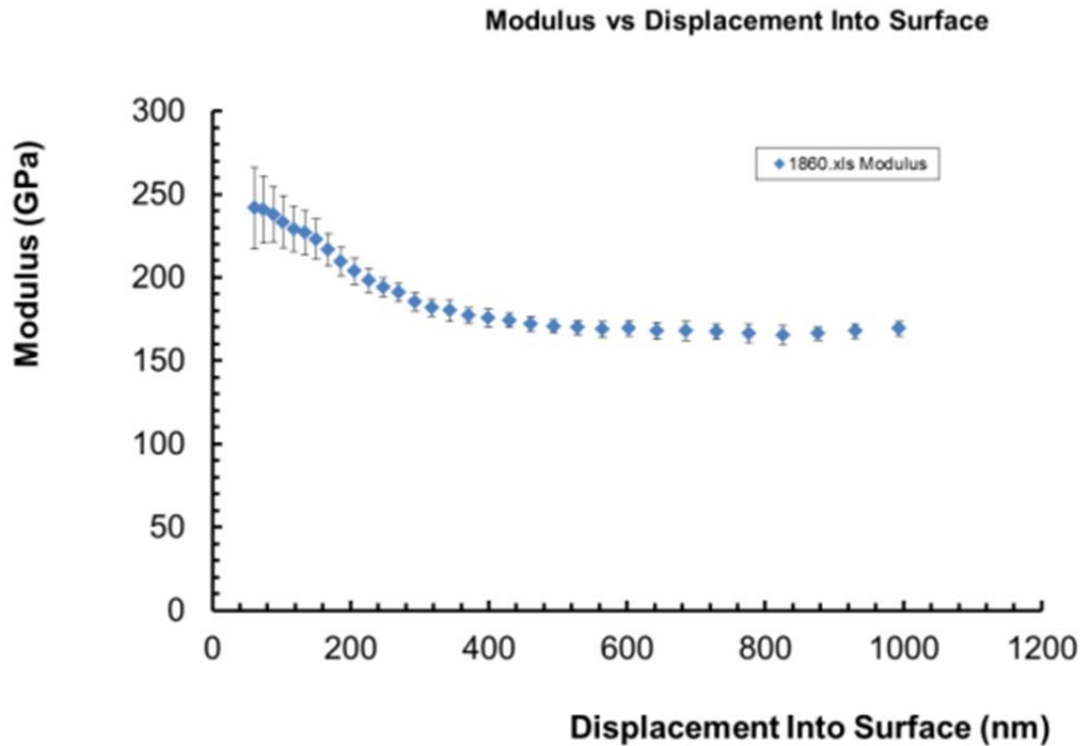


Figura 242: Sample 1860–75% N₂ , 100V Bias – Modulus vs Displacement

I valori medi di durezza e modulo elastico, valutati nell'intervallo di affondamento tra 45 nm e 55 nm, sono di seguito riportati:

	Avg Modulus (45-55 nm) [GPa]	Avg Hardness (45-55 nm) [GPa]
Mean	238,6013	26,92806
Std. Dev.	30,3289	5,40133

Tabella 29: Valori medi di durezza e modulo elastico, Campione 1868

F) Campione 1866: 75% N₂ , 150V BIAS

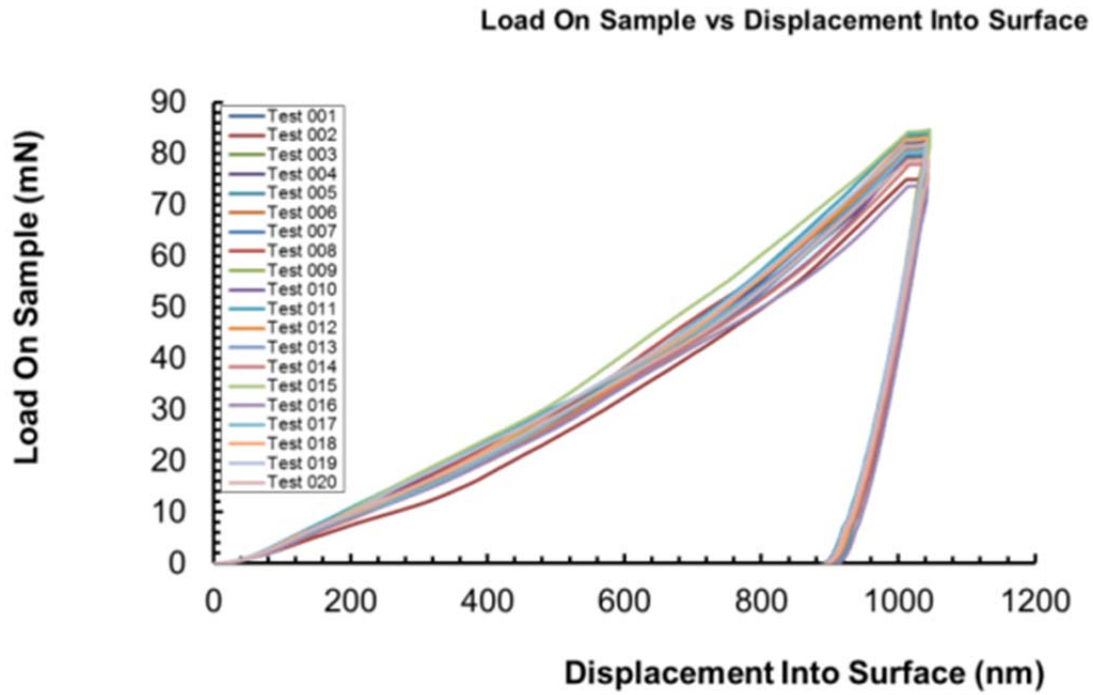


Figura 243: Sample 1866–75% N₂ , 150V Bias – Load vs Displacement

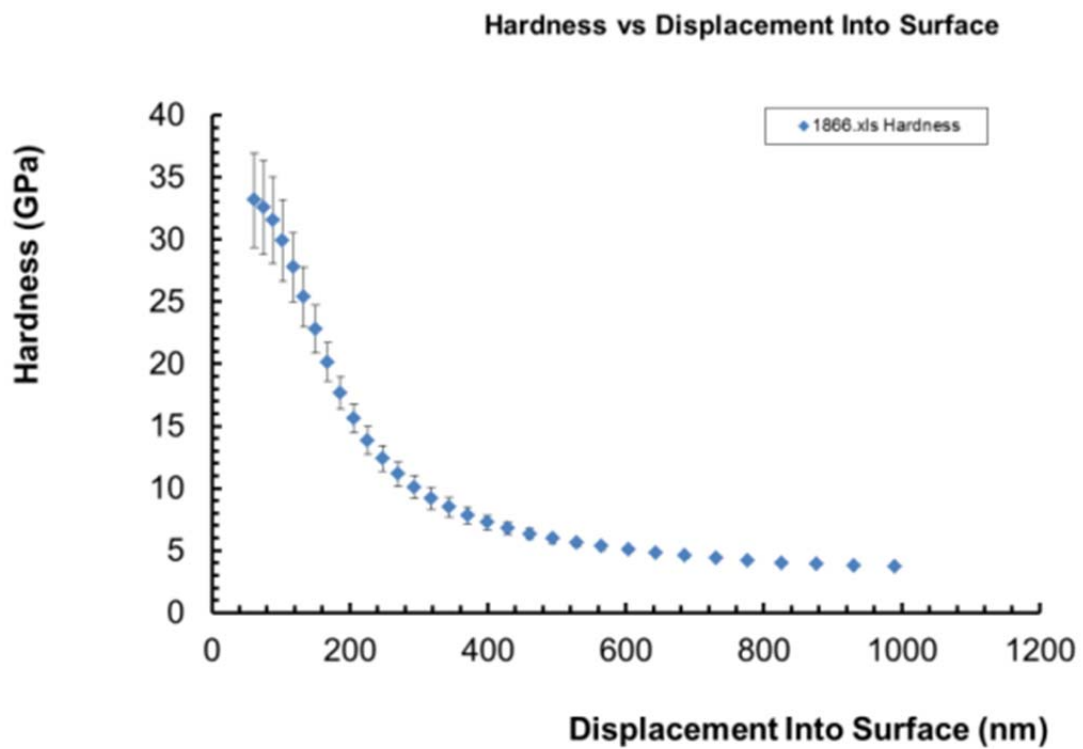


Figura 244: Sample 1866–75% N₂ , 150V Bias – Hardness vs Displacement

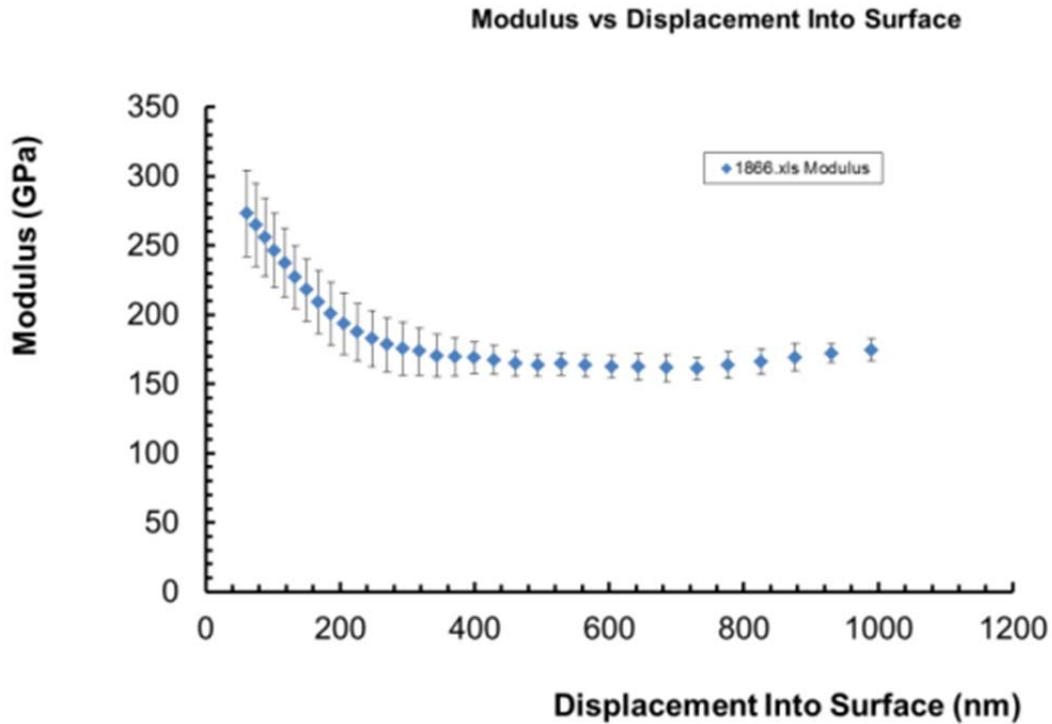


Figura 245: Sample 1866–75% N₂ , 150V Bias – Modulus vs Displacement

I valori medi di durezza e modulo elastico, valutati nell'intervallo di affondamento tra 45 nm e 55 nm, sono di seguito riportati:

	Avg Modulus (45-55 nm) [GPa]	Avg Hardness (45-55 nm) [GPa]
Mean	279,8075	33,54485
Std. Dev.	31,6619	4,69577

Tabella 30: Valori medi di durezza e modulo elastico, Campione 1866

Analisi dei risultati sperimentali delle prove di nanoindentazione:

Di seguito vengono riportati i grafici della durezza e modulo elastico dei tre provini realizzati con il 50% di N₂ sui tre livelli di Bias (Self Bias, 100V, 150V).

Sovrapponendo le curve si può osservare l'influenza che il Bias ha nei riguardi di tali proprietà meccaniche.

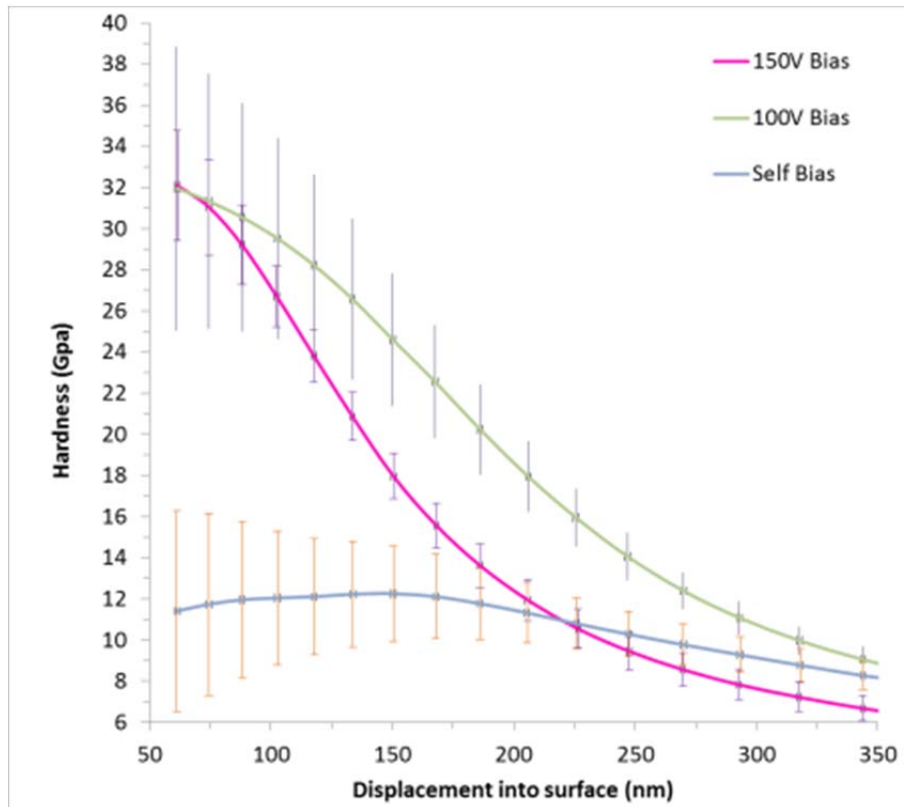


Figura 246: Samples 1867,1868,1869 -50% N₂ , Self Bias, 100V Bias, 150V Bias – Hardness vs Displacement

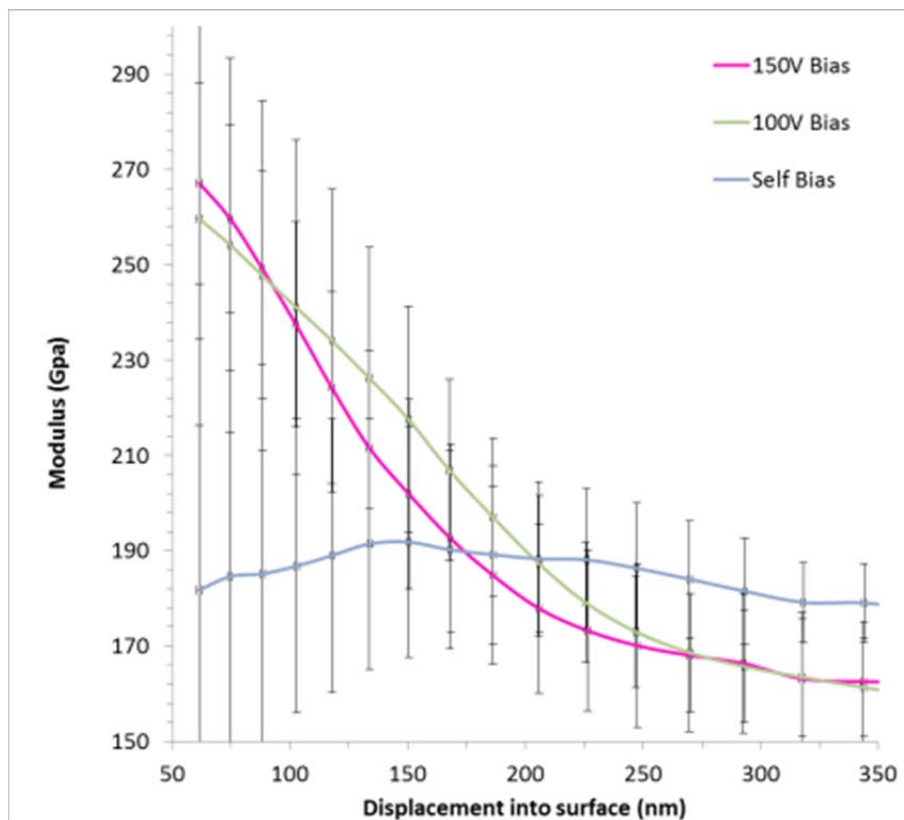


Figura 247: Samples 1867,1868,1869 -50% N₂ , Self Bias, 100V Bias, 150V Bias – Modulus vs Displacement

Escludendo le barre di errore si può ottenere una visione più nitida dell'andamento delle durezza e moduli elastici e di come l'effetto del Bias influenzi tali proprietà meccaniche.

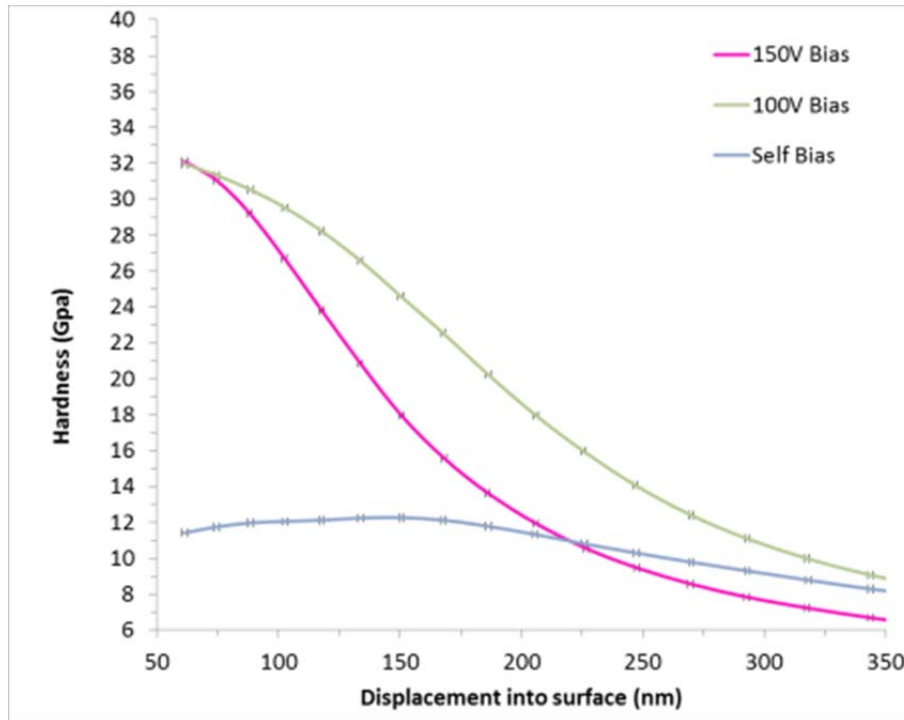


Figura 248: Samples 1867,1868,1869 -50% N₂ , Self Bias, 100V Bias, 150V Bias – Hardness vs Displacement

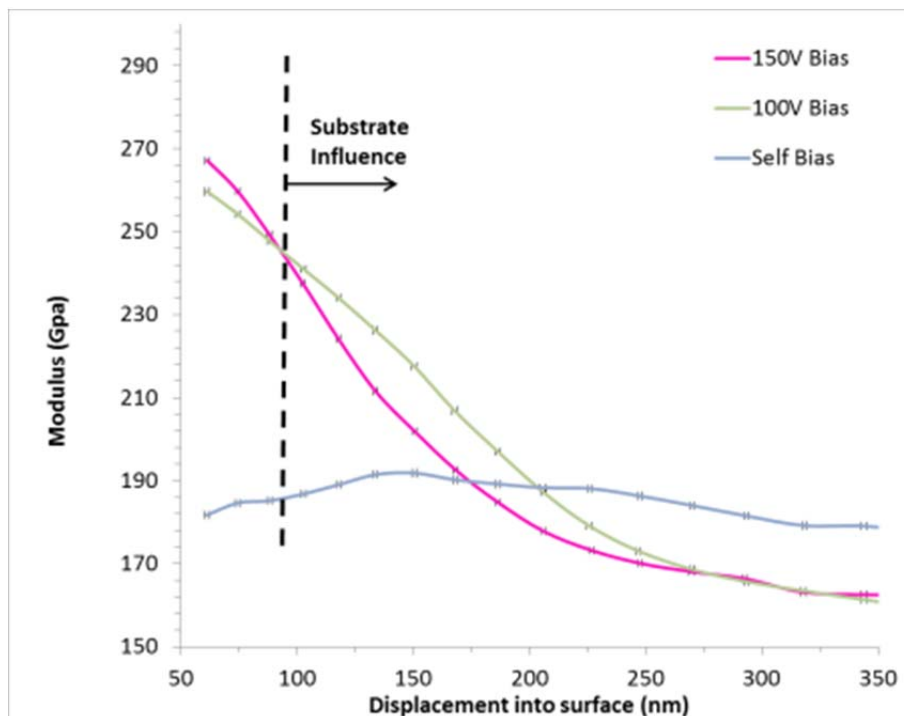


Figura 249: Samples 1867,1868,1869 -50% N₂ , Self Bias, 100V Bias, 150V Bias – Modulus vs Displacement

Come si evince nella Figura 248 e Figura 249 si ha un aumento consistente della durezza e modulo elastico tra il film prodotto con Self Bias (circa 30V) e i film prodotti a 100V e 150V

di Bias. Non si osservano tuttavia considerevoli variazioni tra le condizioni di 100V e 150V, come se fosse subentrato un fenomeno di saturazione nel processo di compattazione e energizzazione del film a seguito dell'aumento del Bias.

Nelle condizioni di 150V di Bias si osserva tuttavia una diminuzione di spessore del film, causata dalla diminuzione della velocità di deposizione. E' infatti plausibile che in condizioni di elevato Bias si inneschino fenomeni di re-sputtering del film depositato, tali condizioni determinano una significativa riduzione della velocità di nucleazione e accrescimento del film.

Gli stessi risultati si osservano considerando i valori medi di durezza e modulo elastico, calcolati nell'intervallo di 45 nm e 55nm di affondamento dell'indentatore.

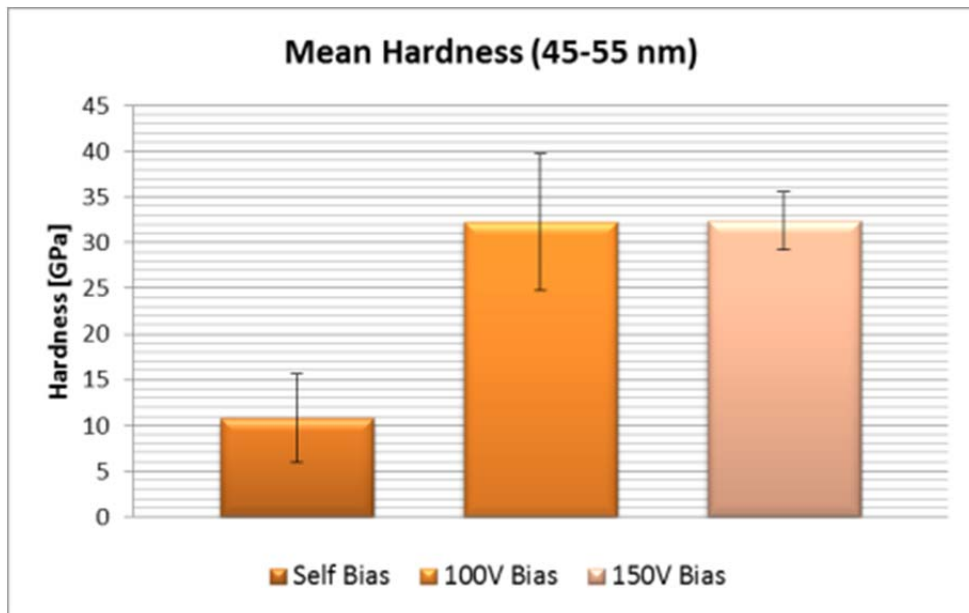


Figura 250: Samples 1867,1868,1869 –50% N₂ , Self Bias, 100V Bias, 150V Bias – Hardness

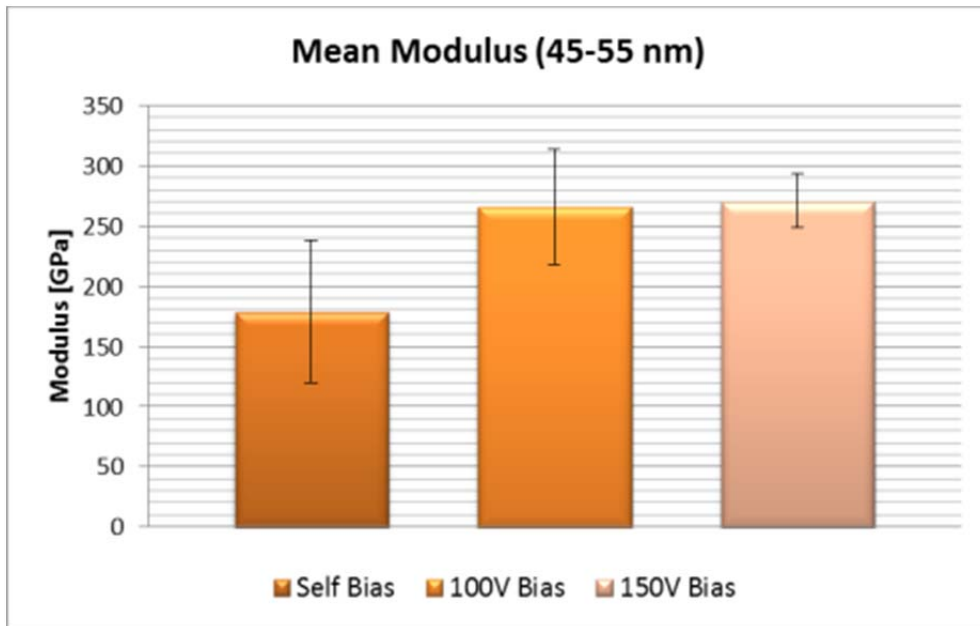


Figura 251: Samples 1867,1868,1869 –50% N₂ , Self Bias, 100V Bias, 150V Bias – Modulus

Viene verificato un trend di aumento delle proprietà meccaniche di durezza e modulo elastico all'aumentare del Bias.

Effettuando le stesse elaborazioni grafiche per i tre provini realizzati con il 75% di N₂ sui tre livelli di Bias (Self Bias, 100V, 150V), otteniamo i risultati esposti di seguito.

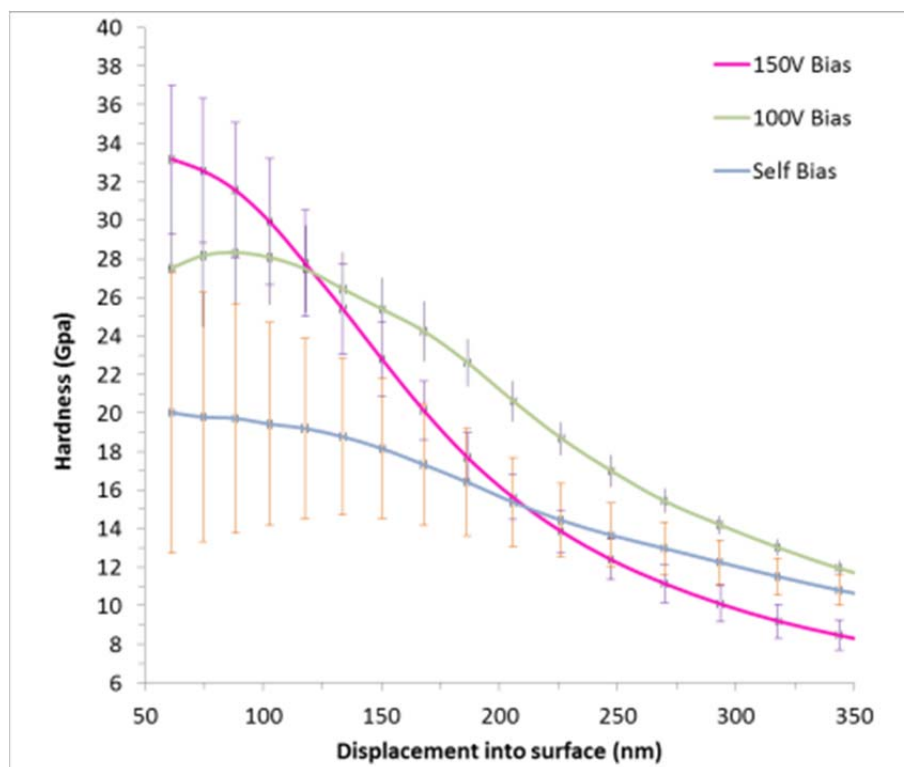


Figura 252: Samples 1852,1860,1866 –75% N₂ , Self Bias, 100V Bias, 150V Bias – Hardness vs Displacement

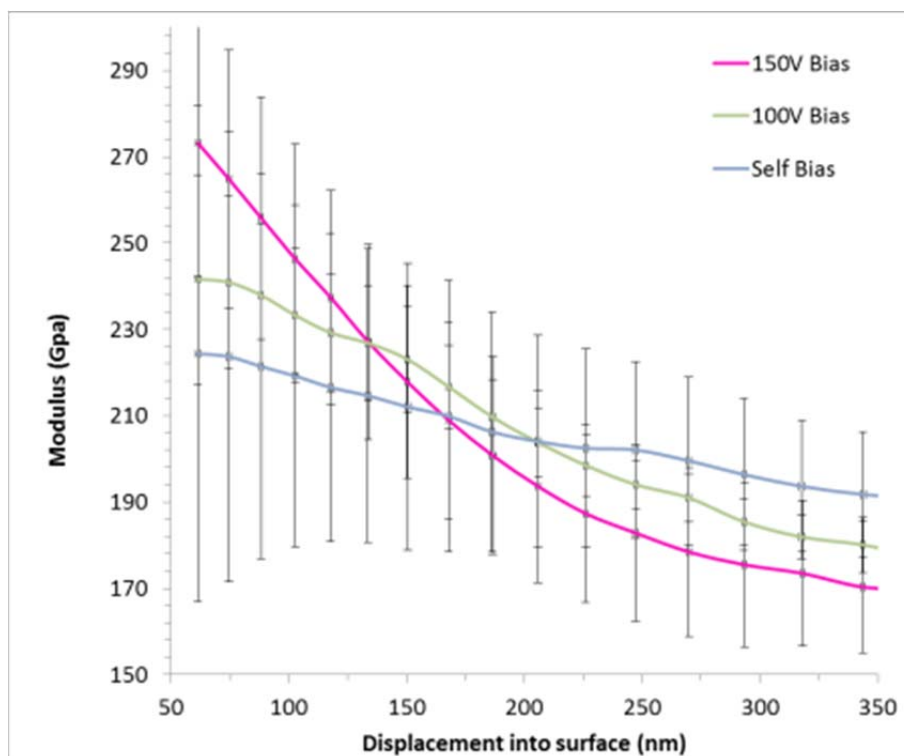


Figura 253: Samples 1852,1860,1866 –75% N₂ , Self Bias, 100V Bias, 150V Bias – Modulus vs Displacement

Escludendo le barre di errore si può ottenere una visione più nitida dell'andamento delle durezze e moduli elastici e di come l'effetto del Bias influenzi tali proprietà meccaniche.

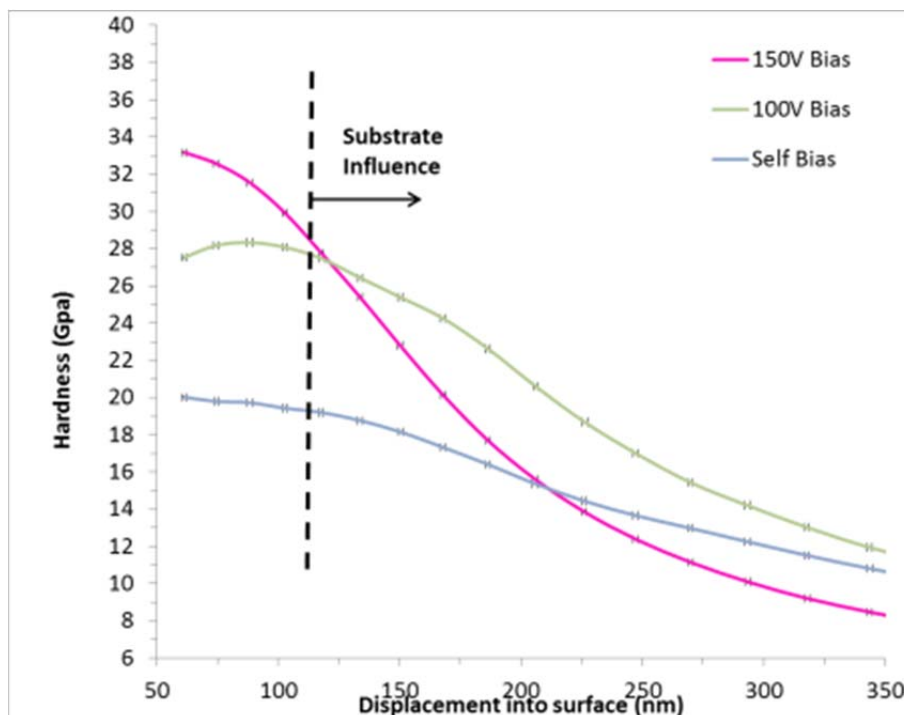


Figura 254: Samples 1852,1860,1866 –75% N₂ , Self Bias, 100V Bias, 150V Bias – Hardness vs Displacement

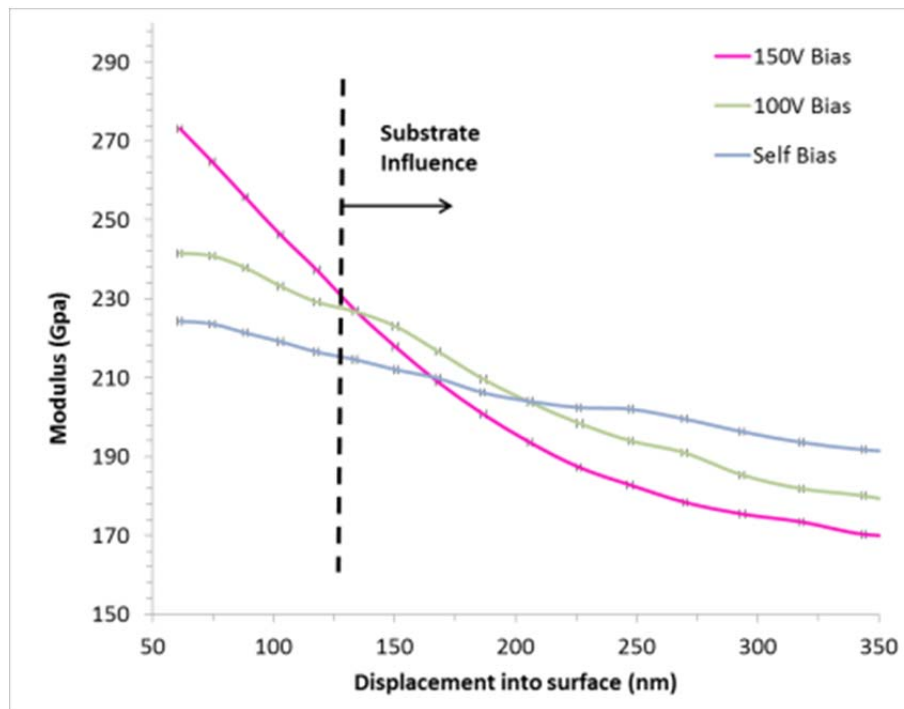


Figura 255: Samples 1852,1860,1866 –75% N₂ , Self Bias, 100V Bias, 150V Bias – Modulus vs Displacement

Anche in questo caso si osserva un chiaro aumento delle proprietà meccaniche di durezza e modulo elastico all'aumentare del Bias.

Inoltre in tali condizioni di concentrazione del gas N₂ si ha un trend più nitido, con graduali aumenti di Durezza e Modulo all'aumentare del Bias e senza fenomeni di saturazione fino alle condizioni di 150 V di Bias.

Anche in questo caso si osserva una sensibile diminuzione dello spessore del film dalle condizioni di Self Bias fino a 150V. Tale fenomeno è visibile osservando come ad affondamenti superiori di 200 nm si abbia una inversione delle proprietà meccaniche di durezza e modulo nei tre rivestimenti. In realtà in tali condizioni di affondamento i film prodotti a 100 V e 150 V di Bias sono maggiormente affetti dell'influenza del substrato, in quanto più sottili. L'influenza che il substrato ha sul film è inversamente proporzionale allo spessore del film.

Se si osservano i valori di durezza e modulo elastico medi, calcolati nell'intervallo di affondamento compreso tra 45nm e 55nm (Figura 256 e Figura 257) si può osservare un chiaro trend con aumento delle proprietà meccaniche di durezza e modulo all'aumentare del Bias.



Figura 256: Samples 1852,1860,1866 –75% N₂ , Self Bias, 100V Bias, 150V Bias – Hardness

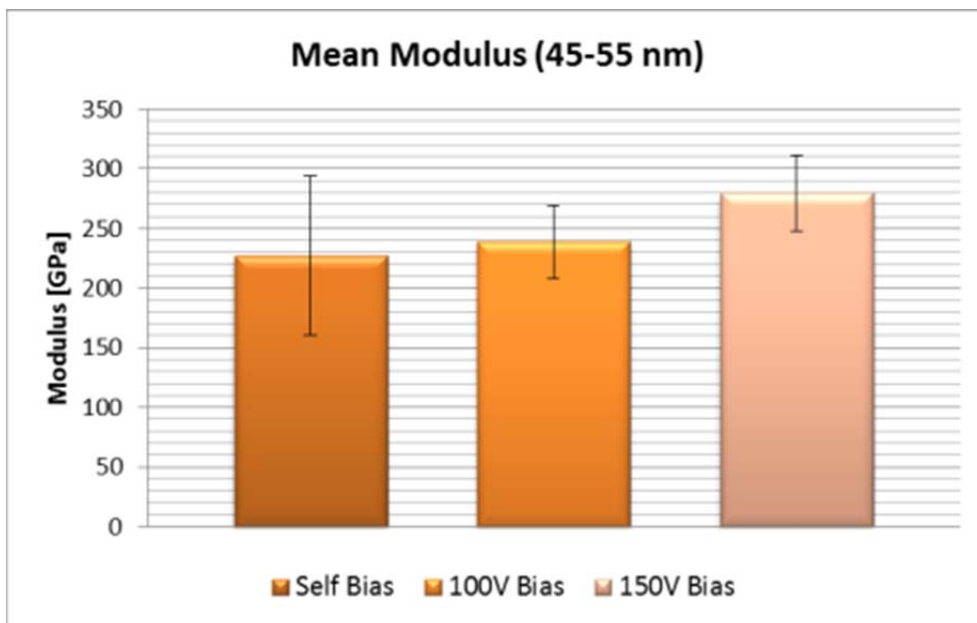


Figura 257: Samples 1852,1860,1866 –75% N₂ , Self Bias, 100V Bias, 150V Bias – Modulus

Una ulteriore considerazione può essere fatta considerando i dati in funzione della concentrazione del gas reattivo N₂ per le stesse classi di Bias.

Nella Figura 258 e Figura 259 viene fatta una elaborazione grafica mediante tabella pivot nella quale si può osservare l'influenza della concentrazione di N₂ per i tre livelli di Bias.

Ciò che viene evidenziato è che un notevole incremento della durezza e modulo per valori sovra-stechiometrici di N₂ si ha solo per le condizioni di Self Bias. Nelle condizioni di 100V e 150V di Bias si osserva che le variazioni di durezza e modulo al variare di N₂ sono pressoché

minime e in contro tendenza tra di loro. Pertanto si può asserire che non vi sia una diretta conseguenza delle concentrazioni N₂ sulla durezza e modulo.

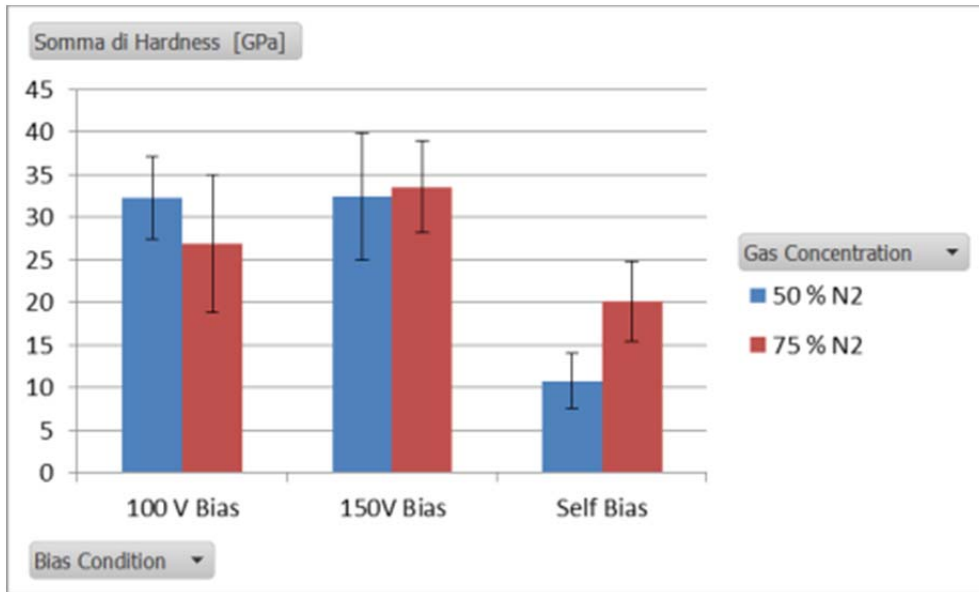


Figura 258: Confronto Durezza 50 N₂ –75% N₂ per i tre livelli di Bias

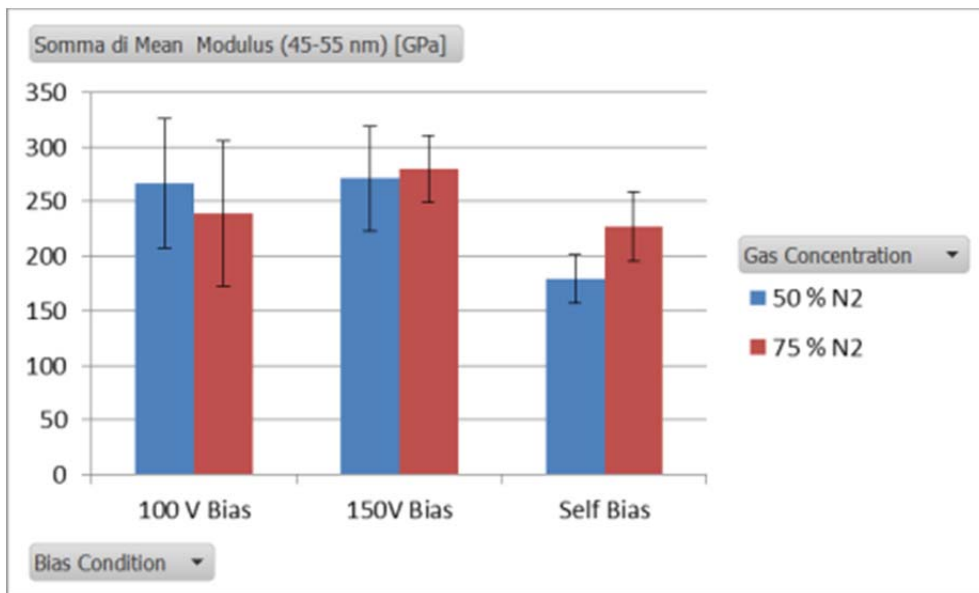


Figura 259: Confronto Modulo 50 N₂ –75% N₂ per i tre livelli di Bias

6.3.5 Studio dell'adesione mediante prove di scratch test

Una delle analisi più importanti per la caratterizzazione delle proprietà meccaniche di un film sottile consiste nello studio dell'adesione del film al substrato.

Un film poco adesivo, anche se dotato di elevate proprietà meccaniche di durezza o caratteristiche funzionali specifiche, è destinato in breve tempo a rottura.

A tale scopo si tende a caratterizzare sempre un film prodotto mediante tecniche volte all'individuazione del grado di adesione.

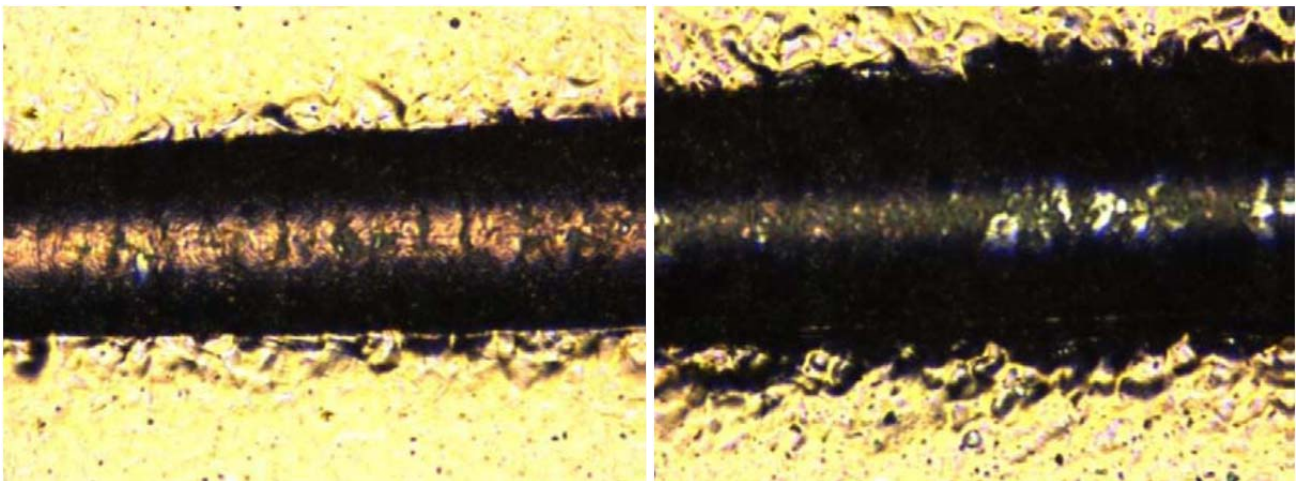
Una tecnica comunemente utilizzata e normata secondo la normativa europea UNI EN 1071-3:2005 per la misura dell'adesione è quella dello scratch test.

Tale tecnica consiste nel produrre uno scratch sul campione in condizioni controllate e misurare i valori di forza normale dell'indentatore nei punti in quale avviene la rottura del film.

Di seguito vengono esposti i principi base sulle prove di adesione mediante tale tecnica.

Risultati e analisi delle prove sperimentali di scratch test:

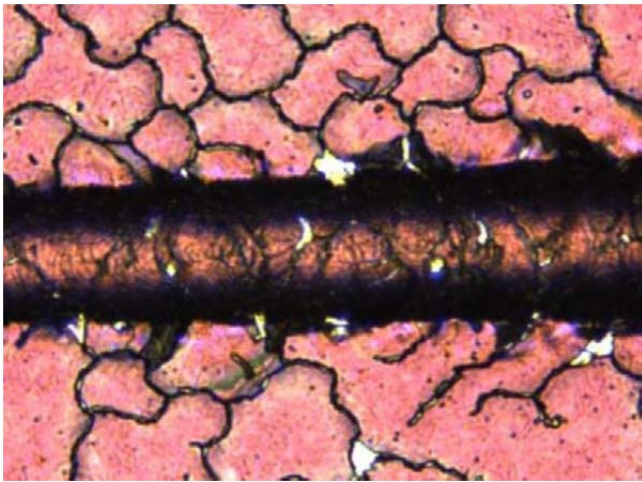
Per ogni campione vengono esposti di seguito le immagini ottiche di un singolo scratch.



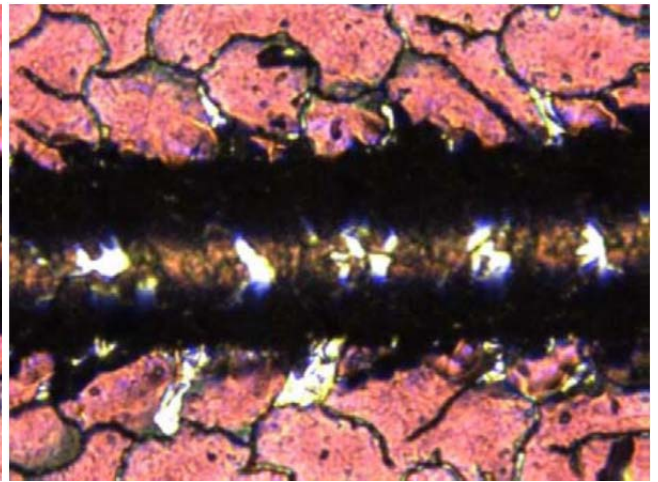
(a)

(b)

Figura 260: Sample 1867 - Immagini a Microscopio Ottico dei carichi critici Lc2 (a) e Lc3 (b)

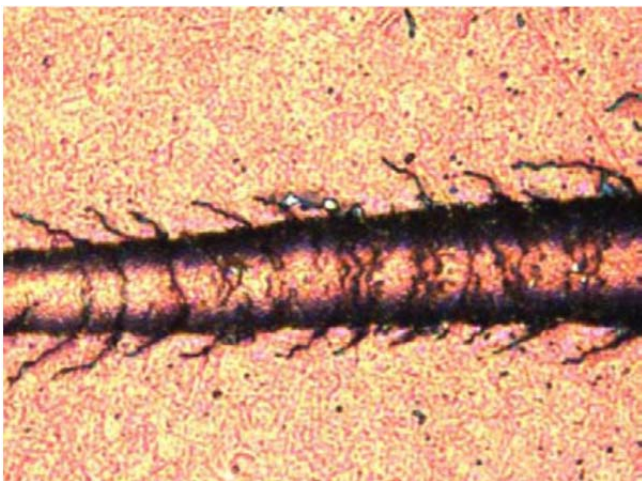


(a)

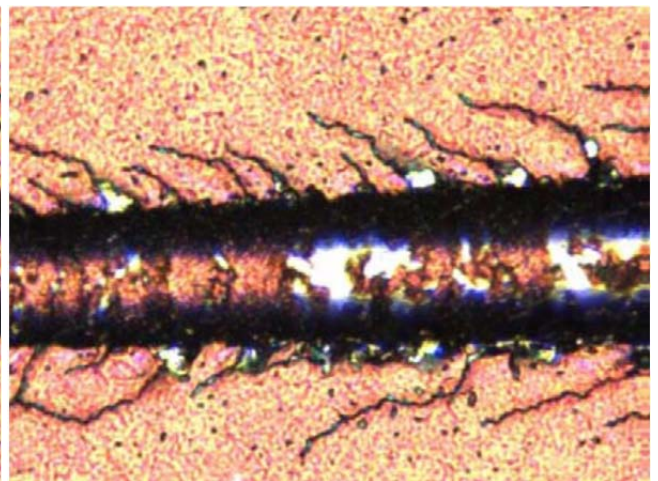


(b)

Figura 261: Sample 1868 - Immagini a Microscopio Ottico dei carichi critici Lc2 (a) e Lc3 (b)

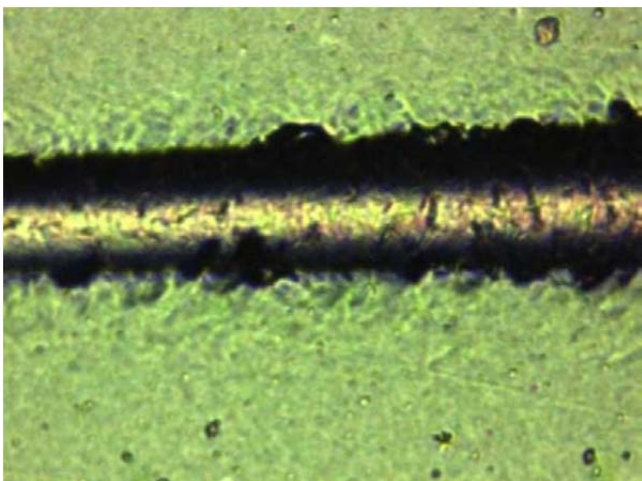


(a)

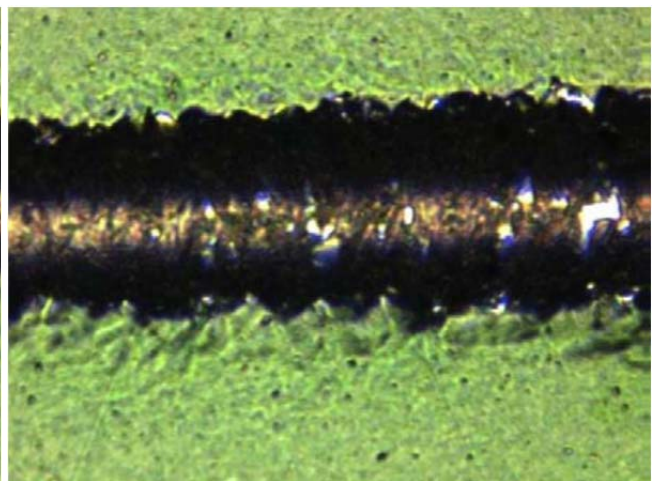


(b)

Figura 262: Sample 1869 - Immagini a Microscopio Ottico dei carichi critici Lc2 (a) e Lc3 (b)



(a)



(b)

Figura 263: Sample 1852 - Immagini a Microscopio Ottico dei carichi critici Lc2 (a) e Lc3 (b)

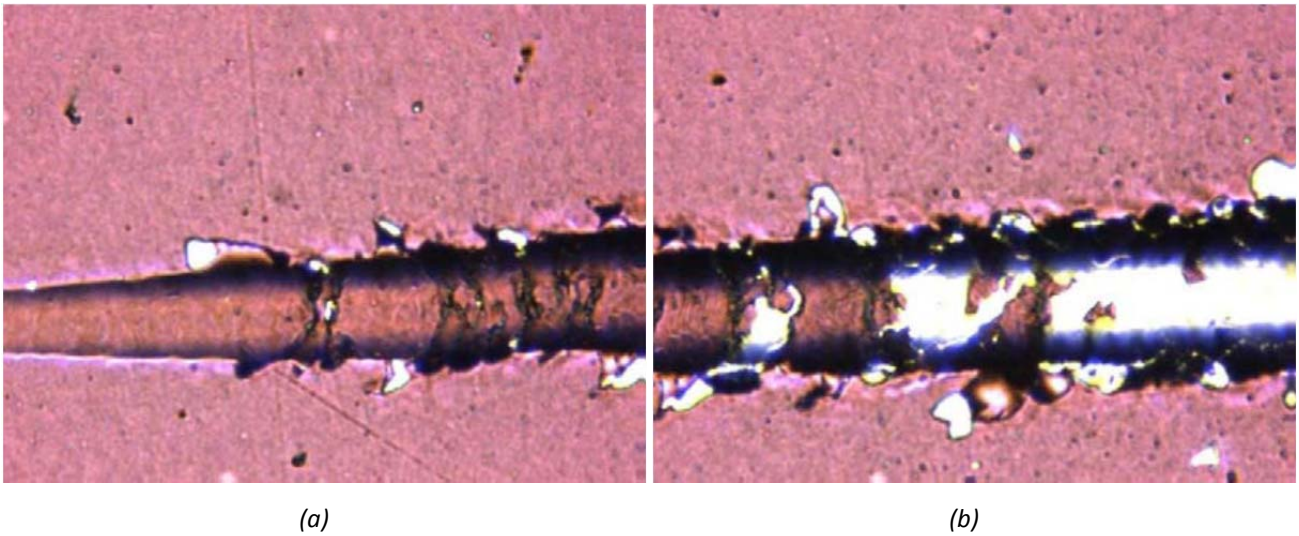


Figura 264: Sample 1860 - Immagini a Microscopio Ottico dei carichi critici Lc2 (a) e Lc3 (b)

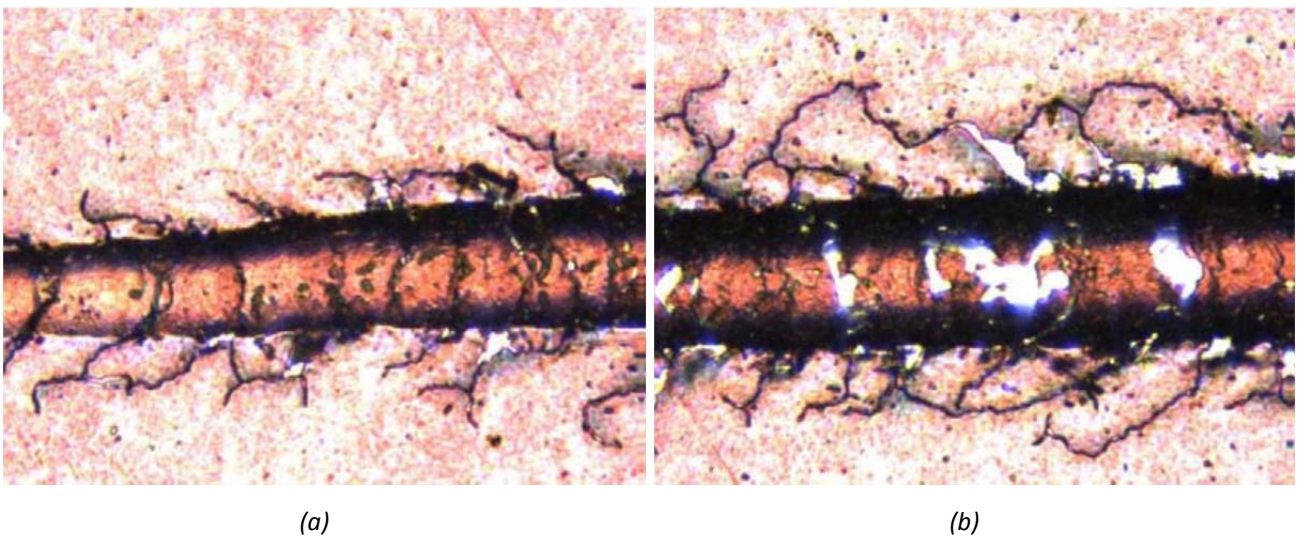


Figura 265: Sample 1866 - Immagini a Microscopio Ottico dei carichi critici Lc2 (a) e Lc3 (b)

Una prima considerazione può essere fatta osservando che le modalità di cedimento sono molto diverse a seconda delle condizioni di bias utilizzate, mentre non si ha sostanziale differenza tra le due tipologie di concentrazione di N2 a parità di bias.

L'analisi dei grafici di emissione e di coefficiente di attrito e delle immagini a microscopio ottico permette l'individuazione dei carichi critici Lc2 e Lc3.

L'analisi del carico critico Lc1 (generalmente di minor importanza) viene trascurata, essendo chiaramente individuabile esclusivamente in un solo caso.

Al fine di ottenere una maggiore comprensione e corretta individuazione dei carichi critici, si sono inoltre effettuate acquisizioni di immagini ad alta risoluzione a microscopio elettronico SEM.

Attraverso l'acquisizione mediante SE e BSE si può notare chiaramente le zone di delaminazione dei film, studiare i meccanismi di rottura e comprovare i valori dei carichi critici precedentemente elaborato mediante microscopio ottico.

Di seguito vengono esposte le immagini acquisite per i sei campioni in esame.

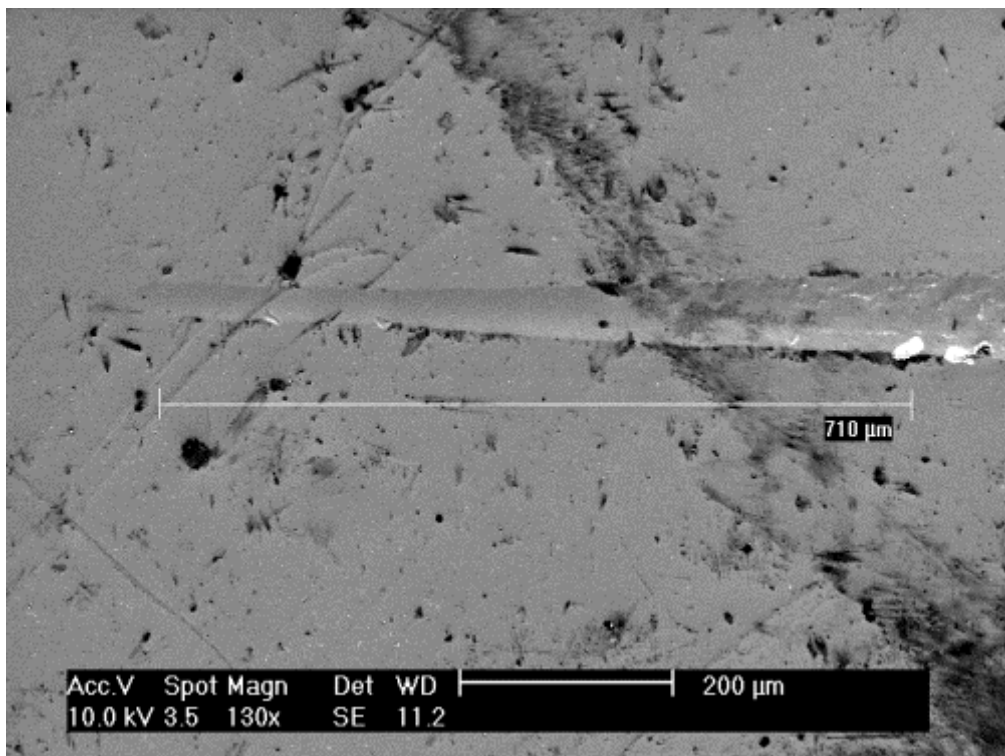


Figura 266: Sample 1852 (75% N2, Self Bias) - Immagini SEM dello scratch

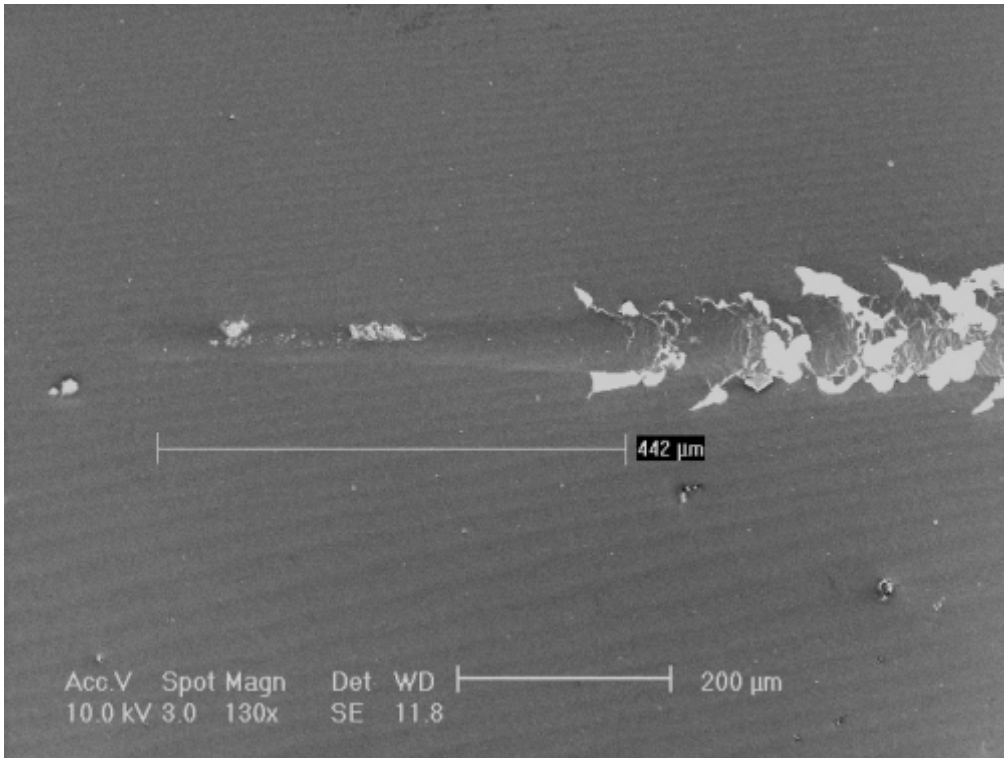


Figura 267: Sample 1860 (75% N2, 100V Bias) - Immagini SEM dello scratch

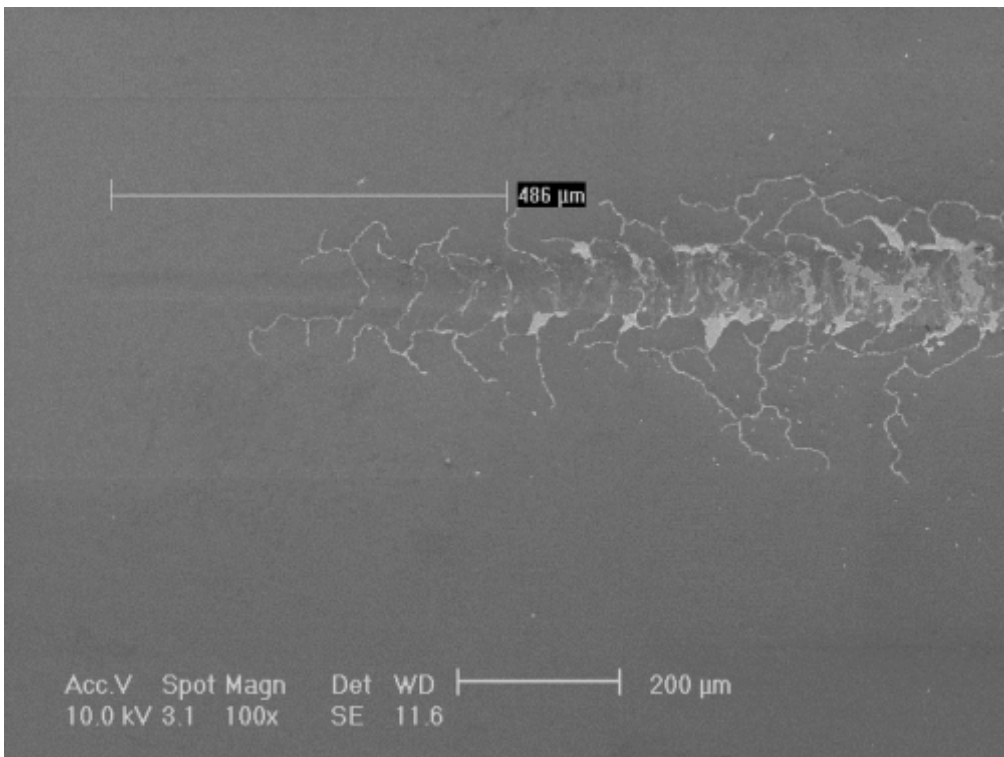


Figura 268: Sample 1866 (75% N2, 150V Bias) - Immagini SEM dello scratch

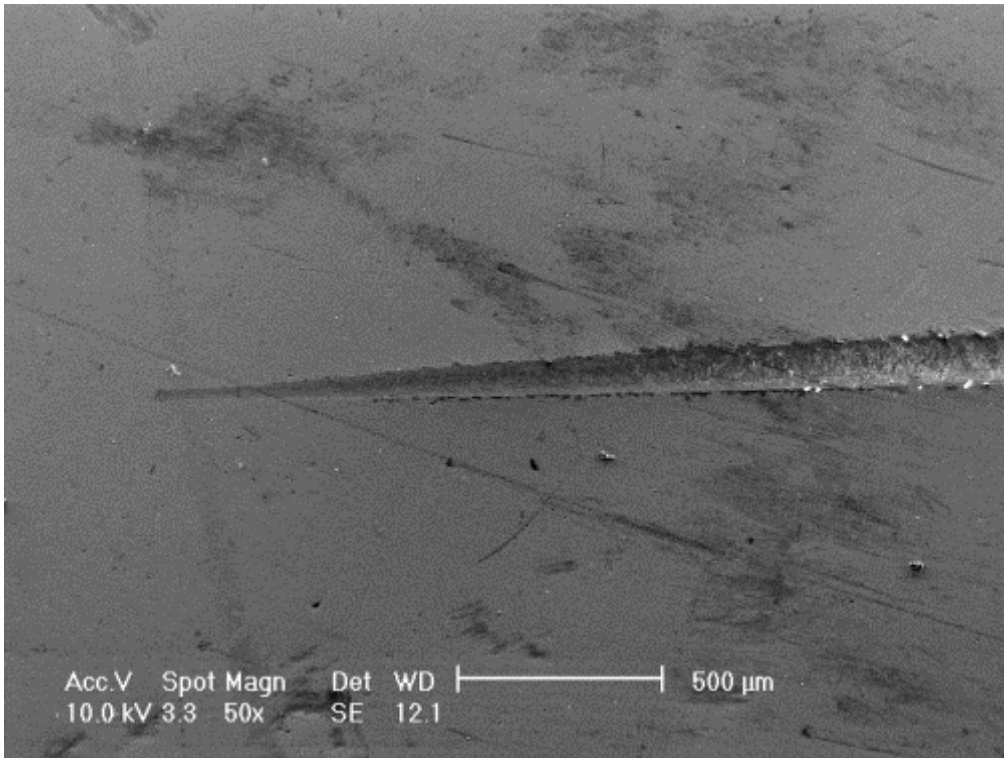


Figura 269: Sample 1867 (50% N2, Self Bias) - Immagini SEM dello scratch

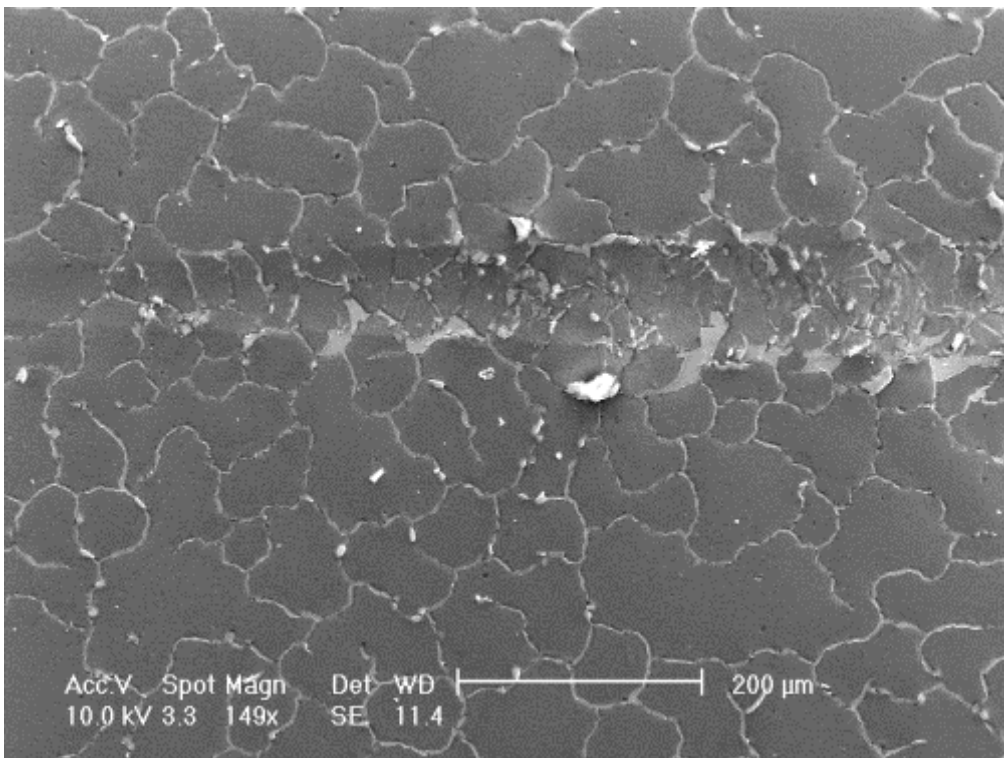


Figura 270: Sample 1868 (50% N2, 100V Bias) - Immagini SEM dello scratch

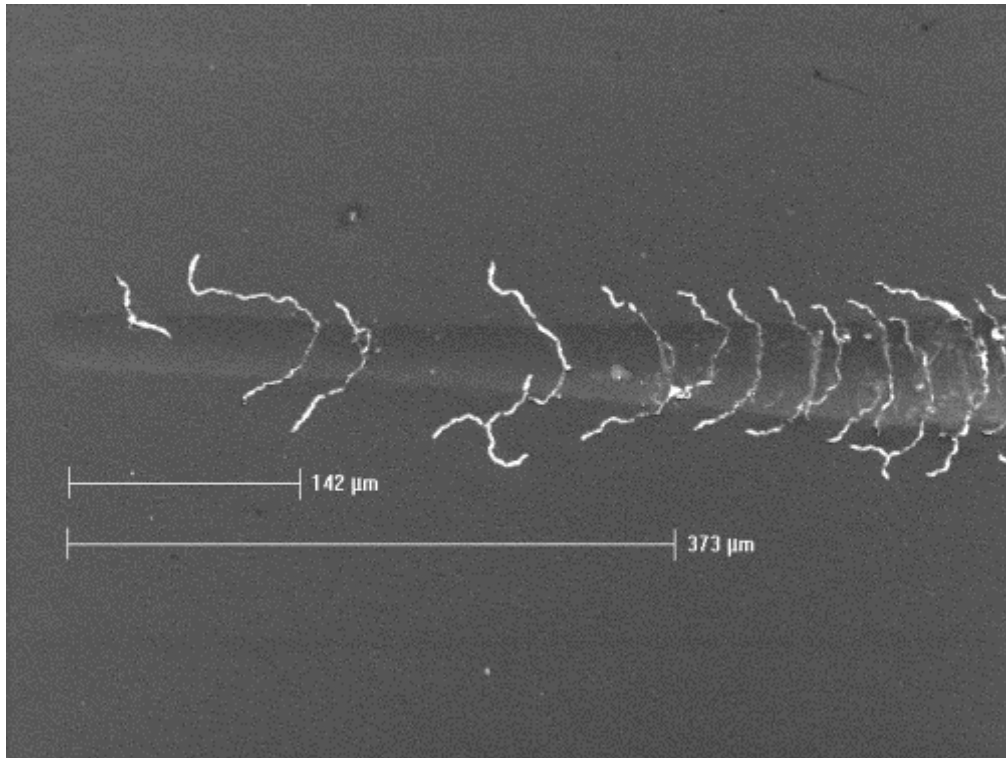


Figura 271: Sample 1869 (50% N2, 150V Bias) - Immagini SEM dello scratch

Nelle tabelle sottostanti vengo esposti i risultati dei carichi critici riscontrati, raggruppati secondo le due classi di concentrazione del N2.

Sample	LC2 [N]					LC3 [N]				
	Test 1	Test 2	Test 3	Mean Value	Std. Dev.	Test 1	Test 2	Test 3	Mean Value	Std. Dev.
1852	6,5	5,7	6,55	6,25	0,477	12,3	13,3	13,3	12,9667	0,57735
1860	2,81	2,76	2,76	2,7767	0,0289	4,65	5,4	5,4	5,15	0,433013
1866	3,5	6,52	6,1	5,3733	1,6359	3,5	6,52	6,1	5,37333	1,635889

Tabella 31: Valori dei carichi critici Lc2 e Lc3 nei campioni realizzati al 75% di N2

Sample	LC2 [N]					LC3 [N]				
	Test 1	Test 2	Test 3	Mean Value	Std. Dev.	Test 1	Test 2	Test 3	Mean Value	Std. Dev.
1867	7,65	13,6	12,93	11,393	3,2591	14,62	16,68	14,63	15,31	1,186465
1868	6,9	9,4	7,9	8,0667	1,2583	14,5	14,9	13	14,1333	1,001665
1869	3,76	1,86	5,09	3,57	1,6234	7,64	7,26	7,91	7,60333	0,326548

Tabella 32: Valori dei carichi critici Lc2 e Lc3 nei campioni realizzati al 50% di N2

Si può notare un trend peggiorativo dell'adesione all'aumentare del bias. Inoltre, le condizioni di bias sia a 100V che 150V inducono evidentemente condizioni di stress intrinseci nel film che sono la causa delle premature fratture osservate nelle immagini SEM per i campioni 1866, 1868 e 1869 (Figura 268, Figura 270 e Figura 271).

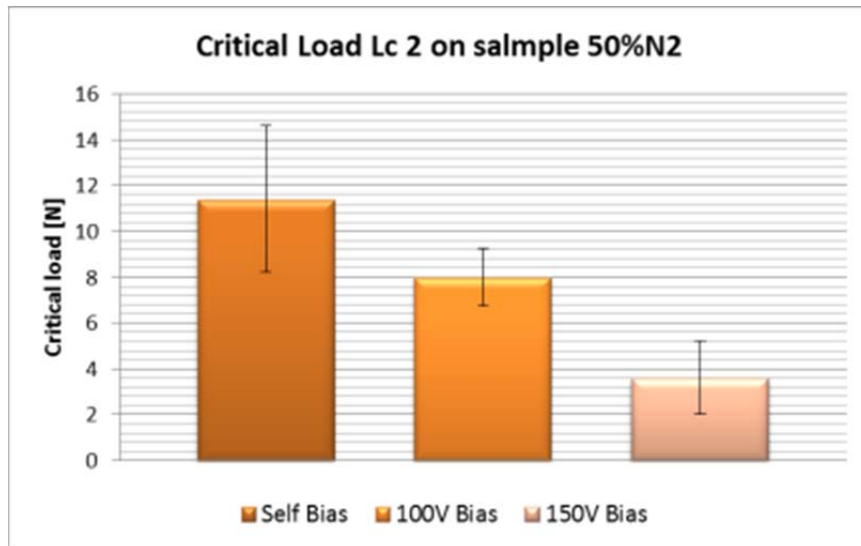


Figura 272: Andamento dei carichi critici Lc2 nei campioni realizzati a 50% di N2

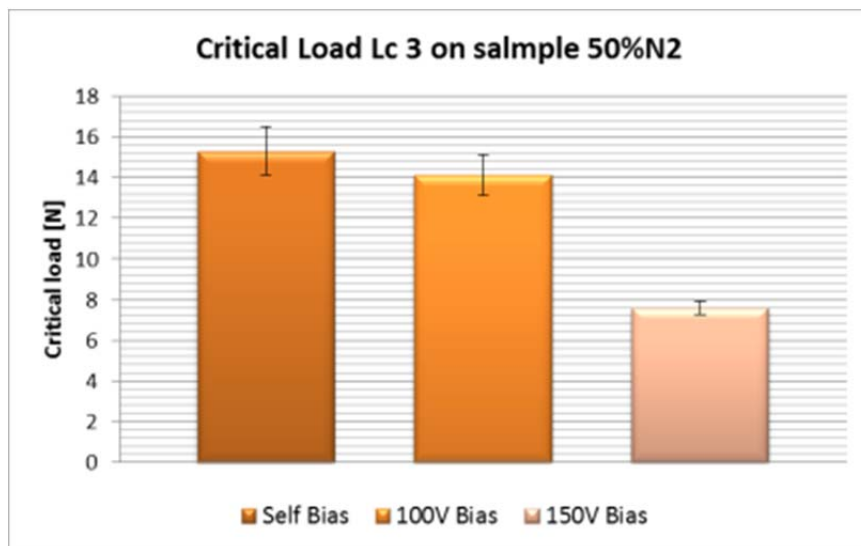


Figura 273: Andamento dei carichi critici Lc3 nei campioni realizzati a 50% di N2

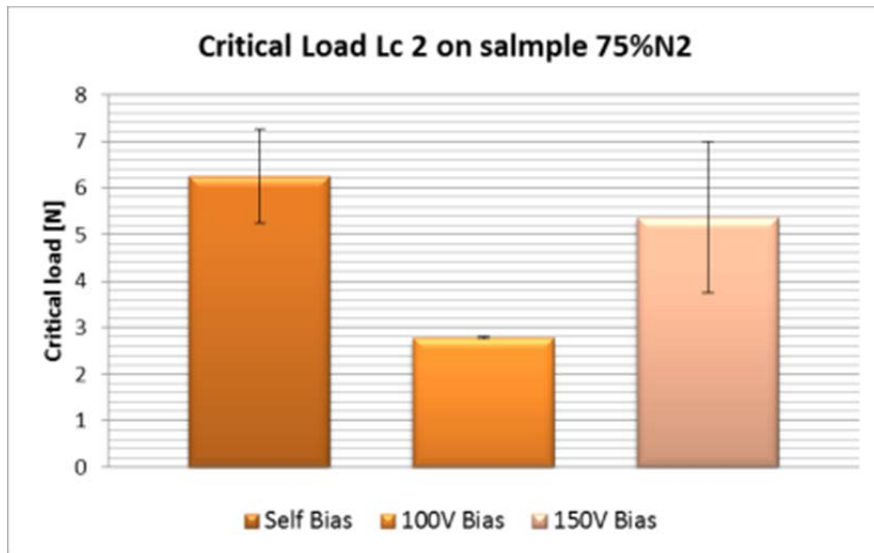


Figura 274: Andamento dei carichi critici Lc2 nei campioni realizzati a 75% di N2

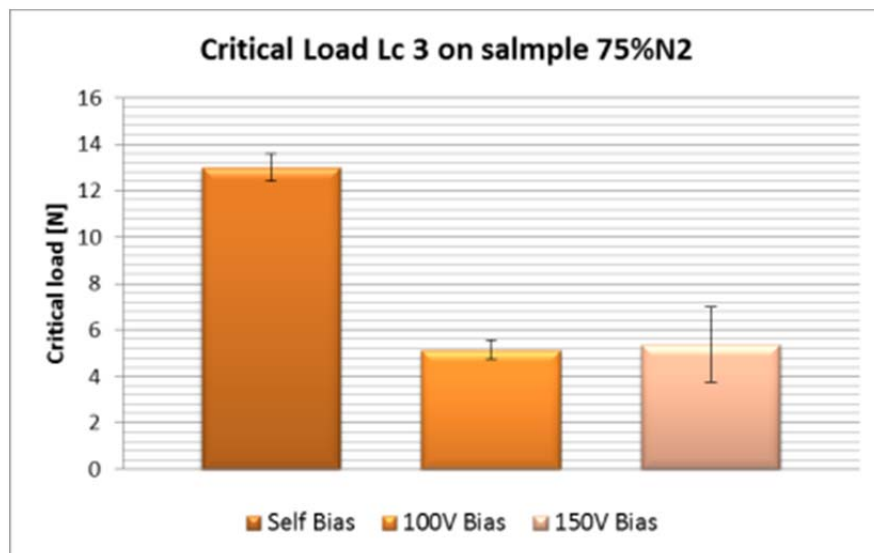


Figura 275: Andamento dei carichi critici Lc3 nei campioni realizzati a 75% di N2

6.3.6 Caratterizzazione microstrutturale e compositiva

Per l'analisi della microstrutturale e composizione dei film prodotti si sono adoperati:

- Un microscopio elettronico a doppio fascio FIB FEI Helios NanoLab 600, per l'acquisizione di immagini ad alta risoluzione e la preparazione delle lamelle TEM;
- Un microscopio TEM FEI CL120 per le immagini ad alta risoluzione delle lamelle TEM e le analisi EDS

Di seguito vengono mostrate le immagini relative alle analisi effettuate con microscopio a trasmissione.

In particolare le analisi a microscopio elettronico a trasmissione hanno permesso di effettuare considerazioni sia sulla microstruttura dei film prodotti, che sulle composizioni chimiche degli elementi costituenti (attraverso le analisi EDS).

Per tali analisi sono stati presi in esame i campioni relativi ai due livelli di concentrazione dell'azoto : 50 % di N₂ e 75 % di N₂ e sui due livelli estremi dei livelli di bias: Self Bias e 150 V Bias.

Per ogni campione sono state effettuate immagini a differenti ingrandimenti

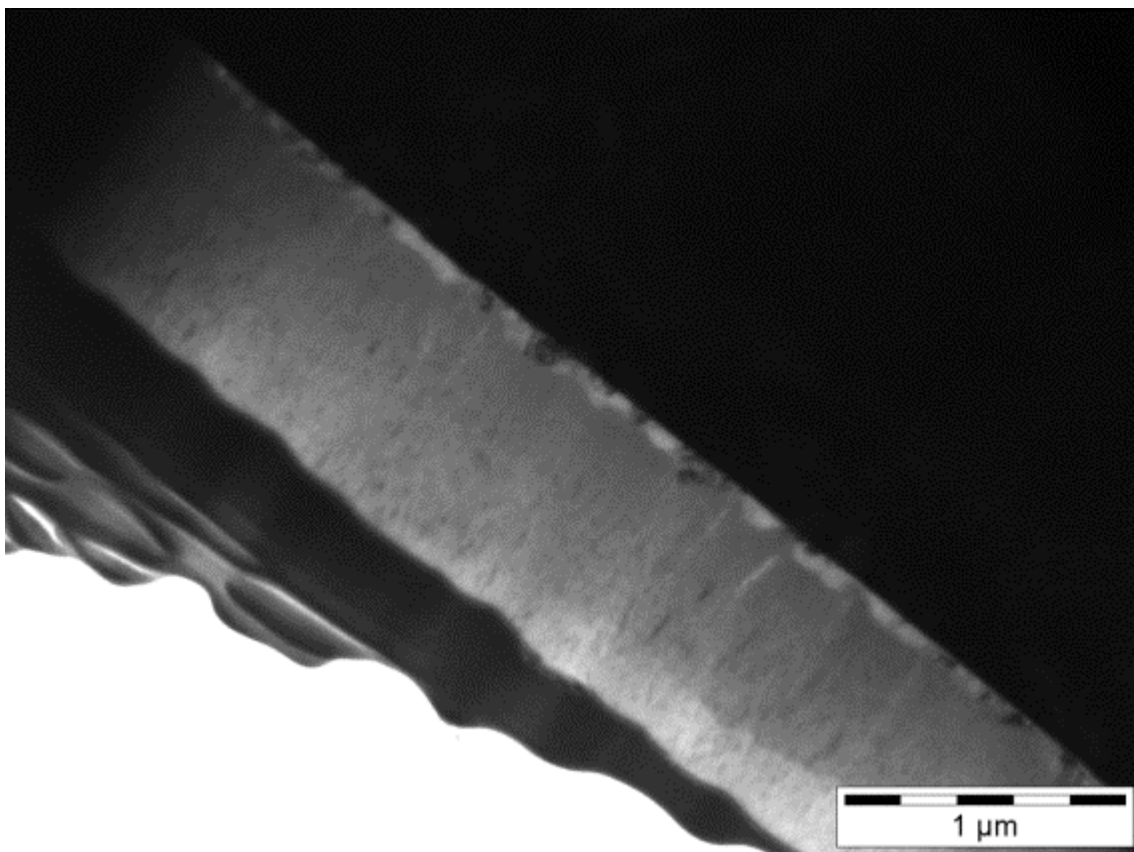


Figura 276: Microstruttura campione 1852 – 75 % N₂ , Self Bias – TEM 120V – 25000x

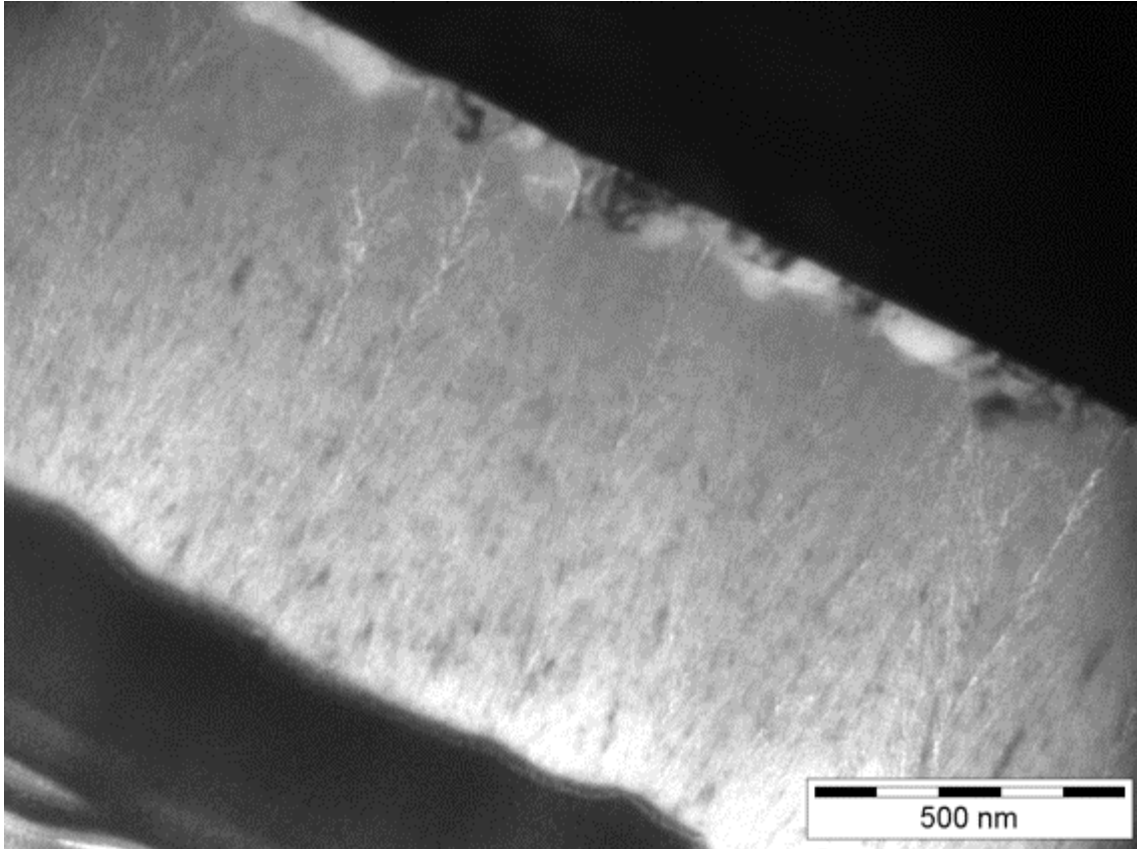


Figura 277: Microstruttura campione 1852 – 75 % N2 , Self Bias – TEM 120V – 53000x

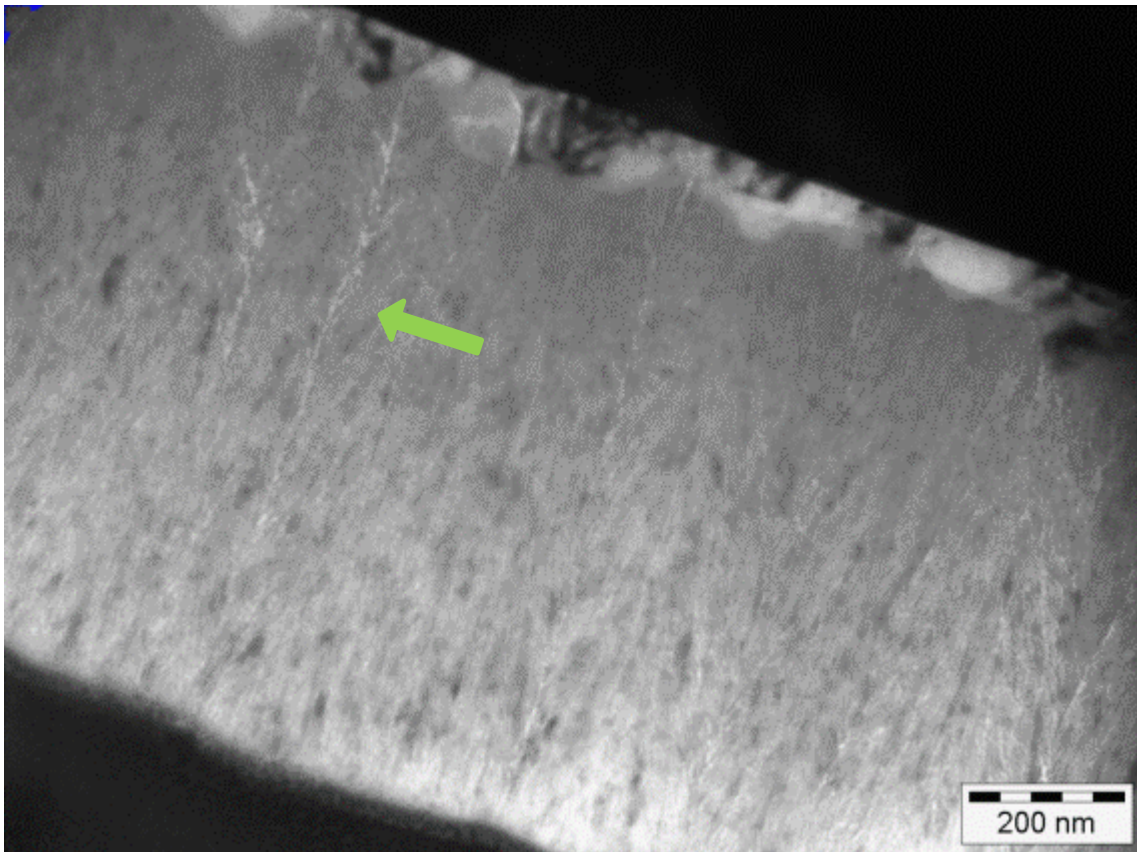


Figura 278: Microstruttura campione 1852 – 75 % N2 , Self Bias – TEM 120V – 66000x

Le immagini relative al campione realizzato con 75 % di N₂ e condizioni di Self Bias (Figura 276, Figura 277, Figura 278)evidenziano una microstruttura parzialmente colonnare, con presenza di micro-grani dispersi.

Si possono notare inoltre gli effetti della coalescenza tra le colonne durante l'accrescimento del film. Durante la fase di crescita del film, le colonne coalescono lasciando talvolta degli spazi vuoti (fratture verticali evidenziate in figura).

Tali strutture sono derivate da processi di deposizione con basse energie di deposizione, ovvero con basse energie degli atomi costituenti (limitata durata della fase adatomo).

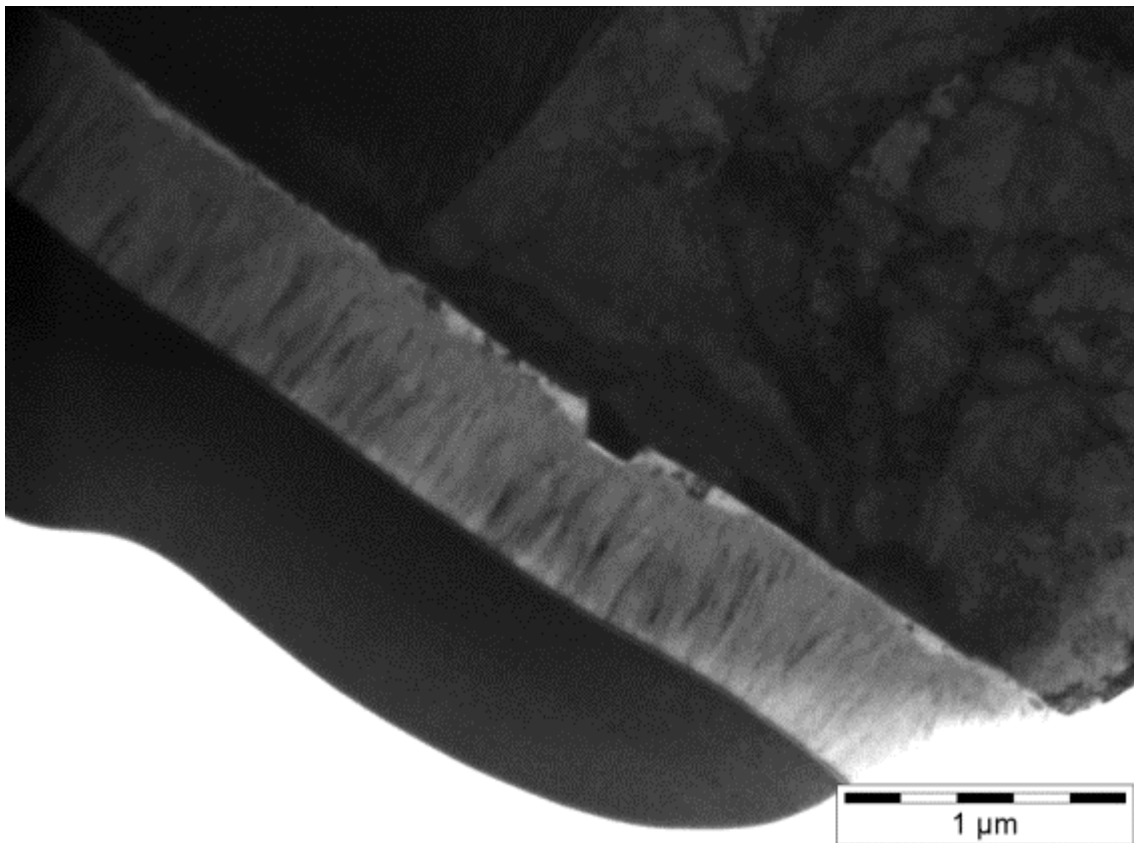


Figura 279: Microstruttura campione 1866 – 75 % N₂ , 150 V Bias – TEM 120V – 25000x

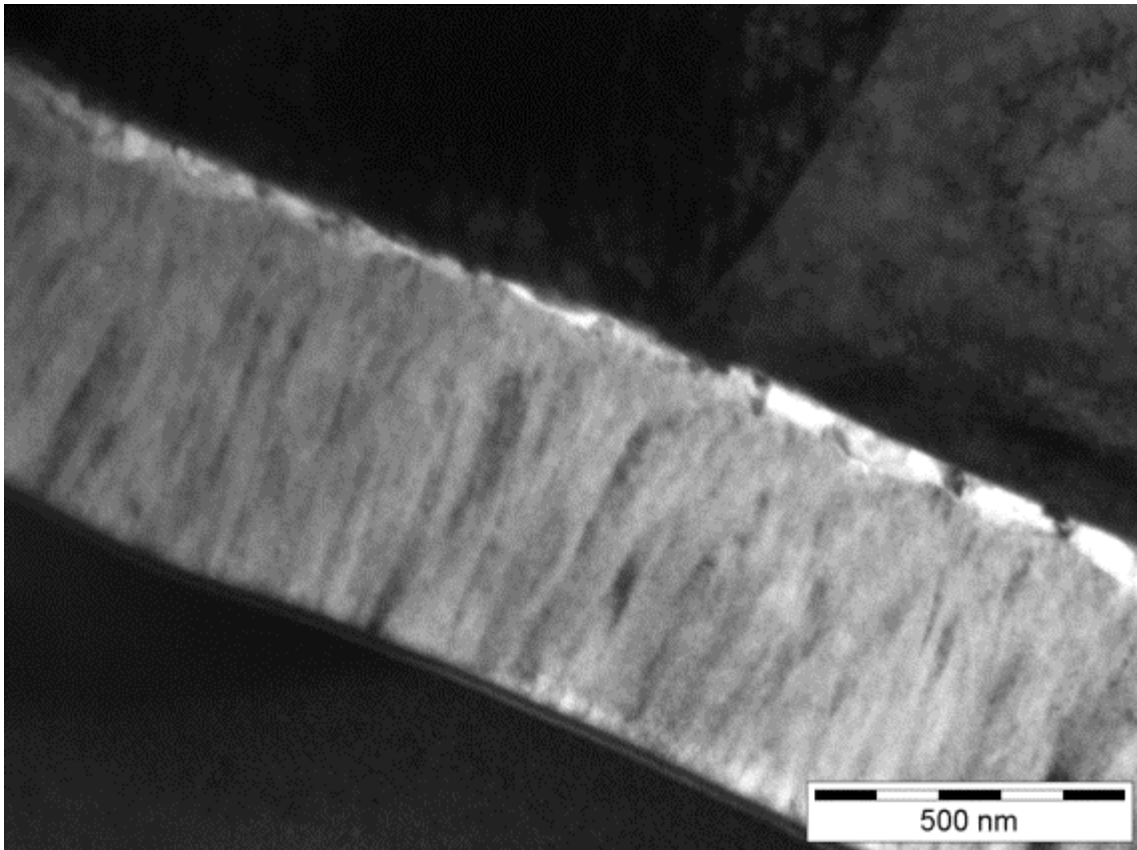


Figura 280: Microstruttura campione 1866 – 75 % N2 , 150 V Bias – TEM 120V – 53000x

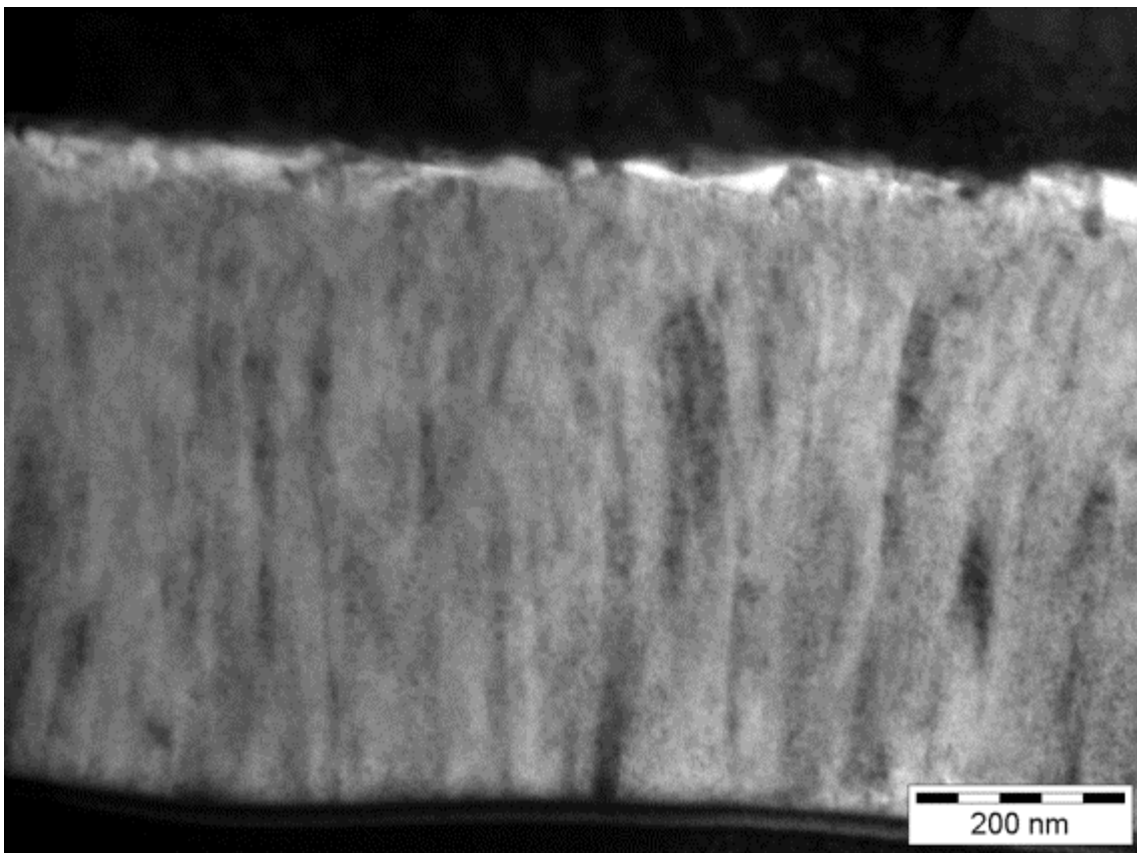


Figura 281: Microstruttura campione 1866 – 75 % N2 , 150 V Bias – TEM 120V – 88000x

Le immagini relative al campione realizzato con 75 % di N₂ e condizioni di Bias pari a 150V (Figura 279, Figura 280, Figura 281) evidenziano una microstruttura molto più colonnare della precedente e generalmente più densa.

Non si notano più presenze di vuoti o crack capillari dovute dalla coalescenza delle colonne.

Inoltre si ha che lo spessore totale del film è sensibilmente più inferiore del precedente, sintomo che a tali livelli di bias avvengono significativi fenomeni di re-sputtering.

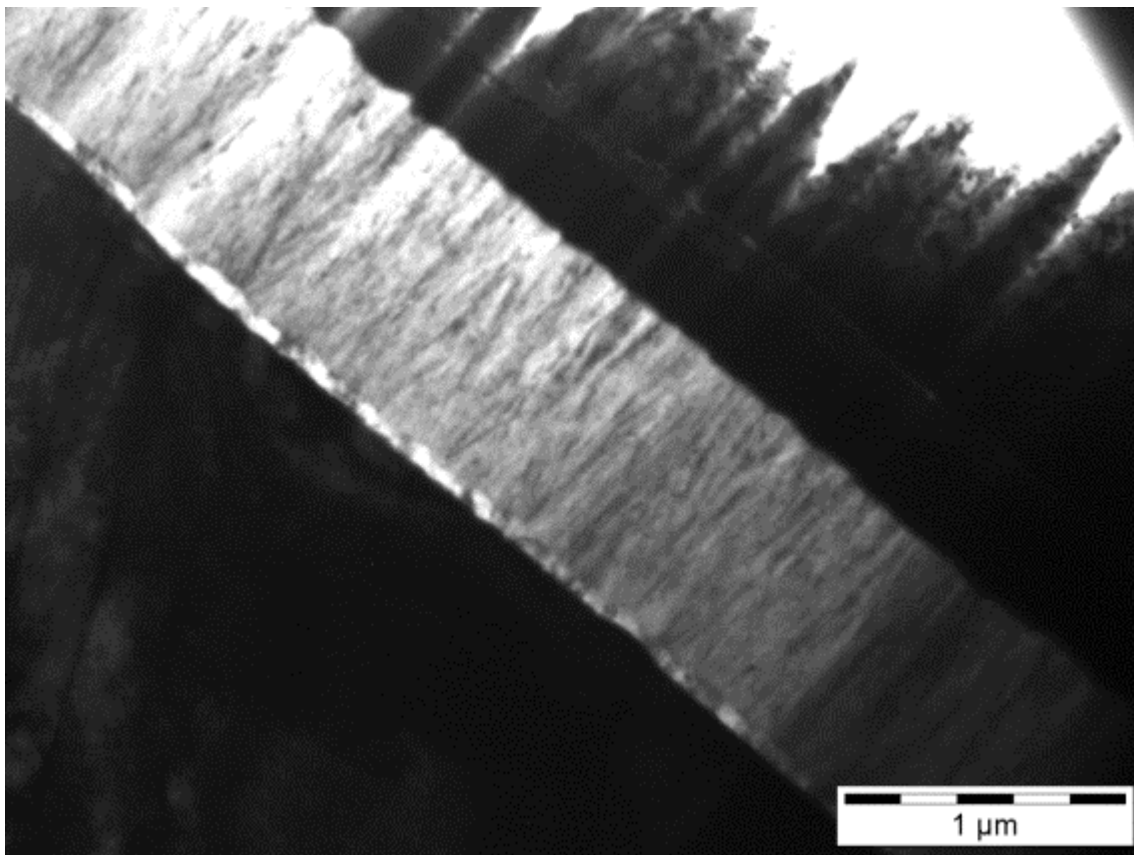


Figura 282: Microstruttura campione 1867 – 50 % N₂ , Self Bias – TEM 120V – 25000x

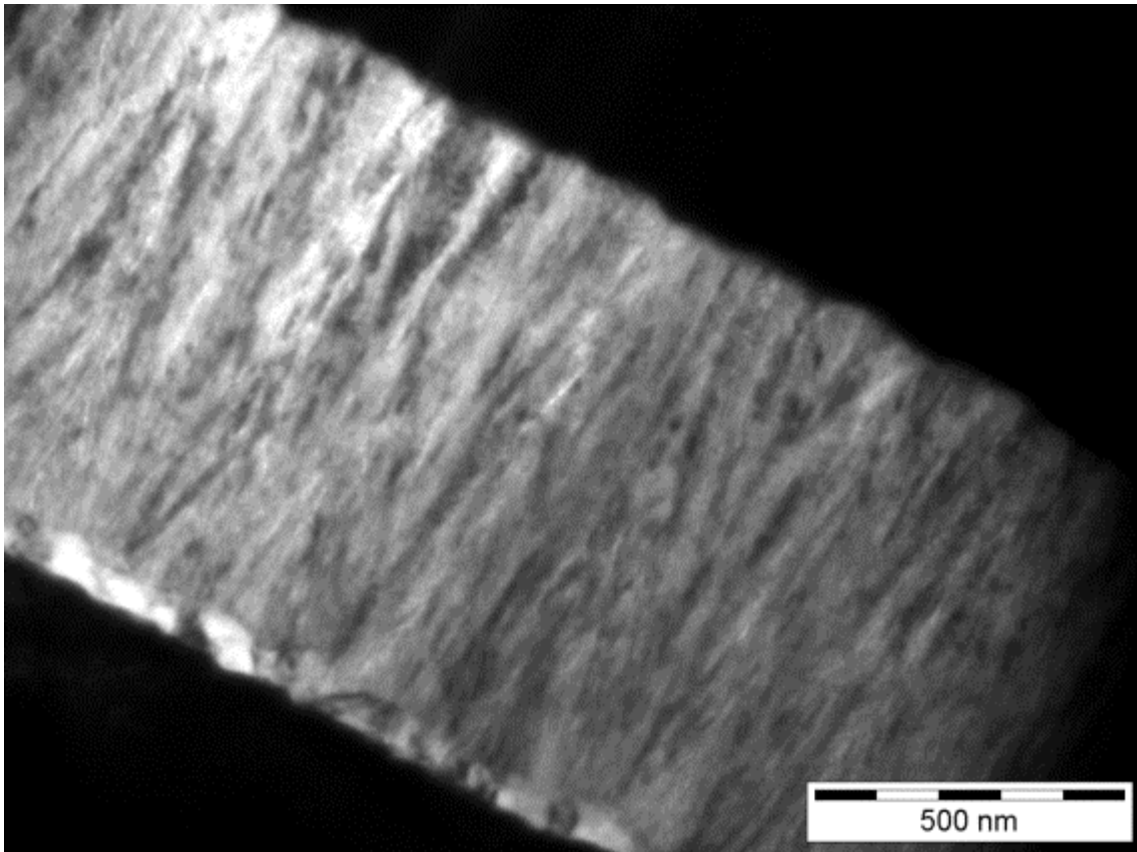


Figura 283: Microstruttura campione 1867 – 50 % N2 , Self Bias – TEM 120V – 53000x

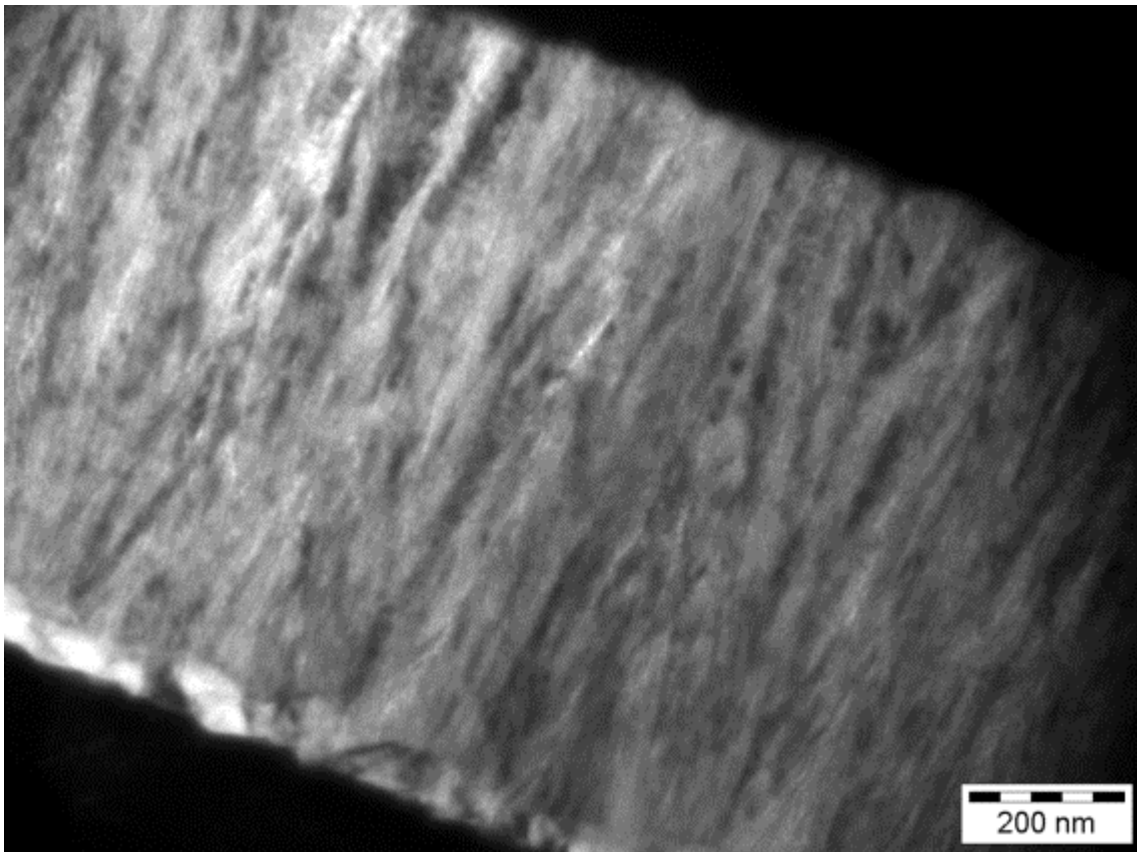


Figura 284: Microstruttura campione 1867 – 50 % N2 , Self Bias – TEM 120V – 66000x

Le immagini relative al campione realizzato con 50 % di N₂ e condizioni di Self Bias (Figura 282, Figura 283, Figura 284) mostrano una struttura parzialmente colonnare, anche se molto più colonnare della microstruttura del campione realizzato alle stesse condizioni di bias ma a 75% di N₂.

Anche in questo caso sono presenti delle micro cavità e micro crack dovuti ai fenomeni di coalescenza delle colonne

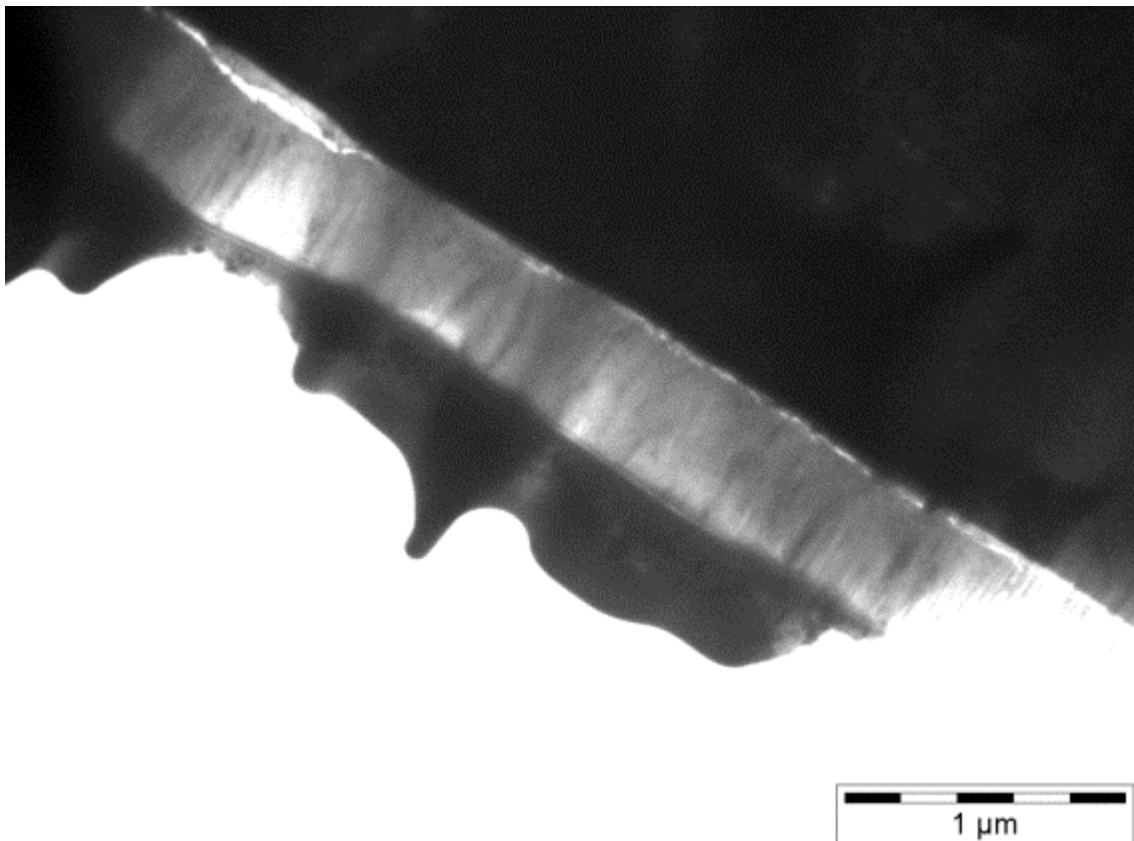


Figura 285: Microstruttura campione 1869 – 50 % N₂ , 150 V Bias – TEM 120V – 25000x

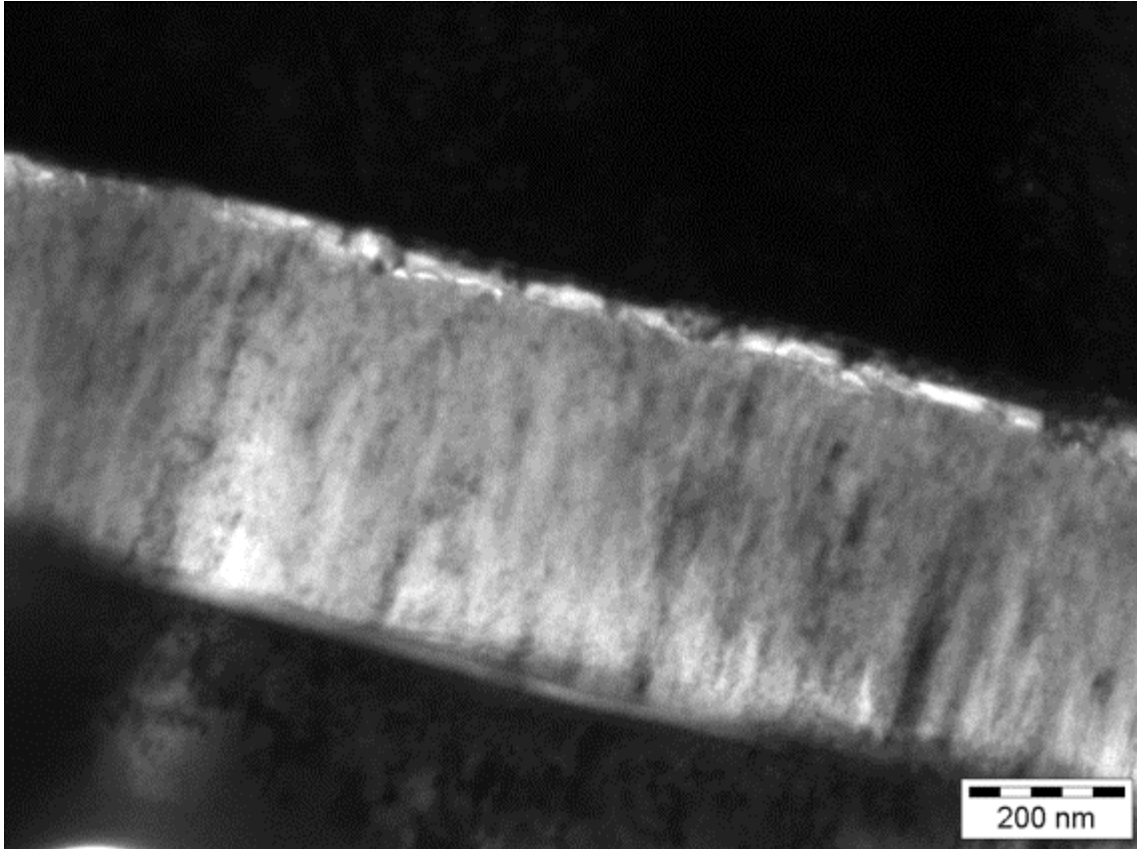


Figura 286: Microstruttura campione 1869 – 50 % N2 , 150 V Bias – TEM 120V – 66000x

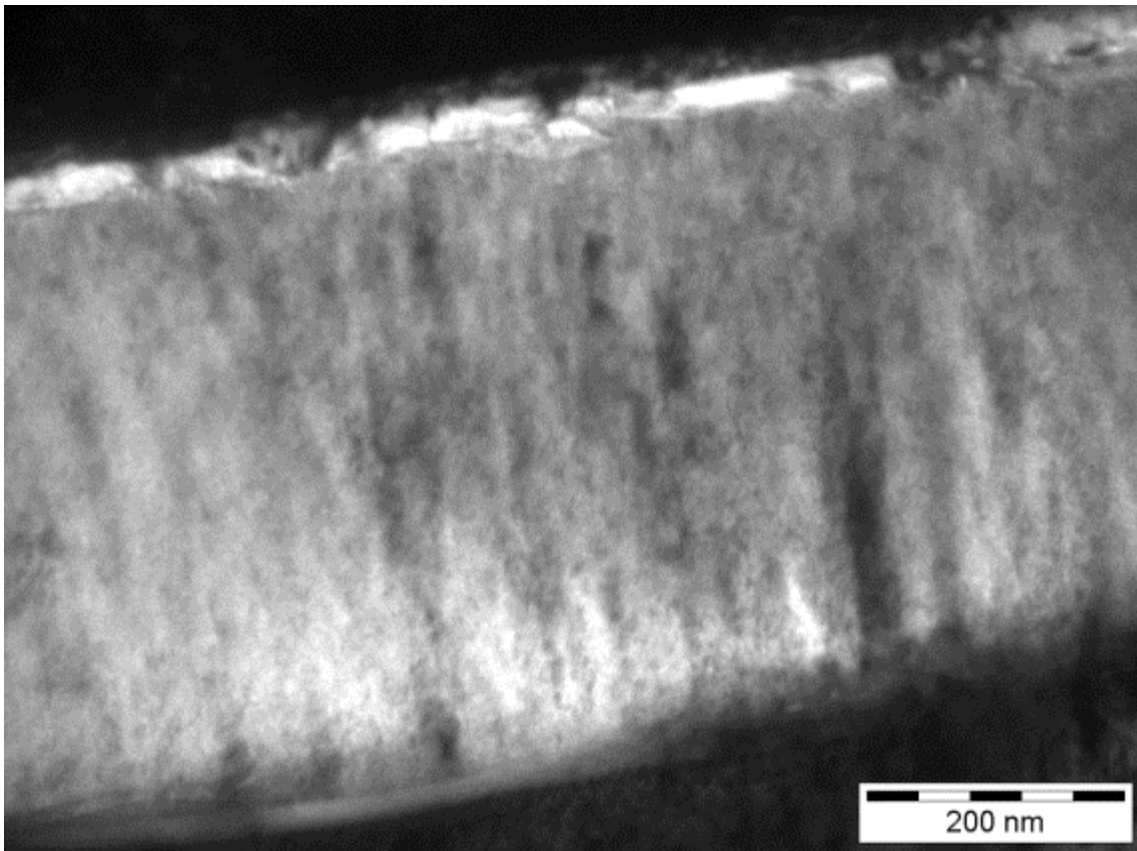


Figura 287: Microstruttura campione 1869 – 50 % N2 , 150 V Bias – TEM 120V – 110000x

Le immagini relative al campione realizzato con 50 % di N₂ e condizioni di bias pari a 150V (Figura 285, Figura 286, Figura 287) evidenziano una microstruttura molto più colonnare della precedente e generalmente più densa.

Anche in questo caso, non si notano più presenze di vuoti o crack capillari dovute dalla coalescenza delle colonne.

Lo spessore è, anche in questo caso, sensibilmente inferiore al campione prodotto a condizioni di bias inferiore.

Di seguito vengono mostrate le caratterizzazioni effettuate mediante tecniche EDS, effettuate sempre all'interno del microscopio elettronico TEM.

Per alcuni campioni sono state effettuate due acquisizioni i differenti punti, al fine di aumentare il valore statistico delle prove.

Analisi EDS:

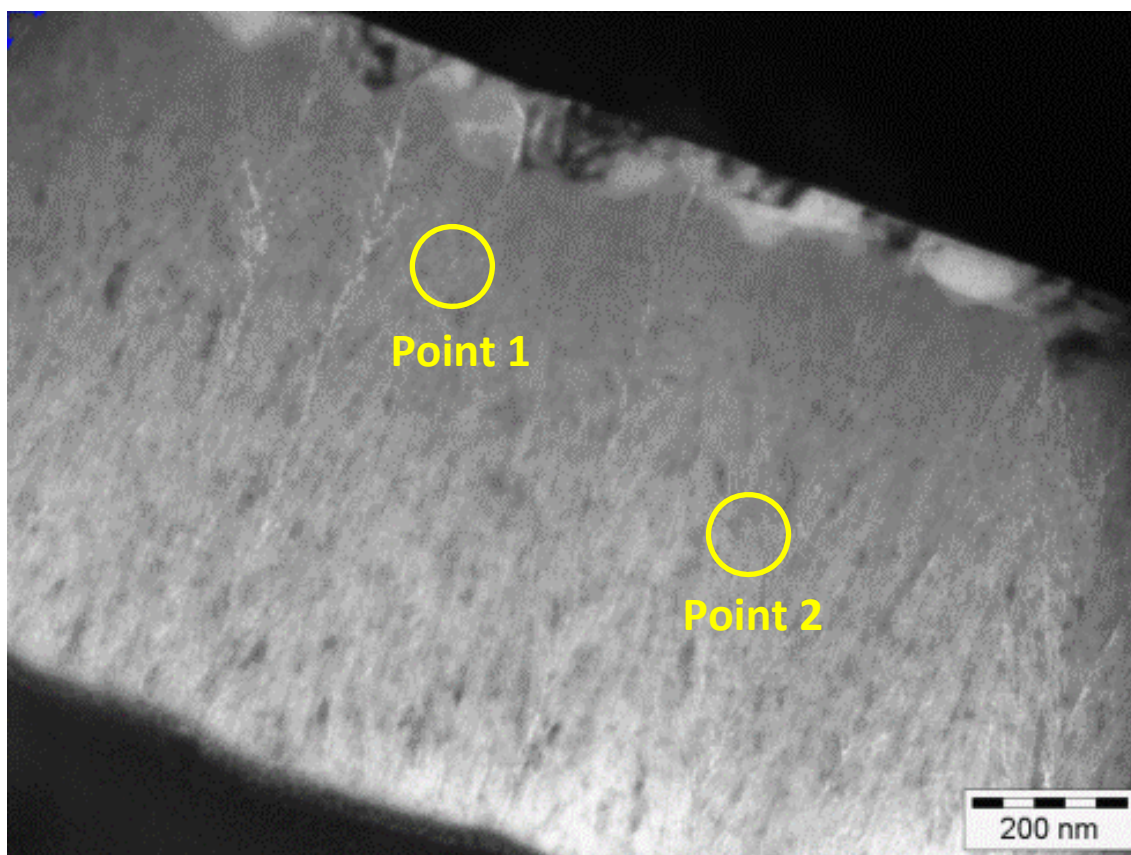


Figura 288: Campione 1852 – 75 % N₂ , Self Bias - Zone delle analisi EDS

In riferimento all'immagine di Figura 289 vengono riportati di seguito gli spettri EDS e i relativi conteggi semi quantitativi della composizione del film nei punti indicati.

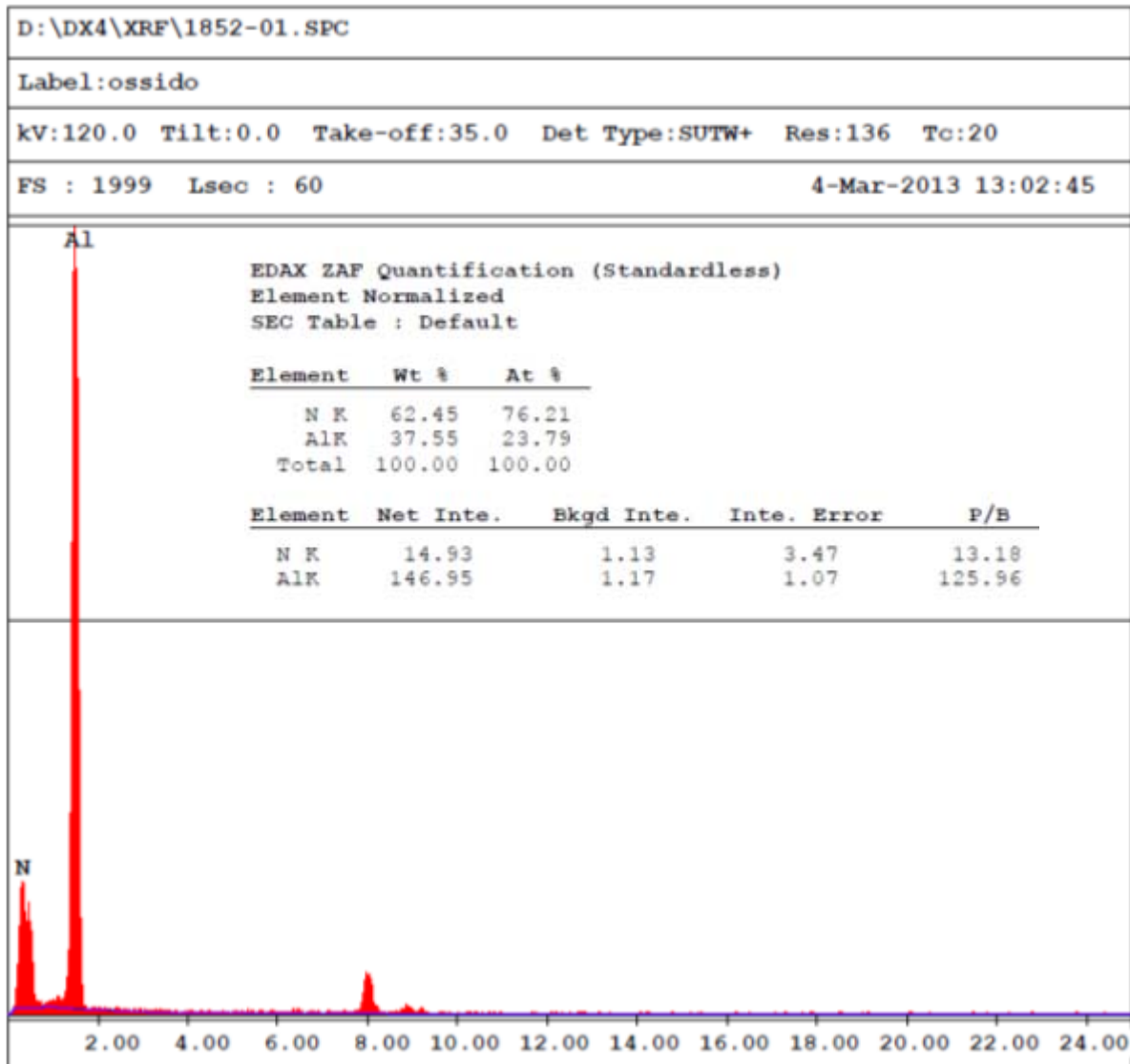


Figura 289: Campione 1852 – 75 % N2 , Self Bias – Spetto analisi Point 1 di Figura 288

D:\DX4\XRF\1852-02.SPC

Label:ossido

kV:120.0 Tilt:0.0 Take-off:35.0 Det Type:SUTW+ Res:136 Tc:20

FS : 4057 Lsec : 60

4-Mar-2013 13:04:35

EDAX ZAF Quantification (Standardless)
Element Normalized
SEC Table : Default

Element	Wt %	At %
N K	60.51	75.01
AlK	39.09	24.99
Total	100.00	100.00

Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	F/B
N K	25.07	2.20	2.69	11.39
AlK	274.57	1.80	0.78	152.54

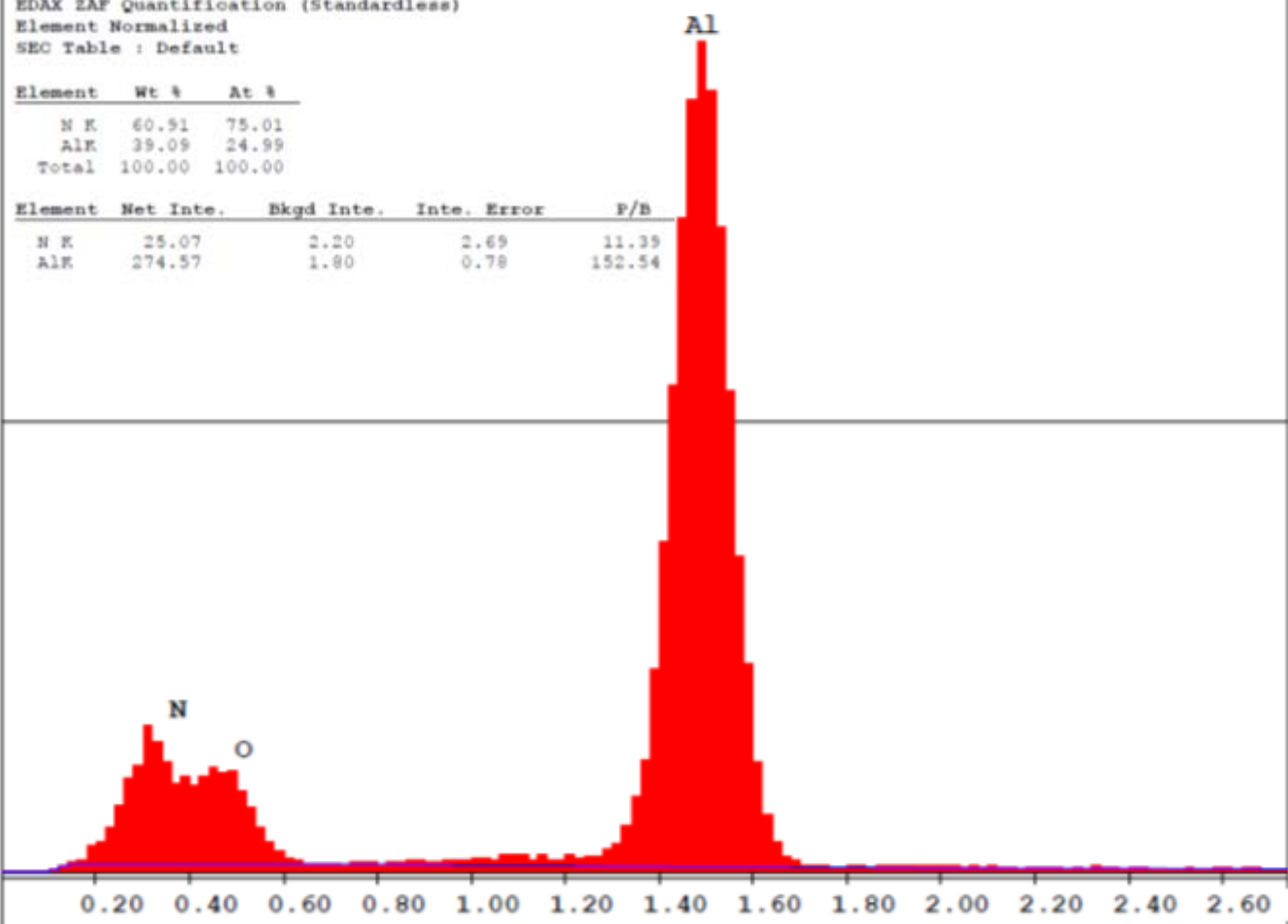


Figura 290: Campione 1852 – 75 % N2 , Self Bias – Spetto analisi Point 2 di Figura 288

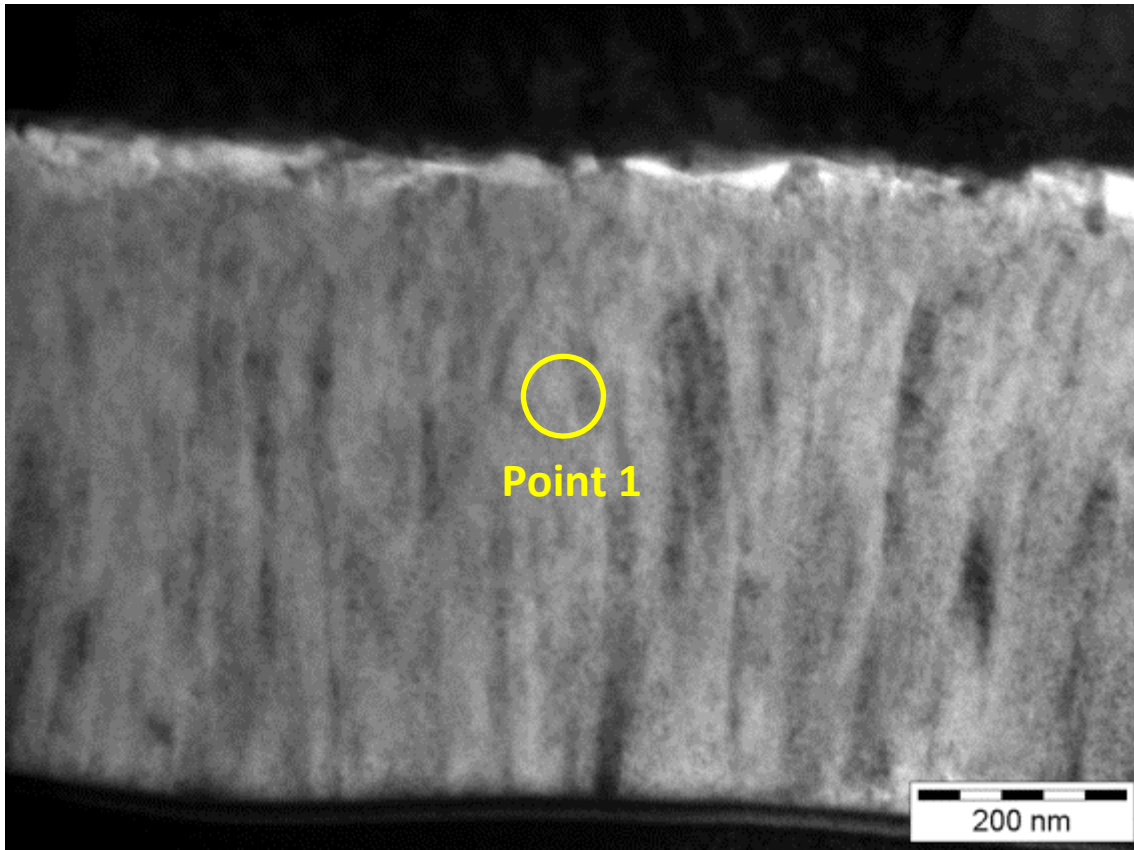


Figura 291: Campione 1866 – 75 % N2 , 150 V Bias - Zone delle analisi EDS

In riferimento all'immagine di Figura 291 viene riportato di seguito lo spettro EDS e i relativi conteggi semi quantitativi della composizione del film nel punto indicato.

D:\DX4\XRF\1866-01.SPC

Label:ossido

kV:120.0 Tilt:0.0 Take-off:35.0 Det Type:SUTW+ Res:136 Tc:20

FS : 357 Lsec : 120

4-Mar-2013 14:48:37

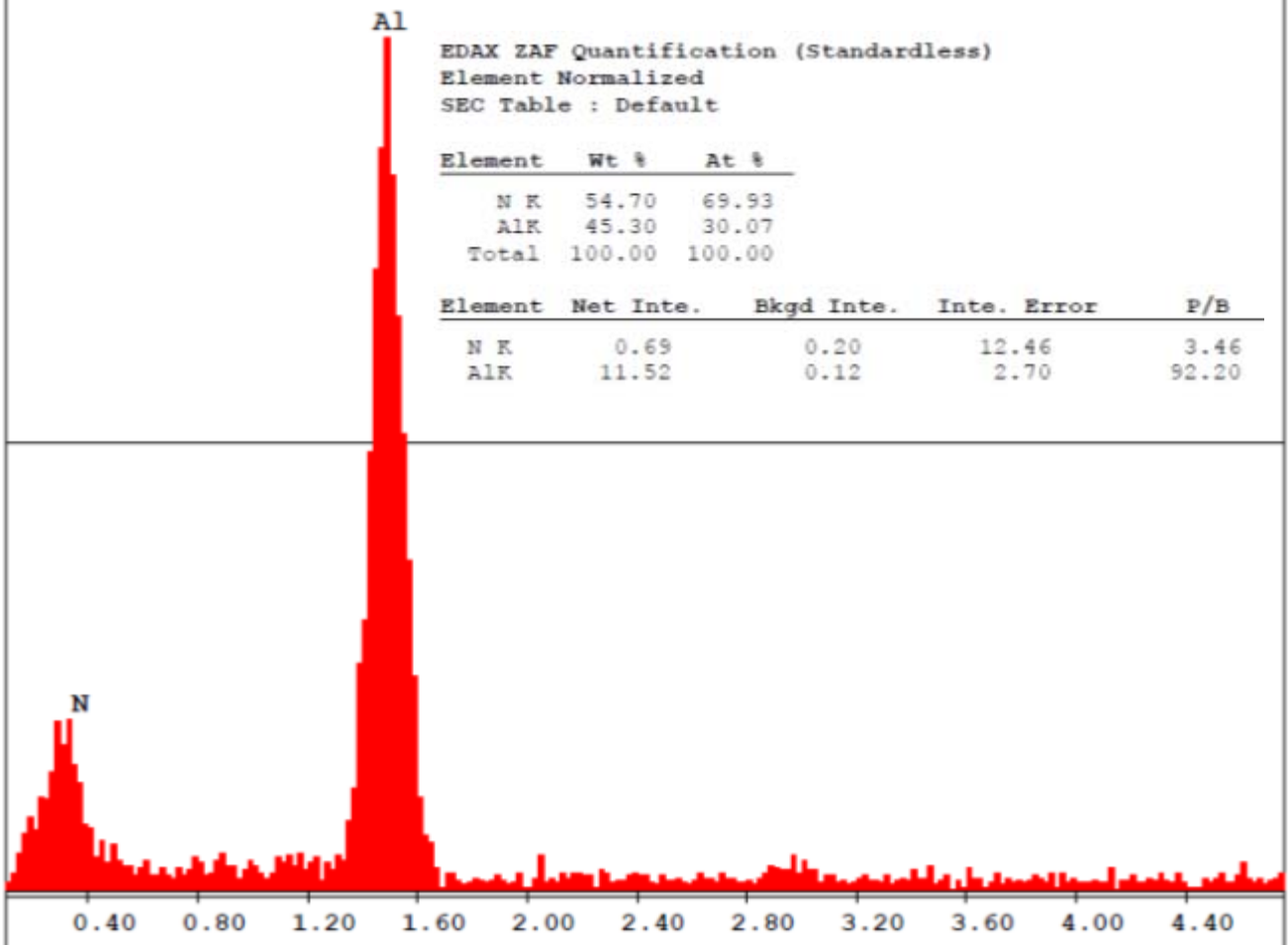


Figura 292: Campione 1866 – 75 % N2 , 150 V Bias – Spetto analisi Point 1 di Figura 291

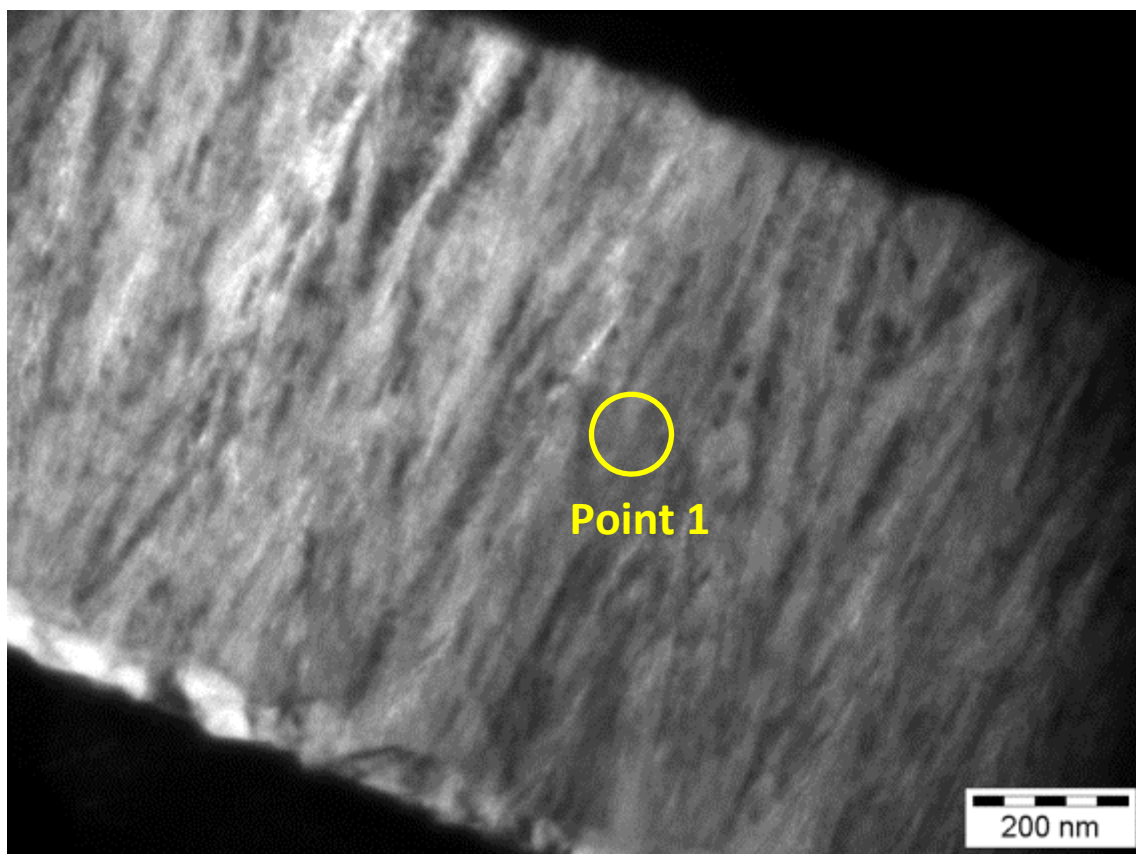


Figura 293: Campione 1867 – 50 % N2 , Self Bias - Zone delle analisi EDS

In riferimento all'immagine di Figura 293 viene riportato di seguito lo spettro EDS e i relativi conteggi semi quantitativi della composizione del film nel punto indicato.

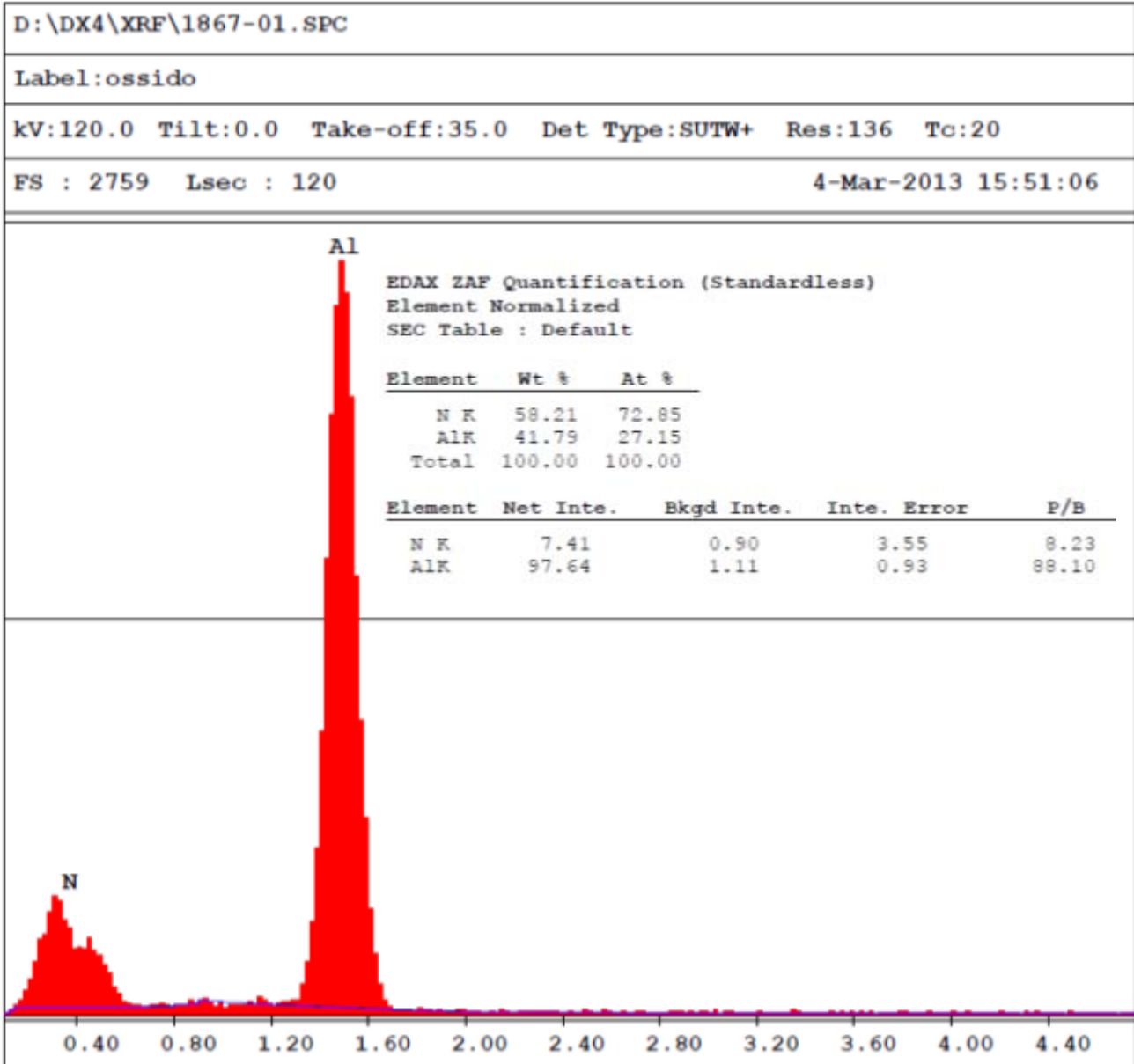


Figura 294: Campione 1867 – 50 % N2 , Self Bias – Spetto analisi Point 1 di Figura 293

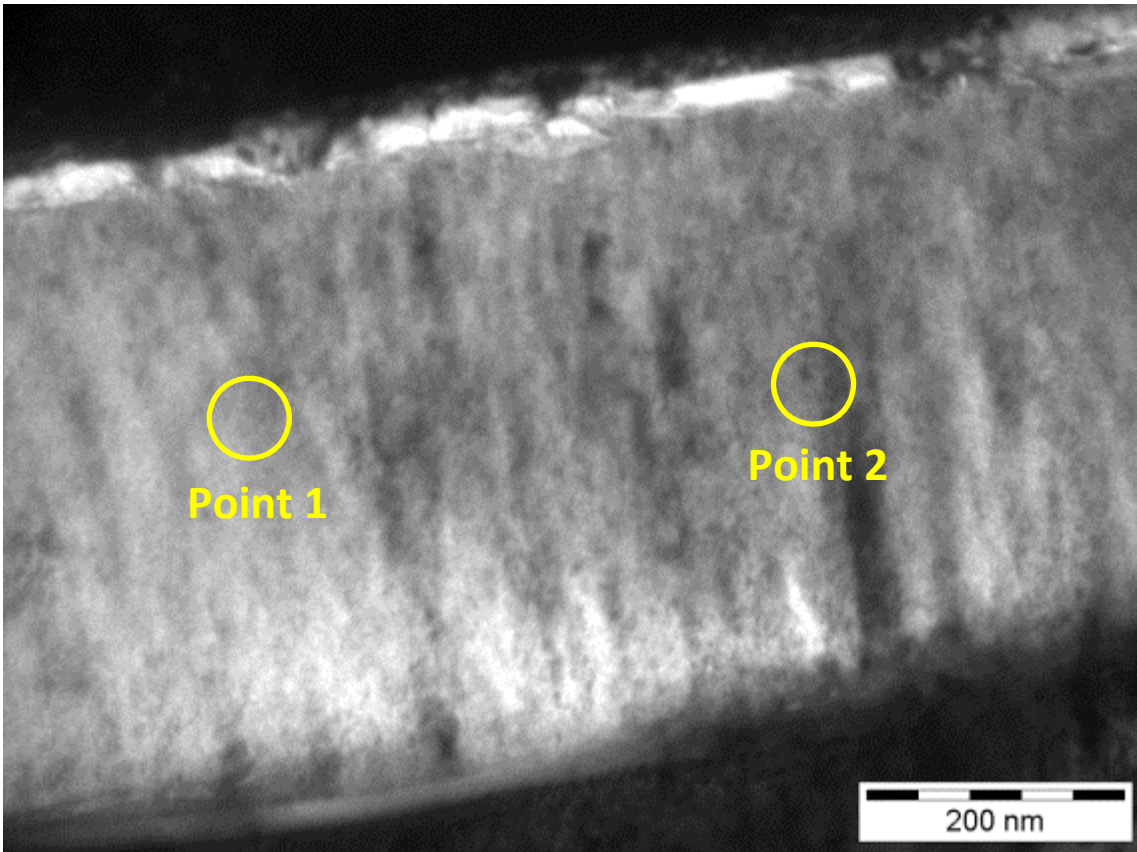


Figura 295: Campione 1869 – 50 % N2 , 150 V Bias - Zone delle analisi EDS

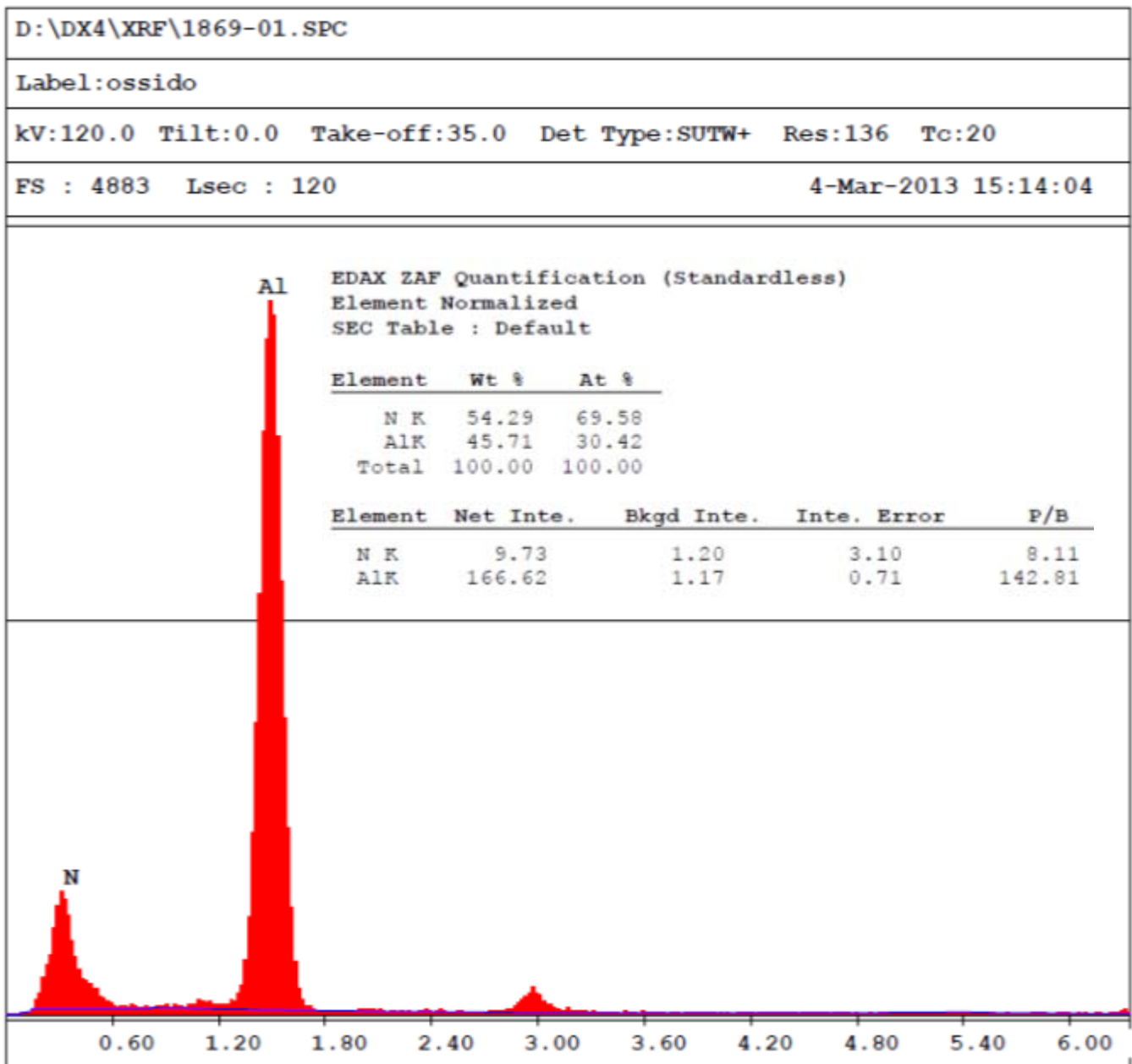


Figura 296: Campione 1869 – 50 % N2 , 150 V Bias – Spetto analisi Point 1 di Figura 295

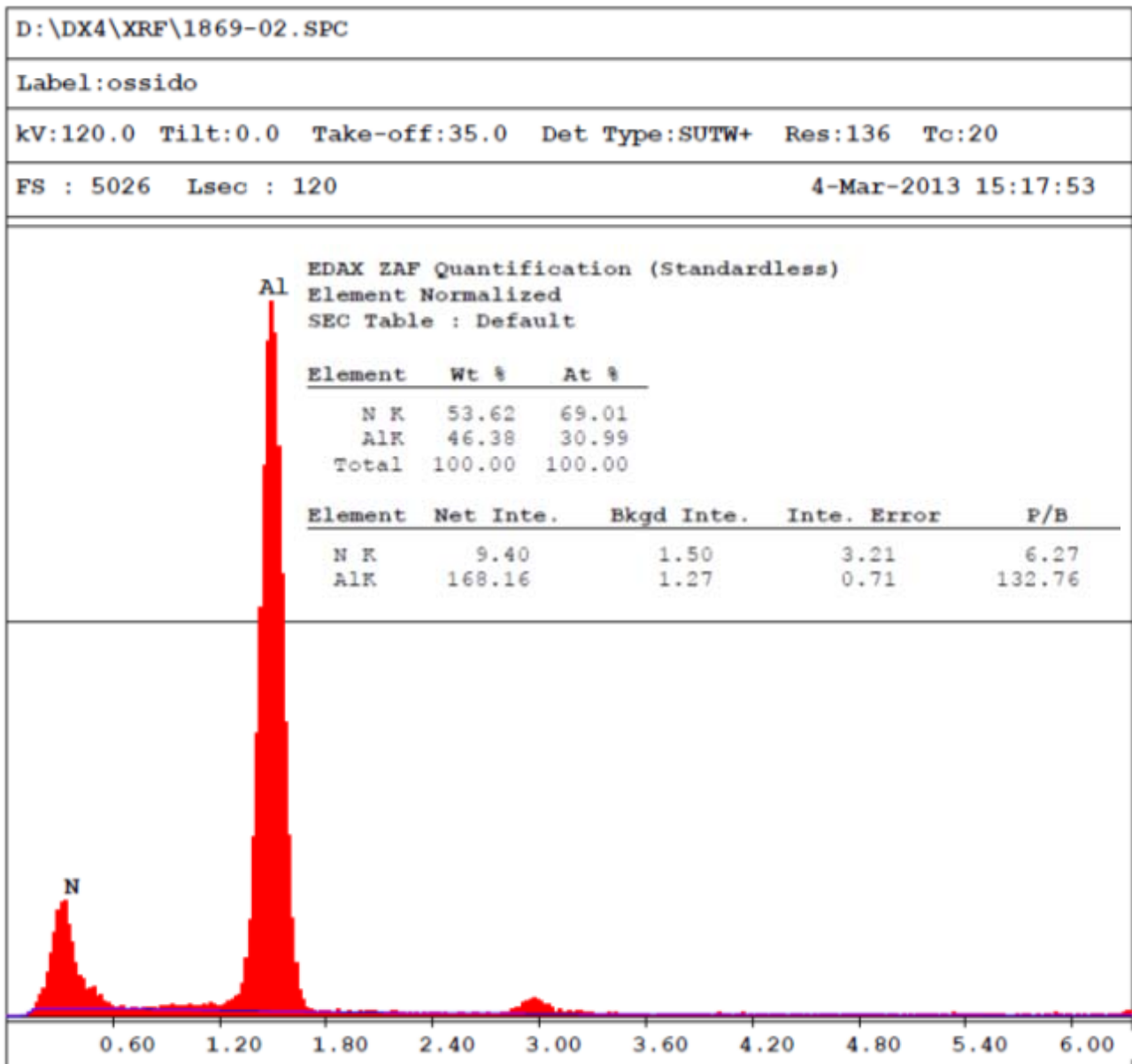


Figura 297: Campione 1869 – 50 % N₂ , 150 V Bias – Spetto analisi Point 2 di Figura 295

Tenendo in considerazione che, nelle tecniche EDS, i conteggi per gli elementi leggeri come l'azoto sono affetti da errori sistematici dello strumento, non è possibile ottenere misure con elevati livelli di accuratezza delle percentuali atomiche

Generalmente le percentuali atomiche possono essere affette da errori pari anche al 15 % della misura.

Pertanto non è possibile osservare un netto trend delle concentrazioni atomiche di Al e N₂ al variare dei livelli di bias e delle concentrazioni del gas.

Per tutti i casi si ha una concertazione di N₂ sovra-stechiometrica rispetto alla struttura della wurtzite.

6.3.7 Conclusioni

L'attività sperimentale di realizzazione e caratterizzazione di rivestimenti in Nitruro di Alluminio su substrati in INOX ha permesso, da una parte, di ottenere un riscontro dei risultati precedentemente ottenuti sui substrati di alluminio, dall'altra di implementare lo studio di tale film sulla base di ulteriori attività di caratterizzazione mediante analisi microstrutturali e cristallografiche.

In particolare si è riscontrato lo stesso trend di miglioramento delle proprietà meccaniche di durezza e modulo elastico all'aumentare del bias.

Osservando le figure : Figura 250, Figura 251 (relative ai campioni realizzati con percentuali di azoto pari a 50%) e Figura 256, Figura 257 (relative ai campioni realizzati con percentuali di azoto pari a 75%) si può osservare che, anche in questo caso, all'aumentare del bias aumenta anche la durezza e modulo elastico del film.

Questo risultato è un esatto riscontro dei risultati ottenuti precedentemente sui substrati di alluminio.

Dall'osservazione della Figura 258 e Figura 259 possiamo dedurre informazioni sull'influenza della concentrazione del gas reattivo sulle proprietà meccaniche di durezza e modulo elastico.

In particolare, si può notare che durezza e modulo elastico non presentano significative variazioni tra i campioni realizzati alle diverse concentrazioni di N₂.

Le uniche differenze significative, che mostrano un chiaro trend, sono quelle tra i soli campioni realizzati a self bias per i due livelli di concentrazione. In questo caso si nota che i campioni realizzati a 75 di N₂ hanno proprietà di durezza e modulo leggermente più elevati di quelli prodotti a 50 % di N₂.

Per quanto riguarda le proprietà di adesione, si è riscontrato anche in questo caso un peggioramento delle prestazioni del film all'aumentare del livello di bias.

Le analisi microstrutturali al TEM hanno permesso di evidenziare come nel caso di assenza di bias indotto (self bias) la microstruttura del film presenta talvolta micro cavità o crack

verticali, dovuti ai fenomeni di coalescenza delle colonne. In questi casi si hanno microstrutture meno dense.

Le analisi EDS hanno permesso di ottenere informazioni sulle composizioni dei film prodotti. Per tutti i casi si ha una concertazione di N_2 sovra-stechiometrica, pari a circa 70 % di N_2 e 30 % di Al.

Ciò è sintomo che nella struttura dei film ottenuti si hanno inclusioni di azoto, che probabilmente determinano anche una deformazione iniziale della cella elementare della wurtzite.

Un altro risultato ottenuto è quello relativo alla determinazione delle condizioni ottimali per l'ottenimento di strutture fortemente orientate con i piani <002> della cella elementare ortogonali alla superficie di crescita.

Si ha che tali condizioni di crescita sono relative alle concentrazioni di 50% di N_2 e condizioni di Self di bias.

Tali condizioni sono di fatto le condizioni che permettono di ottenere un film con proprietà piezoelettriche.

7 Conclusioni generali

Le attività di formazione e ricerca scientifica condotte negli anni di Dottorato hanno affrontato, in generale, la tematica della funzionalizzazione superficiale dei materiali, con particolare attenzione alle tecniche di produzione e caratterizzazione di film sottili.

Durante il periodo di formazione sono state sviluppate le competenze necessarie all'esecuzione e l'interpretazione delle più importanti prove di caratterizzazione meccanica, morfologica e compositiva su film sottili (come ad esempio le prove di scratch test, prove di nanoindentazione, microscopia elettronica, etc.).

Contemporaneamente all'acquisizione delle competenze necessarie alla caratterizzazione dei film sottili, è stato effettuato uno studio di base sulla teoria e sui principi fisici che governano i processi di deposizione, con particolare approfondimento alle tecniche di deposizione MS-PVD.

Successivamente si sono affrontate più in dettaglio le tecniche di deposizione e lo studio ingegneristico dei relativi impianti e reattori di deposizione. In questa fase si è anche provveduto all'allestimento di due impianti: il primo, un impianto prototipale per la realizzazione di "vacuum coating", derivato dalla modifica di un impianto precedente (ex RADES); il secondo, un completo impianto MS-PVD in grado di realizzare rivestimenti PVD in condizioni di gas reattivo e con sistema di bias in RF.

Le attività di ricerca scientifica condotte, sia mediante l'utilizzo degli strumenti di caratterizzazione avanzata che attraverso la produzione di film sottili (con l'utilizzo dell'impianto MS-PVD), hanno permesso di ottenere risultati scientifici in due campi paralleli e complementari:

- L'interpretazione dei risultati delle prove di caratterizzazione e l'analisi delle proprietà e prestazioni meccaniche dei film
- Lo studio fenomenologico delle correlazioni tra parametri di processo, durante la realizzazione dei rivestimenti all'interno dei reattori di deposizione, e le proprietà dei film stessi

Per il primo punto, in particolare, si è analizzata la tematica relativa alla misura dell'adesione di film sottili, confrontando i risultati ottenuti su una campagna sperimentale di caratterizzazione mediante prove di scratch.

Questa attività ha permesso, di implementare le conoscenze relative alle modalità di cedimento dei film sottili durante l'esecuzione delle prove di scratch, confermando su base sperimentale le teorie da Bull sulle mappe di cedimento e sviluppando una mappa sperimentale di cedimento per l'interpretazione predittiva e corretta dei risultati delle prove di scratch (Figura 149 e Figura 150).

Per il secondo punto, si è affrontato la tematica relativa alla produzione e caratterizzazione di film sottili in nitruro di alluminio su differenti substrati (capitolo 6.2 e capitolo 6.3).

Quest'attività ha permesso di approfondire lo studio di base fenomenologico sulle tecniche per la produzione di film in AlN mediante processi reattivi PVD.

In particolare si sono analizzate in dettaglio le correlazioni tra due principali parametri di processo (condizioni di bias e concentrazioni dei gas reattivi) e le proprietà meccaniche e funzionali dei film prodotti.

Tale attività ha permesso di approfondire le conoscenze di base sull'influenza che tali parametri hanno sull'esito finale dei processi produttivi dei film, con particolare attenzione alla tematica dell'adesione sui differenti substrati e le proprietà meccaniche generali.

I risultati ottenuti durante le attività di ricerca scientifica hanno permesso di produrre durante lo svolgimento del Dottorato, alcune pubblicazioni scientifiche su riviste internazionali e presentazioni a congressi

Di seguito vengono riportate le più importanti pubblicazioni scientifiche relative all'attività di ricerca condotta.

Comunicazioni orali a congressi e poster:

- Study of mechanical behaviour of hard pvd coatings (critical loads, failure loads and wear rates): influence of chemical and morphological properties. M.Piccoli - 3 forum nazionale dei giovani ricercatori di scienza e tecnologia dei materiali (22-24/03/2010 Padova IT)

- Poster presentato a VIII Convegno INSTM sulla Scienza e Tecnologia dei Materiali, Aci Castello (CT) 26-29 Giugno 2011 “Failure mode analysis in the scratch test of hard PVD coatings Part 2: experimental and influence of substrate roughness”
- “Produzione e caratterizzazione di rivestimenti in nitruro di alluminio” M. Piccoli, E. Bemporad - XI convegno Nazionale AIMAT 16-19/09/2012 Gaeta (LT)
- Effect of micro-droplets on the local residual stress field in CAE-PVD thin coatings – M. Sebastiani , M. Piccoli, D. De Felicis, E. Bemporad.39th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, San Diego, USA, 23-27th April 2012

Pubblicazioni su riviste internazionali con Referee:

- “Effect of micro-droplets on the local residual stress field in CAE-PVD thin coatings” – M.Sebastiani, M.Piccoli, E.Bemporad – In press on Surface & Coating Technology.
- “Stability of expanded austenite, generated by ion carburizing and ion nitriding of AISI 316L SS, under high temperature and high energy pulsed ion beams irradiation” J.G. Molleja, M.Milanese, M. Piccoli, E. Bemporad et al. - Surface and Coating Technology, Volume 218 (2013), Pages 142–151.
- “Defect depth profiling and morphological characterization of AlN thin films deposited on Si substrates using a reactive sputter magnetron” C.Macchi, J. Burgi, J.G. Molleja, S. Mariazzi, M. Piccoli, E. Bemporad et al. – under Referee review per pubblicazione su Applied Surface Science

8 Bibliografia

- [1] B.G. Wendler, Functional coatings by PVD or CVD methods, Institute for Sustainable Technologies, 2011
- [2] S.J. Bull, "Failure modes in scratch adhesion testing", Surface and Coatings Technology Volume 50, Issue 1, 1991, Pages 25–32
- [3] S.J. Bull, "Failure mode maps in the thin film scratch adhesion test", Tribology International Volume 30, Issue 7, July 1997, Pages 491–498
- [4] S.J. Bull, E.G. Berasetegui, "An overview of the potential of quantitative coating adhesion measurement by scratch testing", Tribology International, Volume 39, Issue 2, February 2006, Pages 99–114
- [5] F. Rovere, D. Music, S. Ershov., M. Baben, H. G. Fuss, P. H. Mayrhofer, J. M Schneider - Experimental and computational study on the phase stability of Al-containing cubic transition metal nitrides - J. Phys. D: Appl. Phys. 43 (2010) (11pp)
- [6] Knotek O, Bohmer M and Leyendecker T 1986 J. Vac. Sci. Tech. A: Vac. Surf. Films 4 2695
- [7] Knotek O and Leyendecker T 1987 J. Solid State Chem. 70 318
- [8] Knotek O, Loffler F and Scholl H J 1991 Surf. Coat. Technol. 45 53
- [9] Munz W-D 1986 J. Vac. Sci. Technol. A: Vac. Surf. Films 4 2717
- [10] Munz W D and Gobel J 1987 Surf. Eng. 3 47
- [11] PalDey S and Deevi S C 2003 Mater. Sci. Eng. A 342 58
- [12] R. F. Zhang, S. H. Sheng, and S. Veprek Appl. Phys. Lett. **91**, 031906 (2007)
- [13] M.A. Khan, Phys. Status Solidi A 203 (2006) 1764-1770
- [14] N. Onojima, J. Suda, H. Matsunami, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 743 (2003) L3.21.
- [15] Y. Taniyasu, M. Kasu, T. Makimoto, Nature 441 (2003) 325-328
- [16] S. Stemmer, P. Pirouz, Y. Ikuhara, R.F. Davis, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 1797-1800.
- [17] U. Figueroa, O. Salas, J.Oseguera, Production of AlN films: ion nitriding versus PVD coating, Thin Solid Films 469-470 (2004) 295-303
- [18] T.S. Bartnitskaya, N.F. Ovstrovskaya, G.N. Makarenko, Y.R. Mahajan, N. Thiyagarajan, K. Radha, S.V. Bhaskar, Features of Carbothermal Synthesis of aluminium nitride under nitrogen pressure, Powder Metallurgy and Metal Ceramics, Vol.41, Nos. 5-6, 2002
- [19] M. Ishihara, K. Yamamoto, F. Kokai, Y. Koga, Aluminum nitride thin films prepared by radical-assisted pulsed laser deposition, Vacuum 59 (2000) 649-656

- [20] P. Pigeat, P. Miska, J. Bougdira, T. Easwarakhantan, Surface roughness of AlN films deposited on negatively biased silicon and diamond substrates, *Diamond & Related Materials* 18 (2009)
- [21] J.P. Kar, G. Bose, S. Tuli, Correlation of electrical and morphological properties of sputtered aluminum nitride films with deposition temperature, *Current Applied Physics* 6 (2006) 873-876
- [22] Atul Vir Singh, Sudhir Chandra, A.K. Srivastava, B.R. Chakroborty, G. Sehgal, M.K., Dalai, G. Bose, Structural and optical properties of RF magnetron sputtered aluminum nitride films without external substrate heating, *Applied Surface Science* 257 (2011)
- [23] I. Stanca, Chemical structure of films grown by AlN laser ablation: an X-ray photoelectron spectroscopy study, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* Vol.8, No.3, June 2006
- [24] Q.X. Guo, T. Tanaka, M. Nishio, H. Ogawa, Growth properties of AlN films on sapphire substrates by reactive sputtering, *Vacuum* 80 (2006) 716-718
- [25] U. Figueroa, O. Salas, J. Oseguera, Deposition of AlN on Al substrates by reactive magnetron sputtering, *Surface & Coatings Technology* 200 (2005) 1768-1776
- [26] M. Ishihara, S.J. Li, H. Yumoto, K. Akashi, Y. Ide, Control of preferential orientation of AlN films prepared by the reactive sputtering method, *Thin Solid Films* 316 (1998) 152-157
- [27] Samuel D. Ekpe, Francisco J. Jimenez, Steven K. Dew, Effect of process conditions on the microstructural formation of dc reactively sputter deposited AlN, *J. Vac. Sci. Technol. A* 28(5), Sep/Oct 2010
- [28] Shinho Cho, Effect of nitrogen flow ratio on the structural and optical properties of aluminum nitride thin films, *Journal of Crystal Growth* 326 (2011) 179-182
- [29] H. Schafer, H.-R. Stock, Improving the corrosion protection of aluminium alloys using reactive magnetron sputtering, *Corrosion Science* 47 (2005) 953-964
- [30] A.C. Klein, *J. Appl. Phys.* 88 (2000) 5487-5489.
- [31] P.H. Townsend, D.M. Barnett, T.A. Brunner, *J. Appl. Phys.* 62 (1987) 4438-4444.
- [32] F.J.V. Preissig, *J. Appl. Phys.* 66 (1989) 4262-4268.
- [33] I.A. Blech, I. Blech, M. Finot, *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 113525.
- [34] R.L. Engelstad, Z. Feng, E.G. Lovell, A.R. Mikkelsen, *Microelectron. Eng.* 78 (2005) 404.
- [35] M. Finot, I.A. Blech, S. Suresh, H.J. Fujimoto, *Appl. Phys.* 81 (1997) 3457-3464.
- [36] H.D. Espinosa, et al. *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 73111.
- [37] J.T. Luxon, D.E. Parker, *Low Power Laser Applications*, Prentice-Hall, 1985.
- [38] M.M. Lacerda, Y.H. Chen, Y.W. Chung, M.U. Guruz, B. Zhou, *J. Vac. Sci. Technol. A* 17 (1999) 2915-2919.

- [39] Z. Suo, Fracture in thin films, in: Encyclopedia of Materials: Science and Technology, 2nd ed., Elsevier Science, 2001, pp. 3290–3296.
- [40] G.C.A.M. Janssen, M.M. Abdalla, F. van Keulen, B.R. Pujada, B. van Venrooy, Thin Solid Films 517 (2009) 1858–1867
- [41] J.J. Wortman, R.A. Evans, J. Appl. Phys. 36 (1965) 153.
- [42] D.R. França, A. Blouin, Meas. Sci. Technol. 15 (2004) 859.
- [43] Paul A. Flinn, Donald S. Gartner, William Nix, IEEE Trans. Electron. Devices ED-34 (1987) 689.
- [44] William D. Nix, Metall. Trans. 20A (1989) 2217.
- [45] A.M Korsunsky, M. Sebastiani, E. Bemporad, Surf. Coat. Tech. Volume 205, Issue 7, 25 December 2010, Pages 2393–2403.
- [46] M. Sebastiani, C. Eberl, E. Bemporad, G. M. Pharr, Materials Science and Engineering: A Volume 528, Issue 27, 15 October 2011, Pages 7901–7908.
- [47] M. Sebastiani, G. Bolelli, L. Lusvarghi, P.P. Bandyopadhyay, E. Bemporad, Surf. Coat. Tech. Issue 23, 15 July 2012, Pages 4872–4880.
- [48] P. R. Guduru, E. Chason, L.B. Freund, Journal of the Mechanics and Physics of Solid, 51 (2003) 2127–2148.
- [49] E. Chason, B. W. Sheldon, L.B. Freund, Physical review letters, 15 April 2002 Volume 88, number 15.

Ringraziamenti

Un sentito ringraziamento agli amici e colleghi del Dipartimento di Fisica di Rosario (Argentina) in particolare a Javier García Molleja, Juan Bürgi, e Jorge Feugeas per tutto il supporto e la partecipazione al comune progetto di ricerca NAMESUR, che ha contribuito a dare un significativo valore aggiunto al presente lavoro di Tesi.

9 Appendice A: Tecniche di caratterizzazione meccanica

Nei paragrafi seguenti vengono descritte alcune delle tecniche di caratterizzazione più largamente utilizzate per la caratterizzazione dei film sottili.

Tali tecniche sono le stesse utilizzate durante la campagna sperimentale relativa all'argomento di Tesi.

9.1 Prove di nanoindentazione

Per studiare le caratteristiche meccaniche di un materiale si cercano le quantità, che legano le deformazioni plastiche o elastiche, alle forze a cui il materiale è sottoposto. Queste quantità possono essere dipendenti o indipendenti dal tempo.

In tutti i casi, si sottopone un campione ad un certo tipo di carico (tensile, compressivo o di taglio) e se ne misurano le deformazioni.

Questa strategia è alla base della misura di durezza Vickers, in cui si penetra il campione con una punta di diamante con un certo carico e si misura l'impronta della punta nel materiale.

La durezza Vickers, HV, è caratterizzata dall'unità di misura chilogrammo forza del carico diviso la superficie in millimetri quadri dell'impronta (Kg_f/mm^2).

Con gli strumenti tradizionali non è possibile misurare le caratteristiche meccaniche di un film sottile con spessore inferiore al micron, è stato quindi necessario adattare questa strategia di misura definendo una nuova tecnica sperimentale: la nanoindentazione.

La prime tecniche di nanoindentazione applicate al campo nano e micrometrico, al fine di valutare la durezza Vickers, miravano alla fabbricazione di una minuscola punta di diamante, ed alla misura dell'impronta prodotta con un carico fissato con il microscopio elettronico a scansione SEM.

Questa tecnica, pur se efficace, è stata resa obsoleta dal lavoro di Oliver presso l'Università di Stanford, che ha formulato la moderna nanoindentazione. In tale tipologia di misura il carico applicato sulla punta di diamante cresce lentamente e viene misurata direttamente la corrispondente profondità di penetrazione.

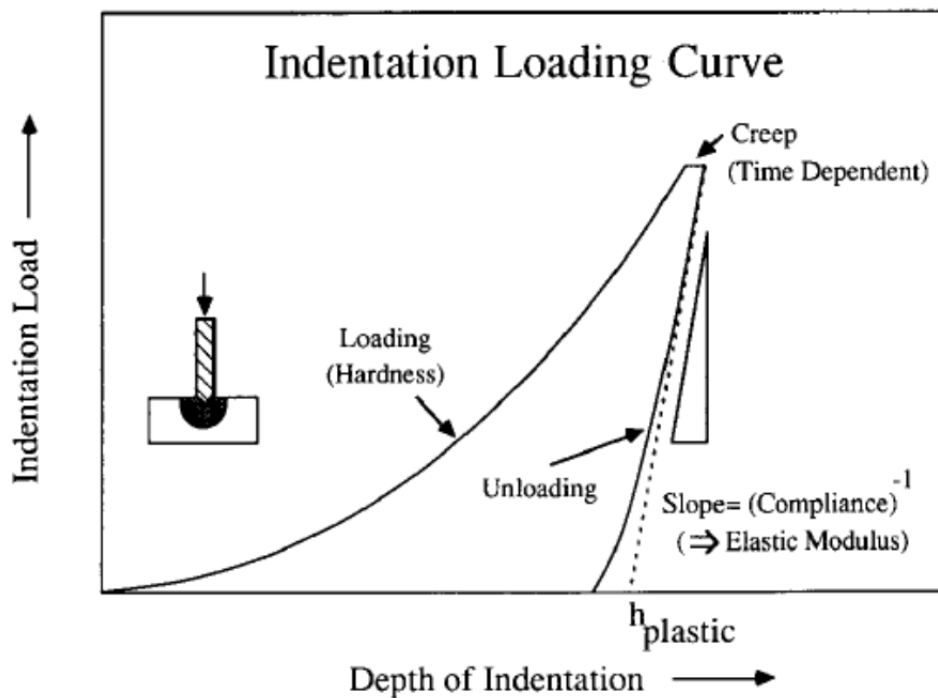


Figura 298: Profondità di indentazione vs forza di indentazione

Usando punte di diamante dal rapporto altezza-impronta conosciuto:

$$\sqrt{A} = k \cdot h \quad (\text{Equazione 36})$$

dove k è un coefficiente dipendente dalla forma ed h l'affondamento, è possibile calcolare in ogni punto del grafico carico-penetrazione riportato sopra in figura, l'impronta prodotta, e conseguenzialmente la durezza punto per punto del film in esame.

Mantenendo il carico fisso nel tempo è possibile osservare la penetrazione aggiuntiva della punta dovuta alla diffusione delle dislocazioni, mentre riportando indietro la punta è possibile misurare la risposta elastica del materiale. I moderni strumenti di nanoindentazione arrivano a sensibilità di forza impressa dell'ordine di 1 nN e 0.1 nm di precisione nella misura della posizione della punta. Con il nanoindentatore è possibile misurare non solo il modulo elastico e la durezza del materiale, ma anche il carico di snervamento, l'indurimento sotto sforzo dei metalli, l'energia di attivazione delle dislocazioni e la resistenza alla frattura dei materiali fragili. In linea di principio, si può misurare qualsiasi parametro deducibile da tensioni o compressioni uniassiche.

Le punte di diamante sono molteplici a seconda dell'utilizzo. Originariamente si utilizzava la punta Vickers, usata nei microdurometri, caratterizzata da una forma piramidale a base quadrata.

Una piramide a base quadrata può avere una punta aguzza, ma tenderà ad avere sempre un piano come punta. Per questo si usa la punta Berkovich, una piramide a base triangolare, che ha la proprietà di avere un apice puntiforme, dato che tre piani sghembi si incontrano in un solo punto. La punta Berkovich ha lo stesso rapporto altezza-impronta della Vickers.

Un'altra tipologia di punta è quella sferica, che ha la proprietà di avere una transizione continua dal comportamento elastico a quello plastico, permettendo di acquisire più informazioni in un unico test. L'unico difetto di questa punta è la difficoltà di produrre punte sferiche molto piccole di materiali duri.

E' possibile anche utilizzare una punta cubica, che produce stress elevati nei materiali, ed è usata per produrre scorrimento plastico.

Infine ci sono le punte coniche, che hanno la stessa proprietà della punta Berkovich, cioè quella di avere un'Apice aguzzo, e in più sono semplici da modellare al computer, permettendo un confronto diretto tra risultati sperimentali e computazionali; come per la punta sferica, la difficoltà di fabbricazione ne ha limitato la diffusione.

Dalla derivata della curva di ritorno del nanoindentatore è possibile stimare il modulo elastico del materiale, conosciuto quello dell'indentatore stesso. Per un punzone piatto, la derivata della curva S, chiamata rigidità di contatto è:

$$S = \frac{dP}{dh} = \beta E^* \sqrt{A} \quad (\text{Equazione 37})$$

dove P è il carico, h la profondità di penetrazione, β un coefficiente numerico

dipendente dalla forma dell'indentatore (vale $\sqrt{\pi}/2$ per indentatori a simmetria cilindrica,

mentre per gli altri indentatori ci sono dei coefficienti tabulati), A l'area di contatto ed E^* modulo elastico del sistema film punta.

Il modulo elastico è definito come:

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_0^2}{E_0} \quad (\text{Equazione 38})$$

dove E e ν sono il modulo elastico e il coefficiente di Poisson del materiale in esame ed E_0 e ν_0 sono i corrispettivi della punta di diamante. Si evince da tale equazione, che è necessario il coefficiente di Poisson del materiale per calcolare il modulo elastico; quello che si fa nella pratica è utilizzare il valore più ragionevole, magari quello macroscopico, perché anche grosse discrepanze hanno un piccolo impatto sull'errore della stima del modulo elastico. La curva di scarico dell'indentatore non è una retta, segnale che l'area di contatto cambia, per cui, per trovare l'area di contatto massima, si calcola la derivata al punto di massima penetrazione.

Per farlo, si adotta il metodo di Oliver and Pharr. Per prima cosa, si fa un fit della curva di scarico del nanoindentatore usando la seguente legge:

$$P = BA(h - h_f)^m \quad (\text{Equazione 39})$$

dove B e m sono parametri di fitting, e h_f la profondità dell'impronta puramente plastica. L'esponente m , che vale 1 nel caso di un punzone piatto, ha un valore sperimentale compreso tra 1,2 e 1,6; 1,5 è il valore per punte a forma di parabola, mentre per una punta conica m è uguale a 2. La rigidità di contatto, necessaria per calcolare l'area di contatto, si trova facendo la derivata di questa funzione calcolata alla profondità massima.

$$S = \left(\frac{dP}{dH}\right)_{h=h_{max}} = BAm(h_{max} - h_f)^{m-1} \quad (\text{Equazione 40})$$

Per stimare punto per punto l'area, si calcola la profondità di contatto h_{eff} con la seguente formula:

$$h_{eff} = h - \varepsilon \frac{P}{S} \quad (\text{Equazione 41})$$

dove ε è un coefficiente dipendente dalla punta usata e vale 1 nel caso di un punzone piatto; in genere si utilizza $\varepsilon = 0,75$, il valore di un paraboloide e si stima l'area A come:

$$A = f(h_{eff}) \quad (\text{Equazione 42})$$

con una funzione $f(h)$ da stimare per ogni punta.

Ad alti carichi, anche il nanoindentatore ha una risposta elastica, per cui l'indentatore e la coppia materiale-punta di diamante si comportano come due molle in serie ed i loro moduli elastici vengono sommati invertiti.

E' allora più opportuno parlare di compliance del sistema dicendo che:

$$\frac{dh}{dP} = C_m + \frac{1}{\beta E^* \sqrt{A}} = C_m + \frac{1}{\beta E^* k h_{eff}} \quad (\text{Equazione 43})$$

dove C_m è la compliance della macchina nanoindentatrice e k un coefficiente che lega \sqrt{A} e h attraverso la relazione $\sqrt{A} = k h_{eff}$.

Tramite il grafico riportato nella figura sottostante è possibile trovare l'inverso del modulo elastico dal coefficiente angolare e la compliance della macchina tramite la misura della distanza fra l'ordinata e l'origine.

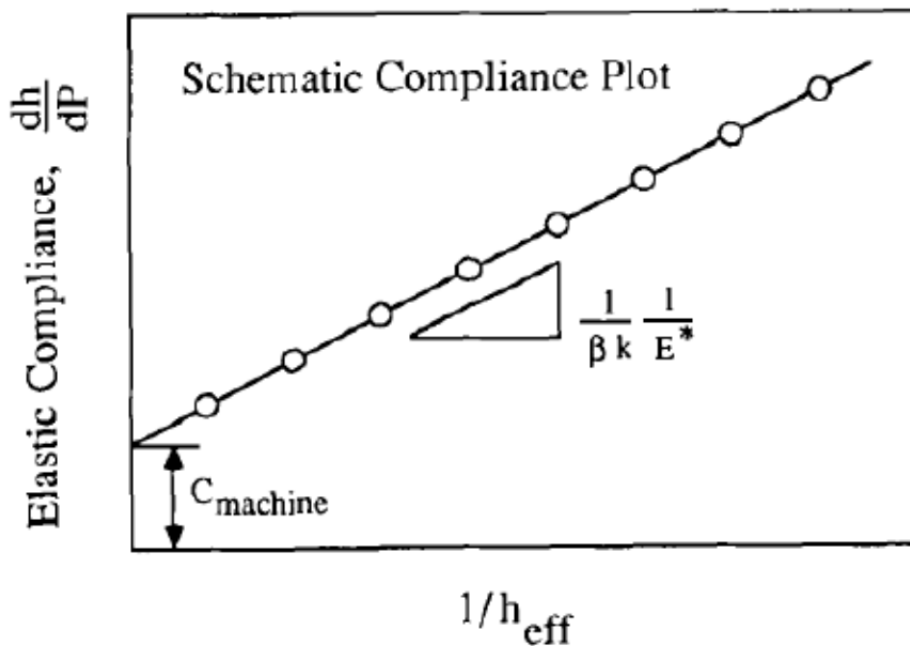


Figura 299: Grafico dei valori reciproci della profondità di contatto vs rigidità di contatto

Con questo metodo è possibile misurare il modulo elastico dei materiali, che specialmente per quelli meno duri come l'alluminio, è in perfetto accordo con i valori ricavati macroscopicamente.

E' da notare che le curve di carico e scarico del nanoindentatore sono diverse per la presenza di deformazioni plastiche; se ci fossero solo deformazioni elastiche le due curve si sovrapporrebbero perfettamente. Incrementando il carico a un certo valore si nota un brusco aumento della profondità di penetrazione, associato all'insorgere di comportamento plastico dovuto alla nucleazione delle dislocazioni.

E' possibile studiare l'andamento del modulo elastico in funzione della profondità di penetrazione per un film sottile depositato su di un substrato. Ad alte penetrazioni, ci si aspetta che la risposta sia quella del substrato mentre a basse penetrazioni, quella del film. Un buon fit dei dati sperimentali è dato dalla seguente equazione, che descrive la compliance in funzione della profondità t:

$$\left(\frac{dh}{dP}\right)_t = \frac{1}{\beta k} \left(\frac{t}{h}\right) \left\{ \frac{1-\nu^2}{E_0} + \frac{1-\nu_s^2}{E_s} \exp\left(-\frac{\alpha t}{k h}\right) + \frac{1-\nu_f^2}{E_f} \left[1 - \exp\left(-\frac{\alpha t}{k h}\right)\right] \right\} \quad (\text{Equazione 44})$$

dove le quantità E_0 e ν_0 indicano le caratteristiche della punta, E_s e ν_s quelle del substrato, E_f e ν_f quelle del film ed α è una costante numerica.

Un altro modello utile è quello di Gao, che stima il modulo elastico misurato E_c , in funzione di E_s e E_f :

$$E_c = E_s + \phi(E_f + E_s) \quad (\text{Equazione 45})$$

dove ϕ è funzione del rapporto $x=h/l$ ed è pari a:

$$\phi = \frac{2}{\pi} \arctg\left(\frac{1}{x}\right) + \frac{1}{2\pi(1-\nu)} \left[(1-2\nu) \frac{1}{x} \ln(1+x^2) - \frac{x}{1+x^2} \right] \quad (\text{Equazione 46})$$

Se al carico, che aumenta linearmente, viene aggiunto un segnale oscillante, può essere ottenuta la rigidità di contatto, quindi il modulo elastico e la durezza del materiale in modo

continuo per tutta la profondità di indentazione. Per questo tipo di misura è necessario amplificare il segnale di output e avere un modello molto accurato della risposta del nanoindentatore. Questa tecnica è molto importante nello studio dei film sottili.

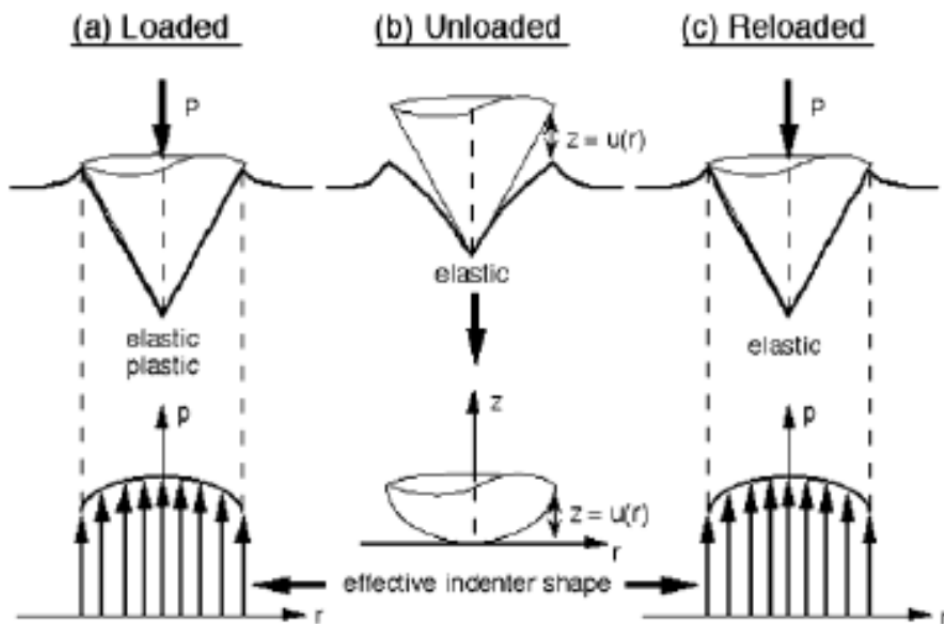


Figura 300: Sequenza di lavorazione della punta del nanoindentatore

La misura della durezza è definita come il carico diviso l'area dell'impronta.

Ci può essere una discrepanza tra le misure eseguite con il nanoindentatore e quelle macroscopiche, per un semplice motivo: nelle misure macroscopiche si misura la grandezza dell'impronta dopo l'indentazione, mentre nel nanoindentatore durante la prova; queste due misure sono uguali se il materiale ha un comportamento esclusivamente plastico, ma non è vero se il comportamento elastico è presente. In quest'ultimo caso le misure di nanoindentazione sottostimeranno la durezza rispetto alle misure tradizionali. Le cose si complicano se si ha a che fare con un film, perché durante la penetrazione, la punta non misurerà solo la durezza del film, ma anche quella del substrato.

Le considerazioni fatte finora partono dal presupposto che applicato un carico, il materiale risponda istantaneamente con una deformazione fissata. Nella realtà questo è approssimativamente vero per metalli e ceramiche a temperatura ambiente, ma non ad

esempio per i polimeri, dove si nota una forte dipendenza dal tempo della profondità di indentazione.

Con il nanoindentatore è possibile anche misurare della velocità di deformazione, definita come:

$$\dot{\epsilon} = \frac{1}{h} \frac{dh}{dt} \quad (\text{Equazione 47})$$

per farlo esistono due metodi: il primo consiste nell' applicare una velocità di carico fissa, e misurare lo stress e la deformazione ad una certa profondità, mentre il secondo prevede di arrivare molto rapidamente al carico voluto per poi lasciarlo fisso, monitorando la velocità di penetrazione.

Le due metodologie sono compatibili tra loro e possono essere utilizzate per studiare lo scorrimento plastico ed il creep, che in genere produce delle curve ($\dot{\epsilon}$), che sono ben descritte dalla seguente equazione:

$$\dot{\epsilon} = \alpha \sigma^n \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \quad (\text{Equazione 48})$$

dove α è una costante dipendente dal materiale, s è lo stress, n un esponente compreso tra 3 e 5, Q l'energia di attivazione del creep e kT l'andamento in funzione della temperatura.

10 Appendice B: Tecniche di caratterizzazione mediante microscopia elettronica

La microscopia elettronica è una tecnica che permette la micro e nano osservazione di materiali ad un livello di ingrandimento molto più elevato rispetto alla microscopia ottica. Il limite estremo del potere risolutivo del microscopio ottico è infatti legato sostanzialmente alla lunghezza d'onda della luce, con un potere risolutivo che cresce proporzionalmente al decrescere della lunghezza d'onda della radiazione impiegata e che diviene minimo ad ingrandimenti superiori a 2000 X.

Il principio di funzionamento di un microscopio elettronico si basa sull'uso di un fascio di elettroni, che sono generati, focalizzati e inviati sulla superficie da studiare mediante lenti elettrostatiche o lenti magnetiche che, agendo sulla carica elettrica degli elettroni, ne guidano la direzione. Il microscopio elettronico è quindi essenzialmente composto da una sorgente elettronica di conveniente intensità (generalmente un filamento di lantanio o tungsteno che emette elettroni per effetto termoelettronico) e da un dispositivo che imprime una accelerazione al fascio di elettroni emesso, sottoponendoli ad una elevata tensione in un intervallo che va da 5 a 100000 V. Il fascio di elettroni così generato attraversa un opportuno sistema (elettrostatico o magnetico), interagisce con il campione, genera elettroni secondari e retro diffusi che sono raccolti su uno schermo fluorescente o su una lastra fotografica formando l'immagine elettronica. Quanto descritto avviene in vuoto grazie ad un sistema di pompe rotative, turbo molecolari e ioniche.

Esistono essenzialmente due tipi di microscopi elettronici: quello a trasmissione (Transmission Electron Microscope, TEM) e quello a scansione (Scanning Electron Microscopy, SEM).

10.1 Microscopia elettronica a scansione SEM

Permette di osservare i materiali con un fascio di elettroni irradiandone la superficie e rilevando gli elettroni secondari o retro diffusi, e può quindi fornire immagini ove gli aspetti chimico-morfologico sono evidenziati in dettaglio.

Il microscopio elettronico a scansione fornisce informazioni riguardanti la morfologia e la chimica della superficie e delle zone interne di materiali previo loro opportuno sezionamento o frattura. La risoluzione può essere compresa nel range tra i 2 e i 5 nanometri.

Il campione analizzato deve essere conduttivo oppure reso conduttivo, per ovviare alla perdita di elettroni dovuti alla emissione di elettroni secondari, altrimenti sono prodotte cariche elettrostatiche in superficie che influenzano negativamente la generazione e la rivelazione degli elettroni secondari. La tecnica per rendere conduttori in superficie i materiali isolanti consiste nel rivestire la superficie del campione di un sottile film metallico (Au, Cr, Pd) prodotto per sputtering o per evaporazione sotto vuoto oppure più semplicemente nel rivestire la superficie del campione di un sottile strato con grafite (grafitazione).

Per ottenere un'immagine al microscopio elettronico, la superficie di un campione solido è irradiata secondo un tracciato con un fascio elettronico il cui diametro può variare dai pochi nanometri a circa 70 nm. Il fascio di elettroni esegue una scansione sulla superficie, lungo una linea retta orizzontale e quindi viene traslato verticalmente di un incremento fisso: questo processo è ripetuto finché non è stata analizzata tutta l'area di analisi prescelta della superficie.

In relazione all'interazione elettrone-materia, sono prodotti elettroni secondari, elettroni retro diffusi (fenomeno di backscattering), elettroni Auger e raggi X.

Di interesse analitico sono principalmente i segnali relativi agli elettroni secondari e a quelli retrodiffusi. Gli elettroni secondari, o segnale SE (Secondary Electron), sono definiti convenzionalmente come gli elettroni emessi dal campione con energia minore o uguale a 50 eV. Essi provengono da una profondità di pochi nm e sono generati dal fascio primario che interagisce con gli elettroni di valenza del campione. Gli SE forniscono informazioni sulla morfologia delle superfici e sulla distribuzione di campi magnetici o elettrici.

Gli elettroni retro diffusi o segnale BSE (Back-Scattered Electron), sono elettroni di energia maggiore di 50 eV che derivano principalmente dalle interazioni del fascio primario con i nuclei degli atomi del campione.

I BSE forniscono informazioni riguardo al numero atomico medio della zona di provenienza e alla topografia.

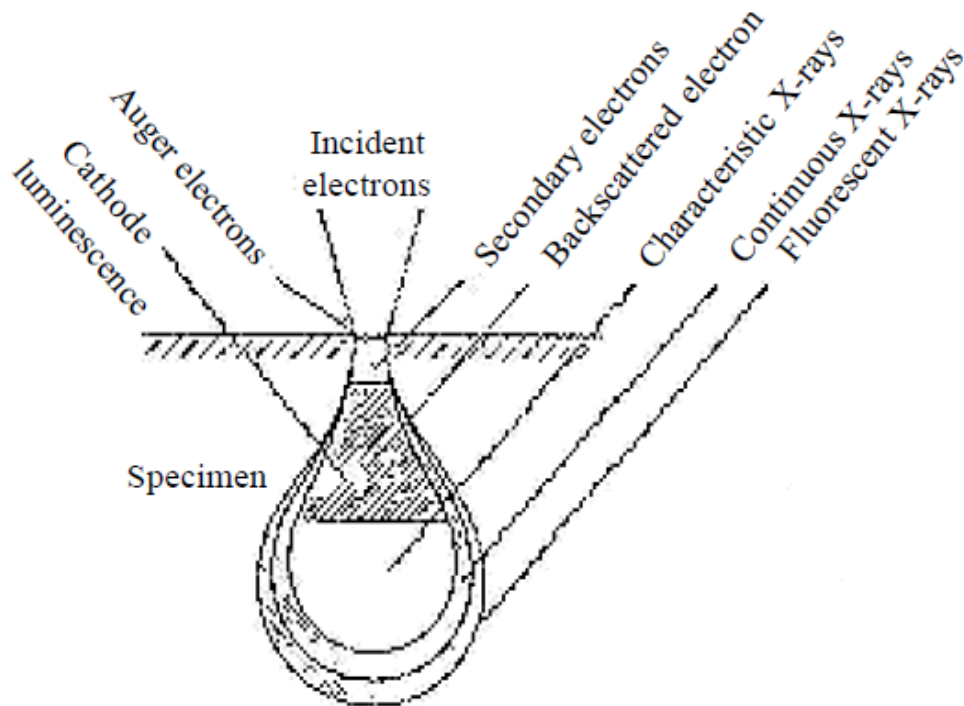


Figura 301: Schema della "pera elettronica"

La scansione è eseguita per mezzo di due coppie di bobine elettromagnetiche poste internamente alle lenti dell'obiettivo, queste muovono il fascio elettronico sulle coordinate cartesiane X e Y della superficie del campione tramite il segnale elettrico inviatogli. Tali segnali possono essere sia analogici che digitali; questi ultimi hanno il vantaggio di consentire un migliore movimento ed un eccellente posizionamento del fascio elettronico.

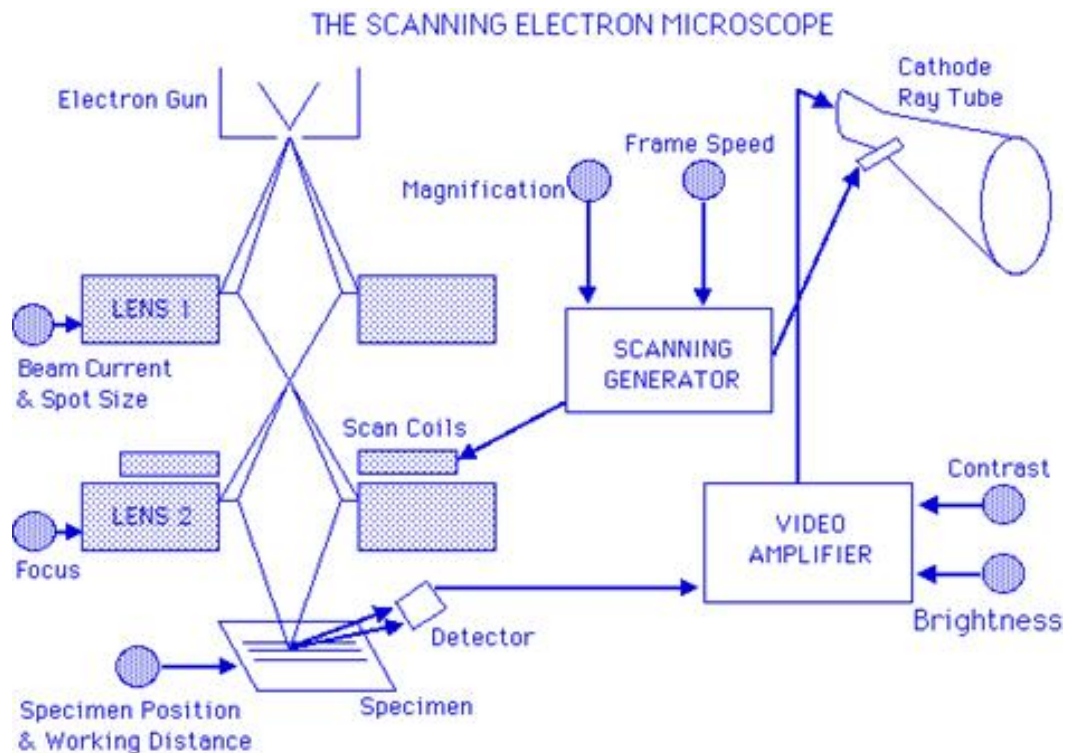


Figura 302: Schema di un microscopio elettronico a scansione

Spettroscopia a dispersione di energia (EDS):

La tecnica EDS (Energy Dispersive Spectroscopy), spesso integrata in un microscopio SEM, è basata sull'analisi del fenomeno di fluorescenza a raggi X, che avviene quando il campione viene irraggiato con il fascio di elettroni.

Tale interazione tra fascio elettronico e campione può provocare l'emissione di una radiazione X, a causa del passaggio dell'elettrone dallo stato eccitato allo stato fondamentale mediante un processo non radiativo.

Attraverso l'eccitazione di un elettrone incidente, viene creata una vacanza elettronica; un elettrone da un livello più esterno andrà a ricadere nella buca, con emissione di una radiazione X.

La radiazione X che viene emessa sarà caratteristica della differenza energetica tra i livelli energetici coinvolti nel processo di eccitazione-rilassamento.

Inoltre, la radiazione X sarà caratteristica anche del particolare elemento che ha dato l'emissione, quindi poiché ogni atomo nella tavola periodica possiede una combinazione unica di livelli energetici, lo spettro X-ray ottenuto dall'analisi EDS servirà ad una identificazione sicura.

Il rivelatore EDS, collegato al microscopio SEM, è costituito da un monocristallo di silicio drogato con litio, mantenuto in alto vuoto (10^{-4} - 10^{-6} mbar) ed alla temperatura di -192°C con azoto liquido.

Tale tecnica permette un'analisi chimica del campione, sia qualitativa che quantitativa con una buona accuratezza.

10.2 Microscopia elettronica a Trasmissione TEM

Permette l'osservazione dei materiali utilizzando un fascio di elettroni che viene focalizzato sul campione, lo attraversa e proietta la sua immagine ingrandita su uno schermo fosforescente attraverso il sistema di proiezione, costituito da una lente obiettivo e da una lente a proiezione, che permettono di ottenere ingrandimenti fino a circa 1,5 milioni di volte.

Un microscopio TEM è generalmente composto da un sistema di illuminazione, un porta campione, un sistema di lenti, il sistema di proiezione, un rivelatore e un sistema di analisi chimica. Il cannone elettronico utilizza come sorgente o un filamento ad emissione termoionica di LaB₆ o una sorgente field emission. L'utilizzo di una sorgente field emission permette di ottenere una densità di corrente più elevata e una miglior focalizzazione del fascio, consentendo un'analisi chimica del campione ad alta risoluzione. Il sistema di illuminazione è composto anche da un sistema di lenti, che servono per focalizzare il fascio sul campione. Tali lenti, in genere sei o otto, sono costituite da avvolgimenti elettromagnetici, che hanno il compito di deviare verso l'asse del fascio gli elettroni, che tendono ad allontanarsi. Le analisi al microscopio TEM sono eseguite in condizioni di alto vuoto, fra i 10^{-9} e i 10^{-11} mbar. Il campione deve essere assottigliato (da 5 a 500 nm) in maniera tale che il fascio incidente riesca ad attraversarlo. Il sistema di lenti è la parte fondamentale di un TEM, in quanto determina il limite nella risoluzione dell'immagine.

Con il TEM è possibile raggiungere una risoluzione dell'ordine dei nanometri, permettendo l'osservazione di nano particelle.

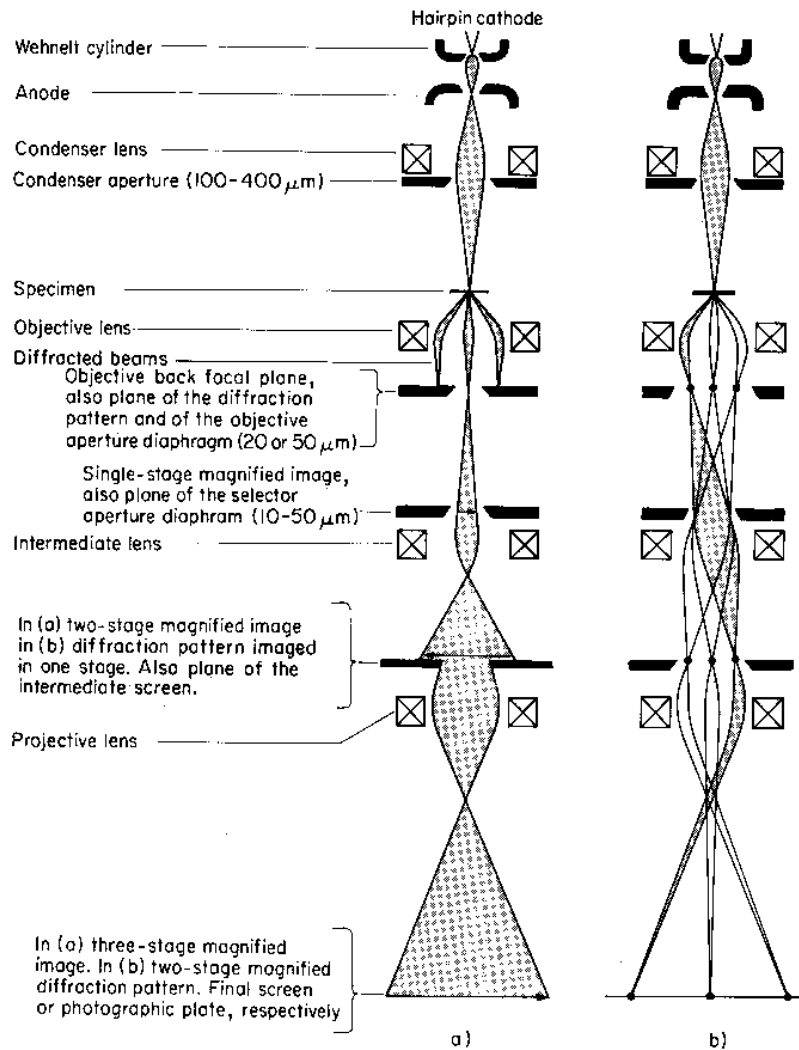


Figura 303: Schema di un microscopio elettronico a trasmissione

La formazione dell'immagine dipende dalla diffrazione degli elettroni. La lunghezza d'onda (λ) è legata all'energia della radiazione incidente (E), della radiazione dalla relazione di de Broglie:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}} \quad (\text{Equazione 49})$$

$$\lambda = 2d \sin(\vartheta) \quad (\text{Equazione 50})$$

dove:

$h = 6.6256 \times 10^{-34}$ (costante di Plank)

m = massa della particella associata alla radiazione incidente

E = energia della radiazione incidente (eV)

V = differenza di potenziale a cui è accelerato il fascio incidente

d = distanza inter planare

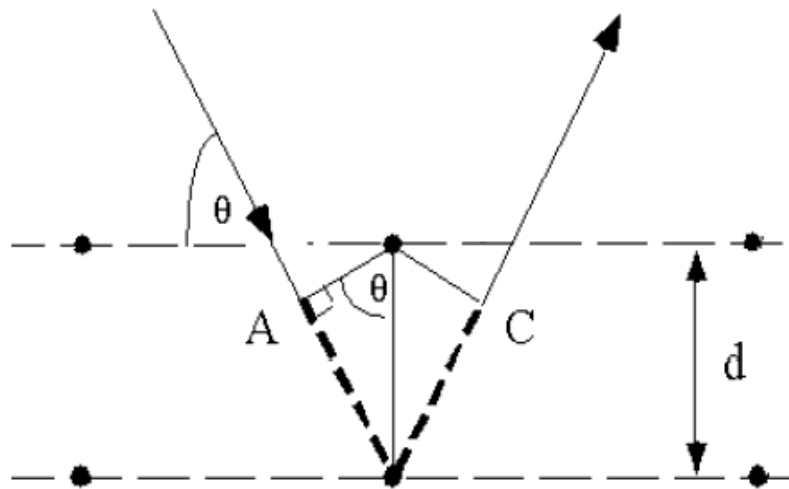


Figura 304: Interazione tra fascio di elettroni e campione (legge di de Broglie)

Quando il fascio elettronico incide sul campione, una parte degli elettroni viene diffratta, deviando dalla direzione del fascio trasmesso, mentre la restante passa attraverso il campione; sia il fascio trasmesso che quello diffratto passano attraverso una lente obiettivo che ha il compito di focalizzarli sul piano di diffrazione visibile in figura 52b. Gli elettroni diffratti si incrociano su questo piano e vanno a formare l'immagine sul piano sottostante (piano del selettore). Quindi sullo schermo, posto sul piano del selettore, il fascio degli elettroni diffratti si sovrappone esattamente al fascio di quelli trasmessi, contribuendo con diverso contrasto all'immagine. Quanto affermato presuppone che esista un unico piano che diffrange gli elettroni; poiché in questo caso esiste un unico punto di diffrazione. I piani che diffrangono gli elettroni sono invece molti, e quindi non si otterrà un unico punto di diffrazione, ma una matrice di "spot" di diffrazione, con al centro lo spot del fascio trasmesso. A seconda delle esigenze e a seconda dell'area del fascio che si decide di far passar, attraverso l'uso di un diaframma, si può ottenere una serie di spot di diffrazione o una serie di circonferenze concentriche di diffrazione.

Il TEM è realizzato in modo tale che sia possibile non solo mettere a fuoco l'immagine ingrandita sul piano di diffrazione, ma anche gli spot di diffrazione su quello sottostante. Dal momento che saranno oggetto di diffrazione solo gli elementi che si trovano a dati angoli col fascio incidente, il porta campioni del TEM è realizzato in modo tale da poter

ruotare il campione in ogni senso, in modo da trovare le diffrazioni che più interessano, inclinando in modo opportuno il campione rispetto al fascio.

Un importante uso del TEM si ha in ambito cristallografico, misurando le distanze e gli angoli tra gli spot degli spettri di diffrazione è possibile risalire al tipo di struttura cristallografica del campione in esame.

Il contrasto di diffrazione è dovuto all'uso del diaframma che permette il passaggio dei soli elettroni deviati secondo un certo angolo; questo significa che qualunque cosa crei delle alterazioni negli angoli del reticolo (presenza di dislocazioni, precipitati, inclusioni, difetti di vario genere) altera la diffrazione degli elettroni e crea fenomeni di contrasto che permettono di individuare la causa che ha creato la diffrazione sullo schermo.

Dato che in assenza del provino l'immagine appare chiara, e che le imperfezioni reticolari (o i precipitati) che deformano il reticolo creano contrasti scuri, il modo di visualizzazione che usa il fascio diffratto si dice "campo chiaro" (BF = Bright Field).

Analogamente si può posizionare il diaframma selezionando il passaggio del solo fascio diretto; analogamente a quanto visto sopra, ogni cosa che crei nel reticolo distorsioni altera le condizioni di diffrazione del fascio, creando quei fenomeni di contrasto che permettono di vedere l'immagine sullo schermo. Questa volta in assenza del campione l'immagine appare scura e il contrasto provocato dal campione è chiaro; questa modalità di visualizzazione si dice "campo scuro" (DF = Dark Field).

Dal momento che saranno oggetto di diffrazione solo gli elementi che si trovano a dati angoli col fascio incidente, il porta campioni del T.E.M. è realizzato in modo tale da poter ruotare in ogni senso il campione, in modo da trovare le diffrazioni (e quindi i contrasti) che più ci interessano, inclinando in modo opportuno il campione rispetto al fascio.

Un importante uso del T.E.M. si ha in ambito cristallografico, nel senso che misurando le distanze e gli angoli tra gli spot degli spettri di diffrazione è possibile risalire al tipo di struttura cristallografica con cui si ha a che fare. Per fare questo è necessario analizzare un particolare spettro di spots di diffrazione, quello ottenuto quando il fascio incidente risulti parallelo ad un asse di riferimento della cella del campione. Nello spettro di diffrazione appariranno gli spots relativi ai piani paralleli alla direzione del fascio; ad esempio, se il fascio incide sul campione con una direzione parallela alla direzione $\langle 1\ 0\ 0 \rangle$, lo spettro

metterà in luce gli spots relativi ai piani paralleli alla direzione $\langle 1\ 0\ 0 \rangle$, e cioè i piani $\{0\ 0\ 1\}$, $\{0\ 1\ 1\}$, $\{0\ 1\ 0\}$.

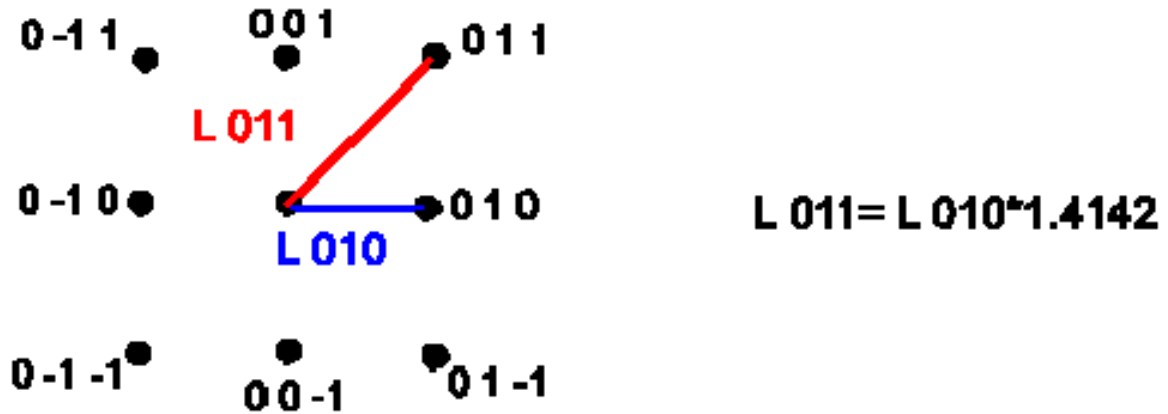


Figura 305: Spot di diffrazione relativo ad un fascio incidente parallelo a $[1\ 0\ 0]$ in cristallo cubico

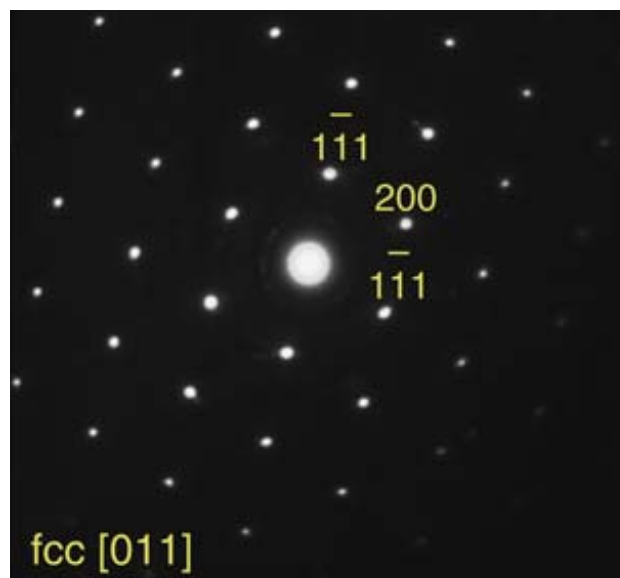


Figura 306: Esempio di un immagine SAED di una struttura cristallina fcc

In riferimento alla Figura 305 il segmento $L\ 011$ (per esempio) è perpendicolare al piano (011) ed è proporzionale alla spaziatura tra due piani dello stesso tipo.

I segmenti che collegano i punti degli spots relativi al fascio trasmesso e al fascio diffratto di un particolare piano, ad esempio lo $(0\ 1\ 1)$, sono perpendicolari al piano medesimo, e il loro modulo è proporzionale alla distanza inter planare d tra piani della stessa famiglia (con medesimo indice di Miller).

Il problema è di risalire a d.



Figura 307: Geometria della diffrazione del fascio nella camera del TEM

Riferendoci alla geometria della camera di diffrazione del T.E.M., e tenendo presente che quando il fascio incidente colpisce il campione la parte diffratta devia di un angolo 2ϕ secondo la legge di Bragg, tenendo presente che l'angolo di diffrazione è molto piccolo, possiamo esplicitare d.

$$\lambda = 2d \cdot \sin \varphi \quad (\text{Equazione 51})$$

$$\frac{R}{L} = \tan 2\varphi \approx 2\varphi \approx (\lambda/d) \quad (\text{Equazione 52})$$

$$d = \lambda L/R \quad (\text{Equazione 53})$$

Il prodotto λL si dice costante di camera dello strumento, e si misura utilizzando un campione con distanze interplanari d_{hkl} note.

Una volta valutata la costante di camera, misurato R (in [mm]) dallo spettro degli spots di diffrazione, possiamo calcolare d.

10.3 Microscopia elettronica a scansione e Fascio Ionico Focalizzato FIB

I microscopi a fascio ionico focalizzato (FIB) sono stati prodotti commercialmente da circa 20 anni. Fino ad una decina di anni fa, questi strumenti si trovavano raramente al di fuori delle industrie di microelettronica. Tuttavia, più di recente questi microscopi si trovano più comunemente in un più ampio range di laboratori di Scienze dei Materiali.

Il FIB è considerato, per molte ragioni, il “coltellino svizzero” della microscopia. Questi strumenti operano in numerose modalità e forniscono informazioni, sia direttamente che indirettamente, attraverso diversi approcci. Ovvero, possono essere utilizzati per la preparazione e la diretta osservazione di cross-section strutturali, la preparazione di provini per il microscopio a trasmissione di elettroni (TEM) e per sonde atomiche (AP), la generazione di informazioni microstrutturali in tre dimensioni e la nano fabbricazione di dispositivi e prototipi.

Inizialmente, i sistemi FIB erano stati sviluppati come strumenti a singolo fascio (da qui in poi definiti in questo articolo come SB-FIB), dotati di una singola colonna, che utilizzano un fascio energetico di ioni di gallio sia per preparare che per ottenere immagini da cross-section microstrutturali. Mentre questi strumenti sono molto efficaci nell’ottenere immagini di cross-section, sono per molti aspetti limitati.

Primo, il fascio energetico di ioni provocherà lo sputter e il danno, anche alle più basse correnti del fascio, della regione di interesse quando utilizzato per realizzare immagini. Secondo, a differenza dei fasci energetici di elettroni, il fascio ionico non genera emissioni come i raggi-X caratteristici, gli elettroni retrodiffusi e altri segnali che possono essere prontamente catturati ed utilizzati per caratterizzare la chimica e la cristallografia del campione. (Sono emessi ioni secondari, che possono essere utilizzati per generare informazioni sulla chimica del provino attraverso la spettroscopia di massa con ioni secondari, ma il segnale è di solito debole e, in pratica, questa tecnica è utilizzata molto raramente.) Terzo, quando il fascio ionico è utilizzato per il milling, invece che per l’acquisizione di immagine, è molto difficile osservare direttamente il campione durante i passi di preparazione. In seguito, sono stati sviluppati sistemi FIB con doppio fascio (qui chiamati DB-FIB), che incorporano una colonna con fascio di elettroni a scansione (spesso con una field emission gun) oltre alla colonna ionica. L’aggiunta della colonna elettronica

ha permesso di superare le limitazioni evidenziate in precedenza. I DB-FIB saranno descritti in dettaglio più avanti in questo articolo.

Per diversi aspetti un FIB può essere paragonato ad un microscopio a scansione di elettroni (SEM). entrambi gli strumenti necessitano di una sorgente che emetta particelle cariche in un ambiente ad alto vuoto. Queste particelle sono poi focalizzate sulla superficie del campione attraverso lenti. Entrambi scansionano un fascio sulla superficie del campione per generare un segnale che può essere utilizzato per realizzare immagini. Alternativamente, il fascio può essere fissato su una posizione specifica. Nei SEM questo è di solito effettuato per realizzare funzioni come la microanalisi ai raggi-X, nei FIB porta ad uno sputtering localizzato e alla formazione di scavi sulla superficie del campione. Rispetto al Sem ci sono diverse importanti differenze tra i due tipi di strumenti, per esempio le lenti elettromagnetiche non sono abbastanza forti per focalizzare il pesante fascio ionico e di conseguenza la colonna ionica utilizza lenti elettrostatiche.

Gli ioni sono generati da una sorgente di ioni di metallo liquido (LMIS), costituita da un ago di tungsteno montato sotto un serbatoio di gallio liquido. La LMIS garantisce una brillantezza del fascio molto elevata. La sorgente non è un emettitore termoionico, ma un emettitore di campo. In ogni caso, occasionalmente è riscaldato per pulire la punta (non diversamente dalla pratica del flashing per sorgenti di elettroni ad emissione di campo). La punta dell'ago, che è rivestita di un sottile film di gallio, è situata appena sopra l'estrattore. L'estrattore è tenuto ad un voltaggio più alto (tipicamente circa 6 keV) rispetto alla sorgente, e questo produce un intenso campo elettrico sulla punta della sorgente. Il campo ionizza il gallio e tira il metallo liquido in una punta sottile, chiamata cono di Taylor. L'emissione di ioni si ha a causa dell'evaporazione di campo su questa punta e gli ioni di gallio sono emessi dalla punta e accelerati verso il basso nella colonna. Il voltaggio di accelerazione di solito utilizzato nei FIB della corrente generazione è circa 30 keV, ma può anche arrivare a 50 keV. In ogni caso, a differenza di un emettitore di elettroni, la sorgente di gallio, che genera ioni positivi, ha un potenziale positivo applicato su di essa.

Gli ioni di gallio sono grandi, soprattutto rispetto agli elettroni, e la loro lunghezza d'onda quando sono accelerati è molto elevata. Poiché la forza esercitata da un campo magnetico

su una particella in movimento è proporzionale alla massa della particella stessa divisa la sua carica, una colonna che utilizza lenti magnetiche necessiterebbe di essere smodatamente lunga per focalizzare il fascio. Di conseguenza, sono utilizzate lenti elettrostatiche che esercitano campi proporzionali solo alla carica dello ione. Le lenti possono essere utilizzate sia in modo collimato che in crossover. Mentre i gruppi ottici dei SEM sono comunemente configurati nella modalità crossover, i FIB sono più spesso utilizzati nella modalità collimata, nella quale le traiettorie degli ioni sono parallele tra le lenti. In questa configurazione il fascio è meno soggetto alle aberrazioni sferica e cromatica. Tuttavia, operare in questo modalità significa che le immagini spesso richiedono correzione dello stigmatismo.

In pratica, per l'utente, la parte più importante della colonna è l'apertura che limita il fascio. Quest'apertura è utilizzata per controllare la corrente del fascio incidente sul campione, e in questo modo, la velocità di milling e/o la qualità dell'immagine. Nella pratica, la colonna ionica consta di un'ampia gamma di aperture su una barra orizzontale scorrevole. Queste aperture hanno diametri variabili da pochi micron a diverse centinaia di micron, e la rispettiva corrente del fascio varia da pochi picoampère a diversi nanoampère. Le aperture a cui corrispondono basse correnti del fascio minimizzano il diametro del fascio e questo significa che la qualità dell'immagine sarà elevata. Tuttavia, a correnti del fascio molto basse, il rapporto tra segnale e rumore è spesso così basso che sono richieste piccole velocità di scansione per produrre immagini di alta qualità. Al contrario, aperture più grandi per il diametro permettono che correnti del fascio di diversi nanoampère interagiscano con il campione. Utilizzando queste aperture la velocità di sputtering del campione è elevata e scavi possono essere prontamente realizzati sulla superficie del campione. Tuttavia, questo significa avere lo sputtering e il danneggiamento di caratteristiche strutturali se il fascio è passato sulla regione di interesse quando, per esempio, si sta definendo un pattern di milling. Per questo motivo, è buona pratica ottimizzare i parametri del microscopio su una regione del campione lontana dall'area di interesse. Inoltre, si può avere sputtering anche quando si utilizzano basse correnti del fascio per realizzare immagini, per esempio mentre l'immagine è messa a fuoco. Per

questa ragione è buona pratica prima di acquisire l'immagine metterla a fuoco su zone del campione lontane dall'area di interesse.

Una molteplicità di detector può essere utilizzata per rilevare i segnali da ioni secondari e da elettroni secondari. In ogni caso, poiché i segnali normalmente rilevati (ioni positivi ed elettroni) hanno cariche differenti, è necessario utilizzare rilevatori cui possono essere applicati voltaggi diversi in modo che accettino questi segnali. SB-FIB utilizzano sia microchannel plates (MCPs) sia detector continuous dynode electron multiplier (CDEM), nei quali al detector possono essere applicati voltaggi sia positivi che negativi, e di conseguenza possono essere utilizzati per rilevare sia gli elettroni che gli ioni. In ogni caso, l'efficienza di questi detector degrada nel tempo e devono essere sostituiti regolarmente. Nei DB-FIB sono utilizzati i convenzionali detector per elettroni secondari o elettroni retrodiffusi per raccogliere i segnali che, convenzionalmente, sono generati dalla colonna elettronica.

La colonna FIB può contenere numerosi accessori, che aumentano la flessibilità dello strumento. Questi includono accessori per la deposizione di metalli o isolanti, per gas-assisted etching (GAE) e per neutralizzazione di carica.

La deposizione indotta dal fascio ionico è un processo nel quale molecole di gas assorbite sulla superficie del campione si possono dissociare per la presenza del fascio ionico, formando un film di materiale che si depositerà e aderirà sul campione. Il layer depositato potrà essere metallico (conduttivo) o dielettrico (isolante). Film metallici sono più comunemente basati sul platino o sul tungsteno; i film isolanti sono generalmente basati su SiO₂. Possono essere depositati anche altri materiali, come il carbonio. mostra una serie di strisce di platino depositate su un substrato di alluminio.

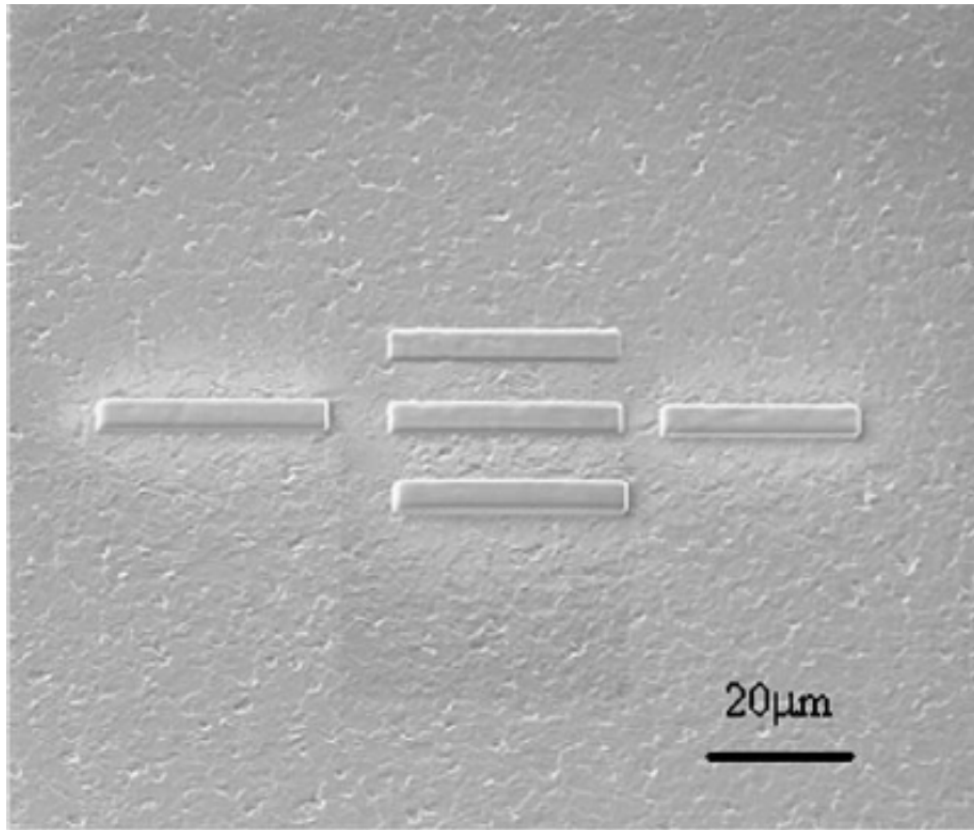


Figura 308: Immagine agli elettroni secondari di strisce di platino depositate su un substrato di alluminio tramite la decomposizione di un gas organometallico con il fascio ionico.

I processi di deposizione di metalli indotti dagli ioni utilizzano un gas organometallico (carbonyl) che richiede una bassa energia di attivazione per causare la decomposizione. Il fascio ionico incidente non soltanto dissocia il gas, ma può portare anche allo sputtering del substrato. Di conseguenza, sono importanti durante la deposizione i parametri operativi del flusso di gas, della corrente del fascio e di altri fattori come il tempo di permanenza e il pixel spacing. In termini pratici, se la corrente del fascio è troppo alta, si avrà sputtering del campione più che deposizione. Al contrario, se la corrente del fascio è troppo bassa, il flusso degli ioni è insufficiente per causare la dissociazione del gas contenente metallo. Come regola pratica, una corrente del fascio intorno ai 6-10 pA/ μm^2 di film depositato è appropriata per ottenere la effettiva deposizione. Come verrà descritto in seguito, strisce protettive utilizzate nella preparazione di provini TEM sono tipicamente lunghi 10-20 μm , larghi 1-2 μm e di spessore di circa 1 μm . Queste sono di solito depositate utilizzando delle correnti del fascio che vanno da 100 a 500 pA e necessitano tipicamente

di circa 10 minuti per essere depositate. E' anche comune defocalizzare leggermente il fascio ionico durante la deposizione poiché questo genera una ricopertura più liscia anche se a spese della definizione spaziale.

Le strisce depositate di metallo hanno diverse applicazioni. Oltre alle applicazioni nella industria dei semiconduttori, la deposizione di metallo è ampiamente utilizzata come uno strato protettivo con due funzioni principali. Primo, queste strisce possono inibire la formazione di artefatti, come "l'effetto tendina" (descritto in dettaglio più avanti), ma rendendo più liscia la superficie del campione. Secondo, prevengono sputtering indesiderato o danni causati dal fascio ionico delle superfici esterne del campione. Questo è essenziale se le regioni più esterne del campione sono di particolare interesse. Queste deposizioni sono utilizzate non solo per l'esame di cross-section di materiali, ma anche, allo stesso proposito, nella preparazione di provini TEM nella preparazioni di sezioni tomografiche 3D. Ci sono altre applicazioni della deposizione di metalli nel FIB, specialmente nella microelettronica; questi includono riparazioni di linee di metallo e la modifica di dispositivi nei circuiti integrati.

In alcuni casi nei quali la superficie del materiale è molto sensibile al fascio, è possibile che durante la deposizione di metallo si abbia un danno provocato dal fascio. Questo è particolarmente evidente nelle sezioni TEM preparate con questo procedimento. In questi casi è buona pratica utilizzare il rivestimento tramite sputter prima delle operazioni al FIB per depositare uno strato protettivo di metallo. In alternativa nei DB-FIB è possibile utilizzare il fascio elettronico piuttosto che lo ionico per indurre la deposizione. Il fascio elettronico ha il vantaggio di non danneggiare la superficie, ma la velocità di deposizione è relativamente bassa. Quindi è comune, quando si deve evitare il danno superficiale, depositare una decina di nanometri di layer protettivo utilizzando la deposizione con fascio elettronico e poi depositare una striscia più spessa sopra di questo utilizzando il fascio ionico. La sorgente di materiale utilizzata per la deposizione è di solito un gas organo metallico. Per la deposizione del tungsteno per esempio, il gas è il composto carbonile $W(CO)_6$. Come risultato, il film depositato contiene alte concentrazioni di carbonio e di ossigeno, come il gallio, e esibirà una conduttività più bassa del metallo non legato. In ogni

caso, questa ridotta conduttività è normalmente sufficiente per le applicazioni nella industria microelettronica.

La deposizione di isolanti è utilizzata principalmente nella modifica di dispositivi e di solito è realizzata con la dissociazione di un gas che contiene un composto che depositerà SiO_2 in presenza del fascio ionico.

Processi simili sono utilizzati nel GAE, ovvero un gas è introdotto attraverso un ugello nelle vicinanze del campione e reagisce con il fascio ionico incidente. Nel GAE i gas possono essere utilizzati sia per asportare selettivamente un materiale o per aumentare la velocità di asportazione durante i processi di milling. Se un gas reattivo come il bromo o iodio, è rilasciato vicino alla superficie del campione, il gas può essere assorbito su questa superficie. Se questo layer superficiale poi interagisce con il fascio ionico, l'energia del fascio rompe i legami molecolari, per esempio, della molecola di iodio. Gli ioni così prodotti sono potenti agenti di rimozione e aumentano la velocità di asportazione del materiale fino a 20 volte rispetto ad un milling in assenza di tale gas. Un altro beneficio di questo procedimento è che il materiale sputterato tende ad essere volatilizzato e aspirato via dal sistema minimizzando così la probabilità di rideposizione di materiale. Inoltre, GAE permette che gas particolari asportino selettivamente certi materiali. Di conseguenza, se il gas altamente selettivo asporta una fase da 10 a 20 volte più velocemente rispetto ad un altro materiale, è più semplice rimuovere quella fase senza produrre danni significativi alle altre. Un esempio di asportazione selettiva è il cloro, che può essere utilizzato per rimuovere selettivamente layer di metallizzazione di alluminio nei dispositivi microelettronici.

Nei sistemi SB-FIB entrambi i compiti di milling e acquisizione di immagini sono effettuati con il fascio ionico. Come notato in precedenza, le capacità addizionali nei DB-FIB comprendono la acquisizione di segnali indotti dagli elettroni, ovvero, elettroni secondari e retro diffusi e raggi X caratteristici. In questi strumenti, il fascio ionico è in modo predominante, ma non esclusivo, utilizzato per lo sputtering piuttosto che per la acquisizione di immagine.

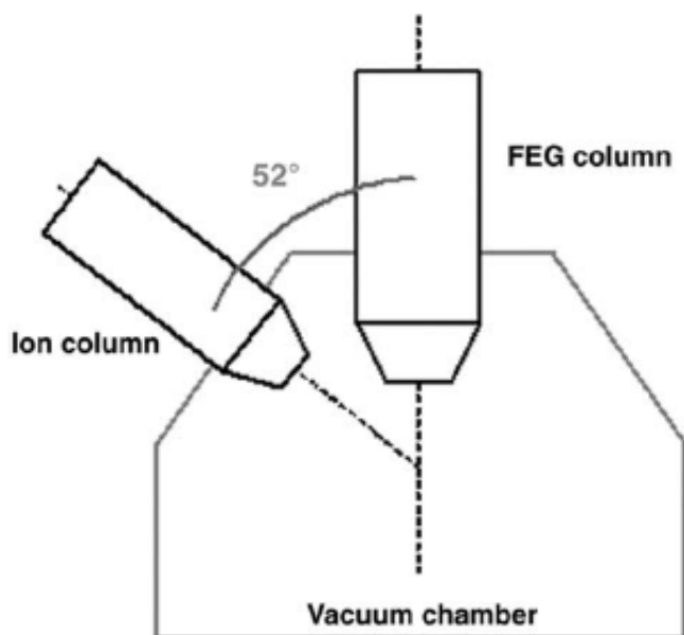


Figura 309: Schema del layout di un FIB dual beam.

Uno schema del layout delle colonne di un sistema dual beam è mostrato in Figura 309. La colonna elettronica è montata in posizione verticale sulla camera del vuoto, mentre la colonna ionica è posizionata con un angolo di 52° rispetto alla colonna elettronica. In questo modo sia il fascio elettronico che lo ionico possono essere coincidenti sulla stessa regione del campione supposto che la area di interesse giaccia in un piano eucentrico. La colonna FIB nel sistema dual beam è simile a quelle che si trovano nei FIB con singolo fascio, ed offre una risoluzione di immagine di circa 10 nanometri. Una più alta risoluzione per le immagini è potenzialmente disponibile dalla colonna elettronica se è utilizzata una sorgente ad emissione di campo. In questa disposizione è abbastanza diretto osservare in situ le cross-section. L'utilizzo di due colonne in tandem, permette la generazione di visualizzazioni 3D della microstruttura dei materiali in maniera relativamente semplice, visualizzazione che sarà discussa in seguito in questo articolo. Inoltre è comune interfacciare in questi strumenti gli Energy dispersive Xray spectrometers (EDS) e sistemi di diffrazione di elettroni retrodiffusi per realizzare studi chimici e cristallografici.

Interazione fascio ionico-campione:

Quando uno ione di gallio è accelerato con una energia, per esempio, tra 5 e 50 keV, è dissipata energia e lo ione incidente può essere impiantato sulla superficie del campione. Questo, a sua volta, causa la emissione di elettroni secondari, ioni secondari e atomi (neutri). Gli atomi si dispongono all'interno del materiale causando danni del reticolo e fononi che sono dissipati come calore. Questo processo causa lo sputtering di materiale dalla superficie del campione sotto forma di atomi neutri, ioni positivi e negativi. La produzione di elettroni secondari è molto più grande di quella di ioni secondari a causa della grande differenza in massa tra queste due specie. È meno probabile che siano generati atomi neutri e questi non sono utilizzati per la acquisizione di immagini. Le origini del contrasto di immagine nei FIB saranno descritte brevemente e analizzate in dettaglio altrove.

L'emissione di elettroni secondari indotta dagli ioni deriva dal trasferimento dell'energia cinetica degli ioni agli elettroni all'interno del campione. Questo accade sia per diretta collisione anelastica del fascio incidente sia da atomi di rimbalzo prodotti da precedenti collisioni. Per una sonda di un certo tipo con fissata energia, i principali parametri che influenzano l'emissione di elettroni secondari sono in primo luogo la beam dose e l'angolo di incidenza, poi la massa del campione, il suo numero atomico e composizione, la sua struttura e orientazione cristallografica. Gli elettroni secondari emessi presentano un massimo caratteristico di intensità tra 1 e 3 eV, con una coda a bassa intensità che si può estendere fino a energie di circa 50 eV. La emissione di elettroni secondari è anche dipendente dal channelling del fascio incidente, così che la produzione di elettroni varia fortemente con la orientazione dei cristalli e può portare al channelling contrast.

La emissione di ioni secondari dipende da due fenomeni: sputtering e ionizzazione. Lo sputtering è causato dal trasferimento di energia dallo ione incidente al campione con una cascata di collisioni elastiche, col risultato di una emissione dagli strati più esterni del materiale. La ionizzazione di atomi sputterati è sensibile alle condizioni sulla superficie del campione, e si ritiene che avvenga a meno di 1 nm dalla superficie del campione. Lo spettro degli ioni secondari ha un massimo di energia di circa 5-10 eV con una coda che si estende fino a circa 1000 eV. La generazione di elettroni, che dipende dal tipo di campione

ecc., può variare di un ordine di grandezza, mentre la generazione di ioni può variare di diversi ordini di grandezza.

Meccanismi di contrasto:

A prima vista, immagini prodotte con gli ioni realizzate in un SB-FIB ricordano le immagini da elettroni secondari nei SEM. Più in generale, i sistemi SB-FIB hanno una risoluzione spaziale comparabile ai SEM con emissione termoionica convenzionale. Più comunemente nei DB-FIB è il fascio elettronico ad essere usato per generare il segnale raccolto. In questa sezione saranno considerati solo segnali indotti dal fascio ionico.

Il contrasto topografico è una delle principali modalità di formazione dell'immagine nel FIB. Quando un fascio di particelle caricate è passato sulla superficie di un materiale con composizione uniforme, il contrasto generato sarà una funzione della topografia del campione. Le caratteristiche topografiche porteranno a variazioni nel numero di elettroni o ioni emessi e quindi genereranno contrasto. In aggiunta, oltre alla topografia della superficie, l'inclinazione del campione e la geometria del rivelatore influenzeranno anch'essi il contrasto topografico in una maniera simile a ciò che ci si aspetta nei SEM.

La profondità di fuga sia degli elettroni secondari (1-50 nm) sia degli ioni secondari (<1 nm) è bassa. Questo fatto, insieme con la limitata profondità di penetrazione (solo pochi nm) del fascio primario di Ga, rende le immagini realizzate al FIB molto sensibili a topografie superficiali finemente dettagliate (non diversamente dalle immagini realizzate con un microscopio a scansione di elettroni (SEM) con emissione di campo, utilizzando una bassa energia del fascio).

Quando il campione è bombardato dal fascio ionico primario, il contrasto sul materiale è causato da variazioni sia nell'emissione degli elettroni secondari che degli ioni secondari come funzione delle differenze nella composizione chimica tra fasi differenti del campione. Questo meccanismo di contrasto è particolarmente evidente in immagini realizzate con ioni secondari, ed è dovuto, in parte, a grandi variazioni nella produzione di ioni (fino a diversi ordini di grandezza) tra fasi con differente composizione chimica. Si deve notare che l'intensità relativamente bassa delle emissioni di ioni secondari rispetto agli elettroni secondari sotto irradiazione del fascio ionico richiede che alte correnti del fascio siano

necessarie per ottenere un buon segnale rispetto al rumore nelle immagini. Questo tuttavia comporta una riduzione della risoluzione delle immagini.

Quando campioni policristallini sono osservati al FIB, le particelle secondarie prodotte da ogni grano dipendono dall'orientazione cristallografica del grano rispetto alla direzione del fascio incidente. Grani disposti secondo gli assi principali appariranno scuri, mentre altri grani, ad orientazioni cristallografiche meno precise, appariranno chiari. La Figura 310 mostra channeling contrast di un campione di alluminio policristallino, dove le dimensioni dei grani e la loro forma sono fortemente evidenti. Ciò è dovuto all'allineamento o non-allineamento degli spazi interplanari all'interno del materiale e alla "somiglianza" degli ioni primari che collidono con gli atomi del materiale.

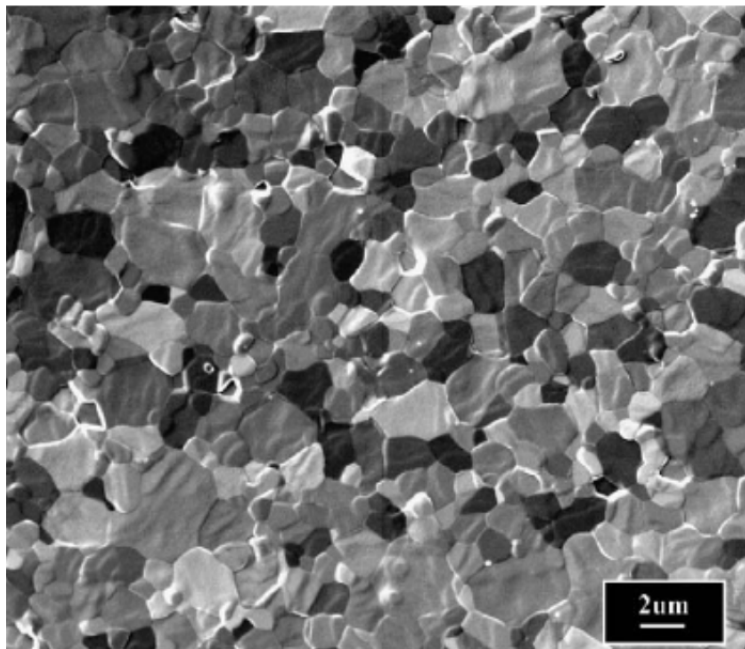


Figura 310: Ion channeling contrast da un campione di alluminio policristallino.

Di conseguenza, immagini di campioni policristallini sono molto sensibili all'angolo di tilt e alla rotazione. Nonostante i metalli diano un ottimo channeling contrast, materiali come il silicene, che spesso esistono in forma policristallina nei film sottili, danno uno scarso channeling contrast dovuto dalla formazione locale di film amorfi sulla superficie del campione.

È possibile anche ottenere contrasto da voltaggio nel FIB. Gli elettroni e gli ioni secondari che sono emessi hanno basse energie e sono influenzati da variazioni del potenziale

superficiale locale. Queste variazioni possono essere dovute a differenze di conduttività locale, alla topografia del campione o alla capacità di una caratteristica isolata. Questo tipo di contrasto è prevalente specialmente nei circuiti integrati ed è utile nella diagnosi dei circuiti per determinare se una striscia di metallo è sospesa o meno.

Operazioni convenzionali:

Il FIB è adoperato in un modo abbastanza simile ad un SEM convenzionale. Il campione (che deve essere asciutto) è posizionato nella camera dei provini. Stub convenzionali dei SEM possono essere usati. Un fascio è focalizzato sul campione e fatto scorrere sulla superficie. Un segnale è rilevato ed una immagine è prodotta. Realizzare immagini in modo convenzionale è normalmente effettuato utilizzando una apertura più piccola con una corrente del fascio bassa (<100 pA) e lo sputtering del campione è minimo. È consigliabile non acquisire immagini live usando il fascio ionico quando non sia necessario, perché lo sputtering si avrà sempre, anche alle più basse correnti del fascio. Quindi è buona norma escludere il raggio quando non è indispensabile realizzare immagini live.

Cross-section milling:

Quando è stata individuata un'area per il milling, è consigliabile prima depositare sulla zona di interesse uno strato metallico. Come notato in precedenza, lo strato depositato proteggerà quella regione da danni durante il successivo milling e acquisizione di immagine, ed è anche efficace nel minimizzare effetti quali il "curtain effect" (effetto tendina) poiché la striscia ha l'effetto di applicare uno strato più liscio sulla superficie del campione.

Una volta che la regione di interesse è stata individuata e protetta con deposizione metallica, il passo successivo è preparare una cross-section per l'acquisizione di immagine. Tipicamente, è inserita un'apertura che fornisce una corrente del fascio nel range dei nA. Un "riquadro" di milling è quindi disegnato sull'area di interesse per l'ablazione di materiale. Il fascio quindi scansiona l'area selezionata e si realizza il milling. Differenti strumenti commerciali offrono diversi tipi di milling. È comune nella creazione di cross-section l'uso di uno "stair-case" milling (vedi Figura 311). Questa geometria dello scavo evita

l'inutile rimozione di materiale. In generale, un mill per creare una cross-section di circa 10 μm per 10 μm con una profondità di pochi micron tipicamente può richiedere circa 10 minuti. La velocità di milling è naturalmente dipendente dal materiale stesso. Materiali fortemente legati (più comunemente i ceramici) tipicamente sono "scavati" più lentamente rispetto a campioni metallici. Software operativi commerciali normalmente calibrano il tempo per il milling a una specifica profondità con la velocità di sputtering del silicone, ma è abbastanza semplice calcolare le velocità per altri materiali e modificare le impostazioni del software in modo appropriato. Mentre milling di questa grandezza necessitano di pochi minuti, mill più grandi possono avere tempi così lunghi da essere impraticabili. Quando gli "scavi" devono essere più profondi di una decina di micron, è necessario realizzare lo scasso più largo e più lungo, così che quando sono acquisite immagini dalla cross-section si ricavano informazioni dalla parte inferiore della stessa. Come risultato, il tempo di milling può aumentare in modo significativo e questi mill possono richiedere diverse ore per essere realizzati.

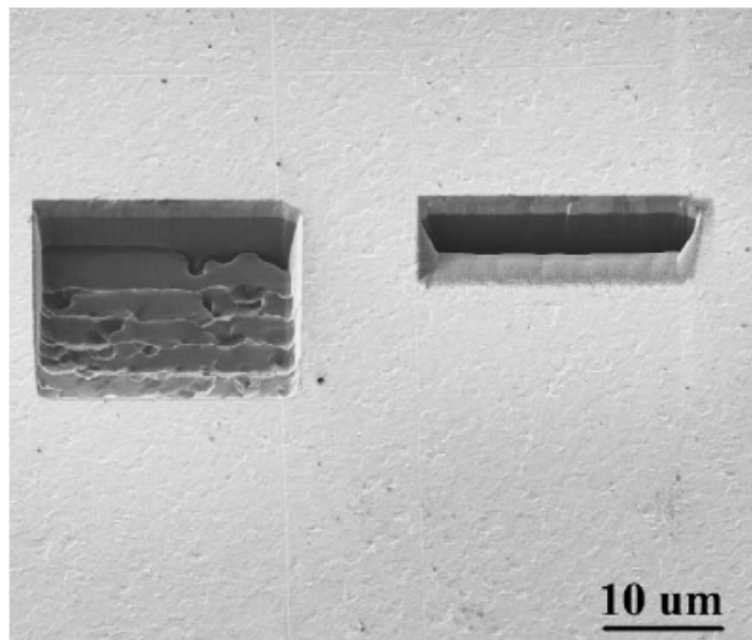


Figura 311: Immagine agli elettroni secondari che mostra i mill tipici utilizzati per realizzare cross-sections

L'uso di grandi correnti del fascio per preparare rapidamente le cross-section spesso comporta che molto del materiale sputterato si ridepositi all'interno dello scasso, specialmente sulla cross-section da cui le immagini devono essere ricavate. La ri-

deposizione è spesso nella forma di film amorfo. La faccia della cross-section è quindi millata utilizzando il così chiamato “clean-up” mill. Per questo tipo di mill, il riquadro disegnato per delimitare l’area di interesse deve essere dimensionato in modo che solo la faccia della cross-section è millata. Come risultato, non c’è possibilità che il materiale sputterato sia ridepositato sulla superficie di interesse. Normalmente, una corrente intermedia per il fascio, che tipicamente varia da poche centinaia di pA a 1nA, è utilizzata per questi tipi di mill. L’utilizzo di una corrente del fascio inferiore migliora la qualità della cross-section pulita, ma aumenterà il tempo di mill. Cross-section realizzate in questo modo permettono di ottenere sulla sezione del campione informazioni dettagliate fino a pochi decimi di micron. Questo è molto appropriato per una gamma di materiali che includono rivestimenti con film sottili e materiali soggetti a trattamenti superficiali, per esempio, danno da contatto, test d’usura, ossidazione, etc. La Figura 312 e Figura 313 mostra due cross-section realizzate al FIB. La Figura 312 è una cross-section di una goccia di NiCr spruzzato termicamente su un substrato di acciaio. È evidente una striscia di platino protettivo. Inoltre, la morfologia della goccia e del substrato può essere chiaramente osservata, inclusa una cricca che percorre il substrato. Un certo “curtain effect” è evidente nella parte più bassa della cross-section, ma non condiziona l’interpretazione dell’immagine. La Figura 313 è una cross-section di un rivestimento DLC/TiN su un substrato d’acciaio seguita a una nanoindentazione. La microstruttura del rivestimento è chiara e cricche sotto la superficie sono facilmente visibili. Nuovamente, si può vedere del “curtain effect” nella parte inferiore dell’immagine, insieme a cricche nel rivestimento di TiN.

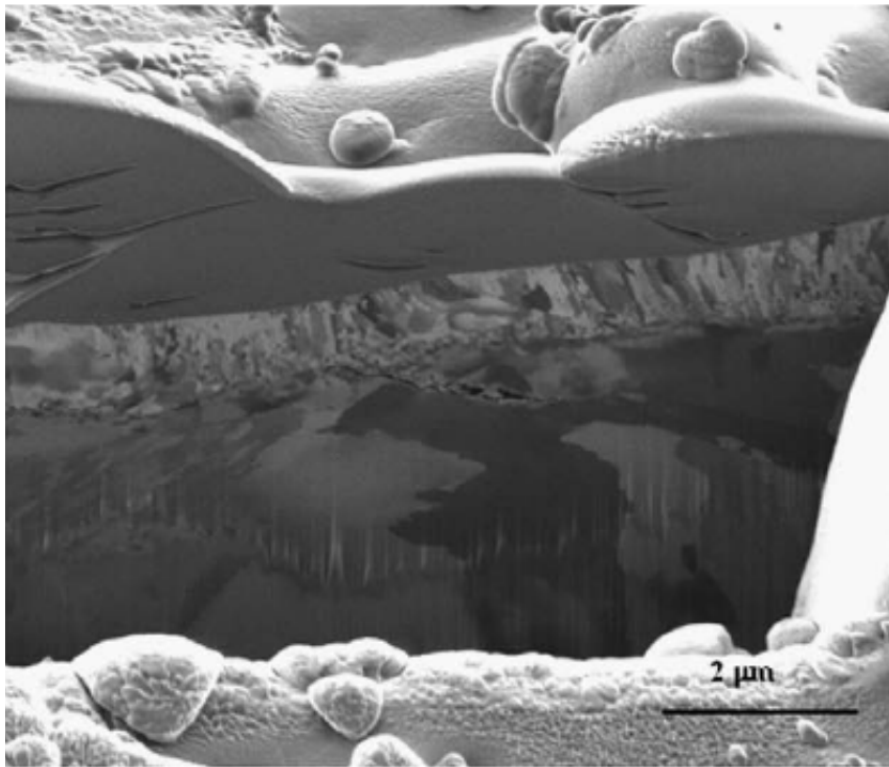


Figura 312: Immagine agli elettroni secondari indotta dagli ioni che mostra la sezione di una goccia di NiCr termospruzzata su un substrato di acciaio inossidabile, lo ion channeling contrast rivela la natura policristallina sia della goccia che del substrato.

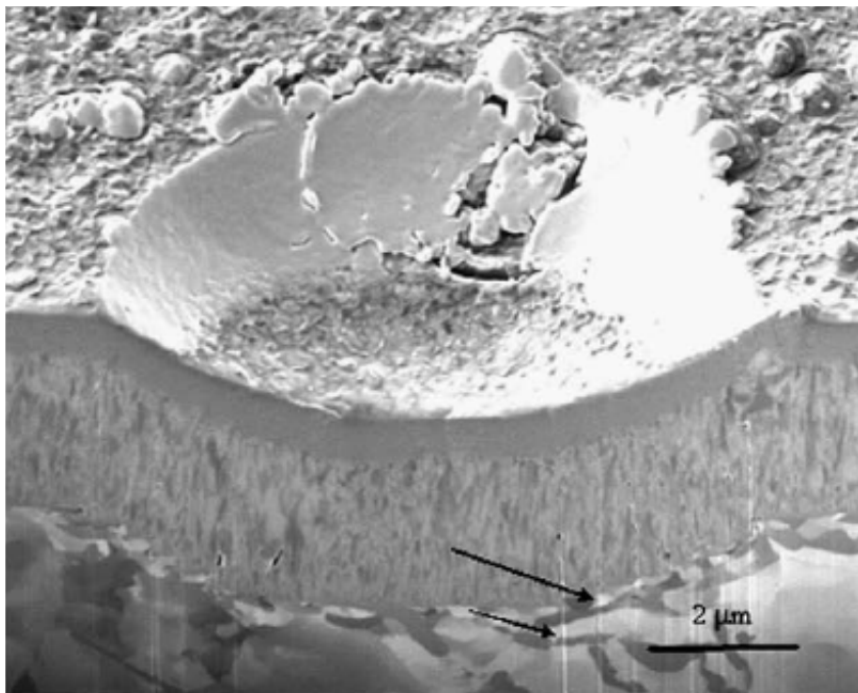


Figura 313: Immagine agli elettroni secondari indotta dagli ioni che mostra la sezione di un rivestimento di DLC/TiN su un substrato di acciaio dopo un test di nanoindentazione; gli “effetti tendina”, indicati da frecce, sono evidenti sotto le cricche.

Preparazione di provini TEM:

La preparazione per il TEM di provini non biologici normalmente è effettuata con il taglio di piccole sezioni dal pezzo, seguiti da assottigliamento del profilo di tale sezione. Tale assottigliamento tradizionalmente è effettuato con sia (convenzionalmente) con milling con ioni di argon, sia con electropolishing. Entrambi questi metodi sono relativamente diretti quando applicati a materiali costituiti da una singola fase, ma presentano problemi in materiali che sono eterogenei (e.g. compositi, film sottili), dove la regione trasparente agli elettroni è necessaria in una specifica area del campione, per esempio nella vicinanza di una indentazione superficiale o una interfaccia o dove la geometria del campione è non uniforme, e.g. una particella di polvere. La Figura 314 mostra un'immagine da elettroni secondari di una sezione TEM ad uno stadio intermedio di preparazione, dove è evidente che la sezione è situata all'interfaccia tra due fasi distinte, in questo caso ceramica e metallo.

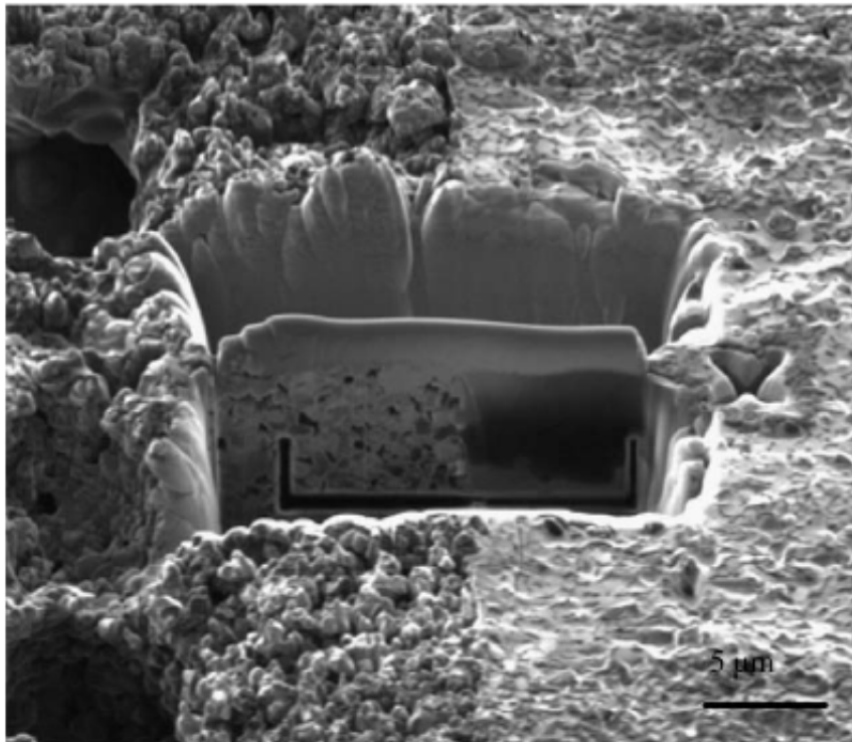


Figura 314: Immagine agli elettroni secondari che mostra un provino TEM preparato attraverso il metodo "lift-out". La sezione TEM è situata all'interfaccia tra una fase ceramica con granatura fine sulla sinistra e una fase metallica sulla destra. La lamella ha una striscia di platino protettiva.

In ogni caso, provini TEM possono essere preparati molto precisamente e rapidamente usando il FIB. Questo perché è possibile per il fascio ionico millare materiali eterogenei in modo relativamente uniforme ed è possibile orientarlo con estrema precisione sulla specifica area di interesse. Complessivamente, i metodi FIB hanno portato ad una significativa riduzione del tempo richiesto per preparare provini TEM e con grande incremento della precisione di localizzazione.

Ci sono due approcci sperimentali per la preparazione TEM usando il FIB: la preparazione di sezioni "H-type" o il metodo "lift-out".

Per la preparazione di sezioni TEM utilizzando provini "H-type" è necessaria una certa preparazione. Il provino è prima tagliato e lavorato per produrre una sezione, tipicamente di 1-2 mm quadrati e di spessore 50 μm . Poi queste sezioni, di solito, sono fatte aderire ad uno spazio di una griglia di 3 mm di Cu (vedi Figura 315 a). È importante che queste sezioni non siano sostanzialmente più spesse di 50 μm – e idealmente più sottili di questo – per tre ragioni. Primo, (e più ovvio) sezioni più spesse richiederebbero tempi più lunghi per il milling. Secondo, la preparata regione trasparente agli elettroni è tipicamente di circa 10 μm^2 . Se la sezione di partenza è molto spessa, allora la sezione assottigliata può essere esaminata solo su un range del tilt molto limitato. Terzo, ripide pareti dello scavo risultanti da larghi spessori di partenza promuoveranno effetti di rideposizione sulla regione trasparente agli elettroni.

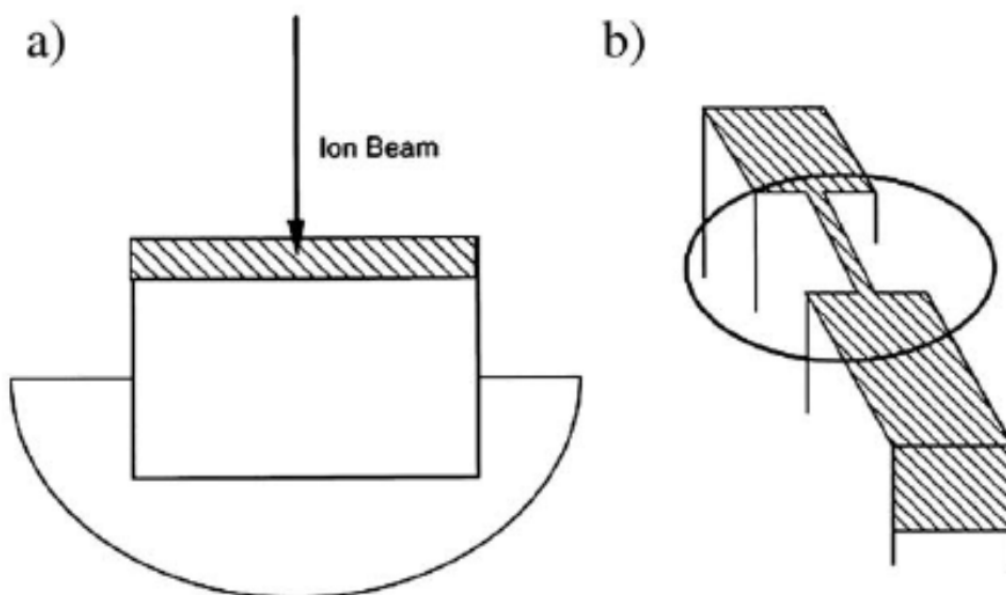


Figura 315: Schema che mostra le metodologie utilizzate per preparare sezioni TEM con sezioni di “tipo-H”, a) mostra la posizione di una sezione quadrata in uno spazio della griglia di Cu, b) mostra il milling di una sezione sulla parte superiore del campione.

Queste sezioni sono spesso definite provini “tipo-H” a causa della forma del profilo di taglio (vedi Figura 315 b). Come notato, la regione affinata può tipicamente essere larga 10 μm e fino a una profondità di circa 10 μm . L’assottigliamento è realizzato operando una serie di mill a sempre minori correnti del fascio per lasciare una membrana trasparente agli elettroni, spesso chiamata lamella, di circa 100-200 nm di spessore. Come detto in precedenza, una striscia di metallo è di solito depositata prima del milling per proteggere l’area di interesse da danneggiamenti non desiderati. La descrizione sopra riportata è piuttosto concisa, ma l’operatore con una certa esperienza troverà un certo numero di “trucchi” per aumentare la qualità del provino. Questo include, per esempio, tiltare la regione assottigliata di 1-2° rispetto al fascio incidente. A quest’angolo la parte inferiore della cross-section millata è esposta al fascio, relativamente alla parte superiore del campione, e questo permette che le ultime fasi della procedura di milling siano effettuate con un ulteriore assottigliamento della sezione preparata. Inoltre, la regione assottigliata può piegarsi o arricciarsi man mano che raggiunge la trasparenza elettronica a causa della generazione di stress residui. Questo può essere superato con il milling di box rettangolari che permettono a tali stress di rilassarsi sul bordo della regione assottigliata. Come verrà descritto in seguito, effetti di rideposizione possono verificarsi in sezioni “tipo-H”. L’entità di questi effetti può essere diminuita preparando delle sezioni di forma trapezoidale piuttosto che rettangolare.

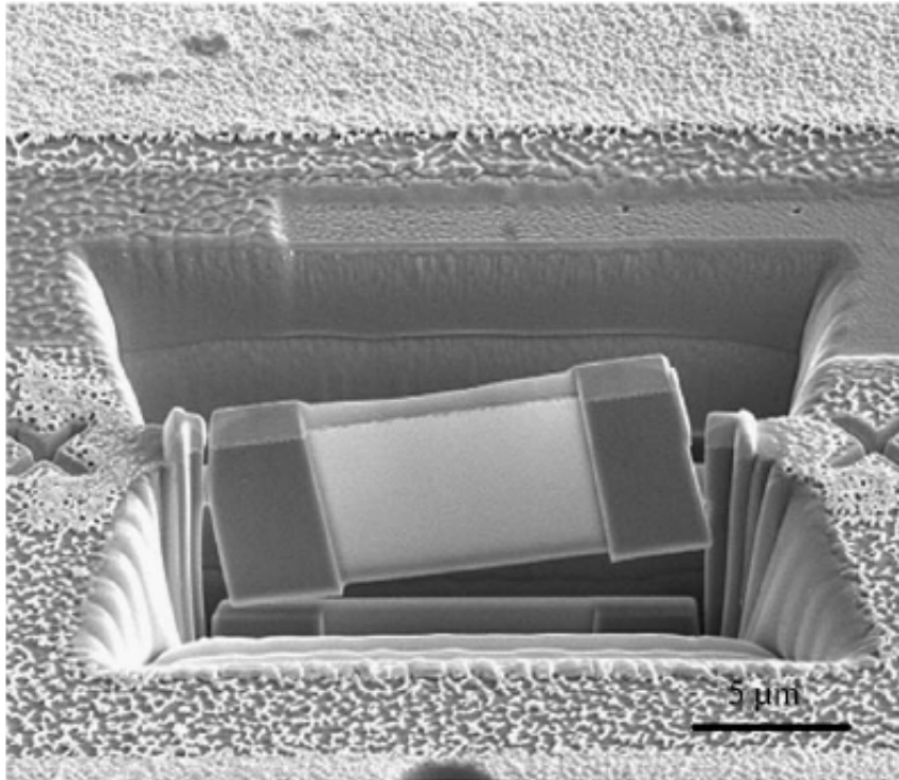


Figura 316: Immagine agli elettroni secondari di una cross-section TEM. La lamella ha subito l'assottigliamento finale ed è stata liberata, pronta per il "lift-out". Da notare i markers di riferimento da entrambe le parti dello scavo.

Il metodo "lift-out" è semplice in quanto non richiede pre-preparazione. La regione di interesse è individuata nel modo usuale ed, in seguito alla deposizione di uno strato di metallo protettivo, è effettuata una serie di mill per preparare una membrana trasparente agli elettroni. Questo processo può essere prontamente implementato in modo automatizzato utilizzando linguaggi di script. Questi script automatizzano il processo per preparare e millare TEM cross-sections con l'unico intervento dell'operatore consistente nell'individuare inizialmente l'area di interesse sul provino e al termine di realizzare l'assottigliamento finale e la liberazione della lamella TEM. Queste operazioni possono essere ancor più automatizzate per preparare, durante la notte, un numero di cross-sections da assottigliare definitivamente e liberare il giorno successivo. La Figura 316 mostra un'immagine di una cross-section TEM appena prima dell'estrazione. Una volta che la lamella trasparente agli elettroni è stata millata, è rimossa dallo scavo utilizzando un micromanipolatore ed è posta su una griglia di Cu rivestita di carbonio. Il manipolatore può essere all'interno della camera FIB (in-situ lift-out) oppure all'esterno (ex-situ lift-out). Il

vantaggio del in-situ lift-out è di poter effettuare manipolazioni più complesse del campione, utilizzando le funzioni di milling e deposizione per tagliare e saldare il provino per, ad esempio, cambiare la sua orientazione. Il vantaggio del ex-situ lift-out consiste nell'essere spesso più semplice da realizzare e nell'essere effettuata non nel microscopio, liberando lo strumento per ulteriori esperimenti.

I meriti relativi dell'uso della sezione "tipo-H" o del lift-out sono stati descritti in dettaglio altrove. In breve, i metodi lift-out sono più semplici e più flessibili, eliminano la necessità di noiosi passi pre-preparazione ed è relativamente facile garantire che la membrana trasparente agli elettroni sia effettivamente nell'area di interesse. Tuttavia, i provini da lift-out sono relativamente fragili e possono essere facilmente distrutti, sia con una non attenta gestione che con il fascio elettronico. Le dimensioni relativamente piccole della lamella spesso comportano una scarsa conducibilità del calore, per questo i campioni possono diventare instabili e distorcersi o contaminarsi velocemente. Inoltre, una volta che il campione assottigliato è rimosso dal pezzo che lo ospitava con un ex-situ lift-out, non può più essere soggetto ad ulteriore assottigliamento nel FIB. (Un vantaggio del in-situ lift-out è la possibilità di utilizzare il sistema di iniezione del gas per saldare la lamella alla griglia di Cu. Questo permette al campione di ritornare nel FIB per successivi milling.) Viceversa, sezioni "tipo-H" sono relativamente robuste e possono prontamente essere riportate nel FIB per ulteriore milling se necessario, ma la pre-preparazione è abbastanza noiosa. Per entrambi i metodi, un tempo tipico di preparazione di provini TEM nel FIB è dell'ordine delle 2 ore.

Come sarà descritto in seguito, il fascio ionico può creare strati di materiale amorfo sulla superficie del campione. Questo, insieme alla difficoltà di preparare sezioni molto sottili (<50 nm), spesso comporta che provini TEM realizzati via FIB qualche volta non siano adatti per studi ad alta risoluzione con il TEM. Comunque, è stato osservato che mill a bassa energia (circa 5 keV) realizzati nei passi finali della preparazione possono creare meno danni ed aumentare la qualità del provino così che questi siano più adatti per analisi ad alta risoluzione. Se i campioni devono essere sottoposti ad un assottigliamento finale con questa bassa energia del fascio, è preferibile iniziare il passo finale di preparazione con un provino leggermente più spesso rispetto al solito (a seguito di un milling convenzionale a

30 keV), così che ci sia ancora sufficiente materiale per le analisi una volta che il danno creato da una più elevata corrente del fascio sia stato rimosso durante il mill ad energia più bassa. Altri autori hanno investigato metodi per applicare le tradizionali tecniche di milling con ioni di argon, in cui il fascio è significativamente meno energetico, per rimuovere gli strati di danno da provini preparati al FIB.

11 Appendice C: Tecniche di caratterizzazione a diffrazione XrD

Questa tecnica permette di conoscere la composizione e la struttura cristallina di un materiale, sfruttando l'irraggiamento delle molecole e degli atomi del materiale in esame.

I raggi X hanno una lunghezza d'onda comparabile con la dimensione degli atomi e riescono a penetrare in profondità.

Viene prodotto un fascio di fotoni, tramite il bombardamento di un target metallico di rame o molibdeno, la differenza fra i due materiali si evince nella differente lunghezza d'onda emessa ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$ per il rame e $\lambda=0,8 \text{ \AA}$ per il molibdeno).

Il fascio collimato, viene focalizzato sulla superficie del campione da analizzare. Un rivelatore posizionato dalla parte opposta raccoglie e analizza i raggi X, che subiscono diffrazione elastica (senza perdita di energia), dovuta all'interazione tra fascio incidente e campione.

I raggi X interagiscono con gli elettroni degli atomi; dalla direzione dei raggi diffratti si possono ottenere informazioni sulla struttura del materiale attraverso la legge di Bragg:

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

(Equazione 54)

dove d è la distanza fra i piani reticolari, θ l'angolo con cui vengono riflessi i raggi X, λ la lunghezza d'onda della radiazione incidente e n un intero.

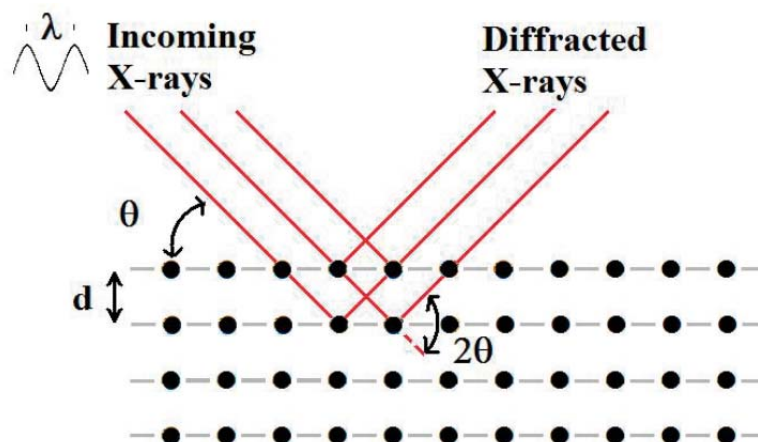


Figura 317: Interazione tra raggio incidente e campione (legge di Bragg)

Per effetto della diffrazione o riflessione, il fascio in uscita presenta dei massimi di intensità per alcuni angoli di incidenza e di uscita: valore e posizione seguono la legge di Bragg, per grandi angoli nel caso della diffrazione e leggi della riflessione per piccoli angoli in caso di riflessione.

Conoscendo λ e misurando ϑ possono essere calcolate le distanze tra i piani reticolari e possono essere ottenute le informazioni desiderate sul reticolo cristallino.

In misura XRD, viene infatti misurata l'intensità dei raggi X diffratti dal campione a dati angoli di incidenza del fascio; i picchi presenti nelle curve misurate sono direttamente legati alle caratteristiche cristalline del campione.

Dallo spettro misurato, studiando la presenza, la posizione e le caratteristiche (forma e ampiezza) dei picchi presenti e confrontandoli con quelli di altri spettri di riferimento è possibile ottenere informazioni sui materiali che compongono il campione allo stato cristallino o amorfo e sulle caratteristiche morfologiche dei cristalli al suo interno. L'analisi dei fasci diffratti, variando l'angolo di incidenza ϑ in un determinato intervallo di valori angolari (generalmente $10 < 2\vartheta < 70$), permette di ottenere lo spettro X-ray caratteristico del materiale, in cui in ordinata è riportata l'intensità del fascio diffratto e in ascissa l'angolo di diffrazione 2ϑ .

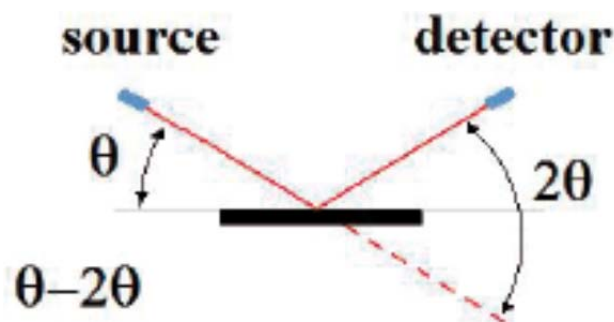


Figura 318: Configurazione sorgente – detector $\vartheta-2\vartheta$

Per ottenere maggiori informazioni sul film, specialmente se questo presenta uno spessore molto sottile, viene utilizzata la tecnica definita "grazing incidence". Tale tecnica consiste nel mantenere fisso l'angolo dei raggi incidenti su un valore molto basso (generalmente compreso tra 1° e 3°) e movimentare la sonda sull'angolo 2θ . (vedi Figura 319)

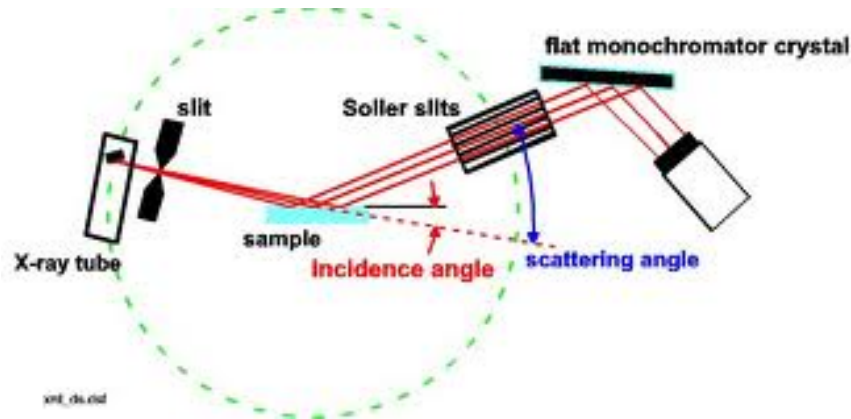


Figura 319: Configurazione sorgente – detector Grazing incidence

In questo modo i raggi X attraversano una maggior porzione di volume del rivestimento prima di penetrare nel substrato. Le informazioni rilevate dal detector sono maggiormente pesate sul film che sul substrato.

Secondo tale tecnica di analisi si ha però che il vettore Q , ortogonale alla superficie dei piani di cui si osserva la diffrazione, non è più fisso e ortogonale alla superficie del rivestimento, ma varia al variare dell'angolo 2θ .

Come si può notare nella Figura 320 i piani di osservazione risultano inclinati rispetto alla normale della superficie del rivestimento.

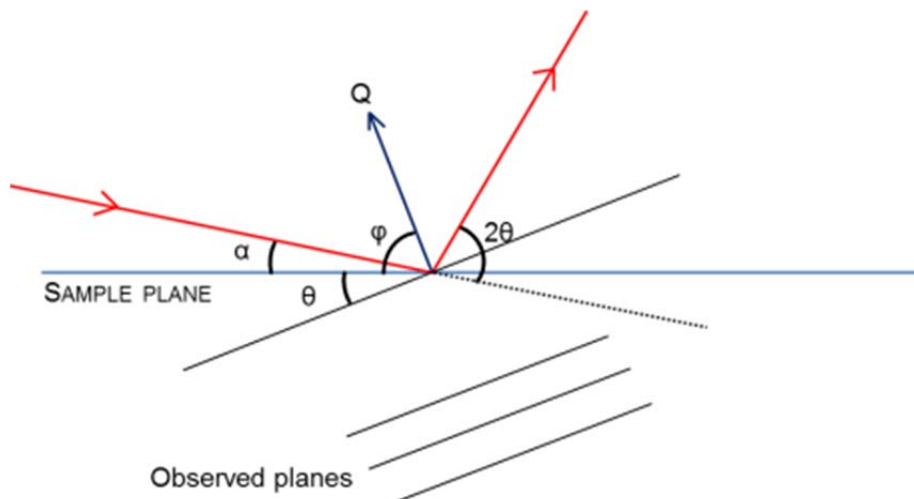


Figura 320: Configurazione sorgente – detector Grazing incidence: Configurazione geometrica dei piani osservati

Risolviendo geometricamente le relazioni tra gli angoli, si determina la relazione che lega l'angolo ϕ (inclinazione del vettore Q rispetto alla superficie del film) e l'angolo 2θ .

$$\varphi = 90 - \theta + \alpha$$

(Equazione 55)

A secondo dell'angolo 2θ , sul quale si sta effettuando la ricerca degli angoli di rifrazione, e considerando un valore di α pari a 2° , si può avere angoli di inclinazione del vettore Q compresi tra 91° , quando il sensore è posizionato a un angolo $2\theta = \alpha$ (punto minimo di escursione del segnale) e 56° , quando il sensore è collocato a un angolo $2\theta = 72^\circ$ (solitamente punto di scansione finale dell'angolo 2θ per film di AlN).