



Ricerca di Sistema elettrico

Processi ad alta velocità di deposizione per la
fabbricazione di materiali a base di tungsteno e
allumina da impiegarsi in coating solari innovativi, con
performance incrementate, per temperatura
operativa di 550°C in vuoto

A. D'Angelo, C. Diletto, S. Esposito, A. Guglielmo

Processi ad alta velocità di deposizione per la fabbricazione di materiali a base di tungsteno e allumina da impiegarsi in coating solari innovativi, con performance incrementate, per temperatura operativa di 550°C in vuoto

A. D'Angelo, C. Diletto, S. Esposito, A. Guglielmo (ENEA)

Dicembre 2019

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 – 1^a annualità

Obiettivo: *Tecnologie*

Progetto: Progetto 1.9 Solare Termodinamico

Linea di attività: LA 1.17 - *Sviluppo di componentistica avanzata per impianti CSP: materiali per coating innovativi a base di tungsteno e allumina ad alta stabilità in vuoto*

Responsabile del Progetto: Alberto Giaconia, ENEA

Indice

Sommario.....	4
1 Introduzione	5
2 Descrizione delle attività svolte e risultati	7
2.1 Descrizione dell'impianto prototipale di sputtering "ENEA-2" adoperato per lo sviluppo e messa a punto dei processi di sputtering e co-sputtering reattivo	7
2.2 Allumina realizzata con tecniche di sputtering ad alta velocità di deposizione: stato dell'arte	9
2.3 Allumina realizzata con tecniche di sputtering ad alta velocità di deposizione: sviluppo e messa a punto del processo.....	11
2.4 CERMET W-Al ₂ O ₃ realizzati con tecniche di sputtering ad alta velocità di deposizione: sviluppo e messa a punto del processo	19
2.5 Individuazione dei legami W-O all'interno dei CERMET realizzati mediante spettroscopia RAMAN	29
2.6 Valutazione della stabilità ottica e strutturale dei materiali sottoposti a cicli di annealing termico	34
3 Conclusioni	41
4 Riferimenti bibliografici.....	44

Sommario

L'attività di ricerca descritta in questo documento ha come obiettivo lo sviluppo e la messa a punto di processi di fabbricazione ad alta velocità di deposizione per la realizzazione di materiali nanocompositi ceramico-metallici (CERMET) a base di allumina (Al_2O_3) e tungsteno (W) con stabilità incrementata rispetto ai CERMET a doppio nitrato degli assorbitori solari su cui ENEA detiene un brevetto. Tali materiali devono essere idonei all'applicazione in tubi evacuati operativi alla temperatura di 550°C.

La realizzazione dei materiali CERMET a base di allumina e tungsteno ($\text{W-Al}_2\text{O}_3$) è avvenuta mediante lo sviluppo e la messa a punto di processi di deposizione di tipo co-sputtering reattivo in regime di transizione, che sono per antonomasia i processi di deposizione più veloci e a basso costo, implementabili su impianti industriali per la produzione di rivestimenti per assorbitori solari.

È stato innanzitutto messo a punto il processo di deposizione per la fabbricazione dell'allumina da impiegare come film antiriflesso nei rivestimenti solari. La tecnica impiegata è stata quella dello sputtering MF reattivo: il processo sviluppato è risultato ripetibile e ha consentito la realizzazione di materiali ceramici di ottima qualità e con una elevata velocità di deposizione, circa 20 volte maggiore di quella dell'allumina depositata in regime di saturazione.

L'attività condotta sull'allumina è risultata propedeutica per la successiva campagna sperimentale rivolta alla realizzazione di materiali CERMET a base di allumina e tungsteno da impiegare in qualità di assorbitori nel rivestimento solare. Tali materiali sono stati realizzati mediante il co-sputtering reattivo che ha permesso di depositare simultaneamente la componente ceramica e quella metallica del CERMET con un processo ad alta velocità di deposizione. È stata impiegata sempre la tecnica dello sputtering MF reattivo per depositare la componente ceramica (Al_2O_3) mentre è stata impiegata la tecnica dello sputtering DC impulsivo per depositare la componente metallica (W).

L'attività di ricerca è infine terminata sottoponendo i materiali realizzati a trattamenti termici in vuoto a 600 °C per una durata complessiva di 132 giorni per valutare la loro la stabilità ottica e strutturale. Il test condotto sul campione d'allumina ha mostrato che, dopo una prima fase di stabilizzazione durante la quale il film perdeva ossigeno, non sono più registrate variazioni significative delle proprietà ottiche e strutturali del campione per cui esso può essere considerato otticamente e strutturalmente stabile in vuoto alla temperatura di 600°C. Per valutare la stabilità dei CERMET, i test di annealing sono stati condotti su due strutture bi-layer composte da un primo strato CERMET, con contenuto metallico diverso nelle due strutture, con sopra uno stesso film di allumina. Queste strutture simulano le reali condizioni operative del CERMET all'interno di un rivestimento solare, il quale termina sempre con un film di antiriflesso a protezione degli strati sottostanti. L'analisi condotta ha mostrato un'ottima stabilità ottica e strutturale dei CERMET in vuoto alla temperatura di 600°C. Pertanto, i risultati della sperimentazione hanno dimostrato che i CERMET $\text{W-Al}_2\text{O}_3$, realizzati con processi veloci di deposizione, possono essere utilizzati come strati assorbenti nei rivestimenti solari per ricevitori evacuati operanti fino a 550°C.

1 Introduzione

Negli impianti solari termodinamici a collettori lineari (PTC, “Parabolic Trough Collector”, e LFC, “Linear Fresnel Collector”) il tubo ricevitore è uno dei componenti a più alto contenuto tecnologico. In particolare il coating solare, depositato sul tubo di acciaio del ricevitore mediante tecniche di deposizione in vuoto di tipo sputtering, rappresenta un elemento strategico per il suo significativo impatto sull’efficienza del campo solare e dell’intero impianto.

Generalmente i rivestimenti solari operano in assenza di atmosfera (tubo ricevitore evacuato), sia per limitare le dispersioni termiche (eliminazione della componente di scambio convettivo), sia per proteggere il rivestimento solare da processi di ossidazione dei suoi costituenti metallici.

Ad oggi, rimane un obiettivo ambizioso la realizzazione di un coating a prestazioni foto-termiche incrementate rispetto ai coating presenti sul mercato per applicazioni a 550°C in ricevitori evacuati.

Inoltre, tenuto conto dell’impatto del processo di fabbricazione del coating solare sul costo complessivo del ricevitore, un aspetto determinante per l’affermazione della tecnologia di riferimento risulta la messa a punto d’innovativi processi di deposizione ad alta produttività e basso costo, capaci di assicurare un elevato standard di qualità del componente.

A questo riguardo, nell’ambito della presente linea di attività (LA1.17), sono stati sviluppati e messi a punto processi di fabbricazione tipo co-sputtering di interesse industriale (ripetibili e ad alta velocità di deposizione) per la fabbricazione di materiali nanocompositi ceramico-metallici (CERMET) a base di allumina e tungsteno, con stabilità ad alta temperatura in vuoto incrementata rispetto ai CERMET a doppio nitruro degli assorbitori solari su cui ENEA detiene un brevetto [1].

I rivestimenti solari per tubi ricevitori sono tipicamente costituiti da stratificazioni di film sottili a base di materiali metallici e ceramici prodotti, generalmente, con tecniche di sputtering in impianti da vuoto. In particolare, nei rivestimenti solari a base di strati CERMET, la stratificazione è del seguente tipo: a) Strato metallico con alta riflettanza ottica nell’intervallo spettrale della radiazione infrarossa; b) Strati CERMET (materiali compositi ceramico-metallici) con proprietà di alto assorbimento ottico nell’intervallo spettrale della radiazione solare ed alta trasparenza nell’infrarosso; c) Strati di materiali ceramici in qualità di filtro antiriflesso.

Per migliorare la stabilità delle prestazioni foto-termiche rispetto al rivestimento solare ENEA con CERMET doppio nitruro, che ad oggi rimane il riferimento per la realizzazione di tubi ricevitori evacuati operanti alla massima temperatura di 550 °C, è sicuramente strategico condurre un lavoro di ricerca mirato alla realizzazione di strati assorbitori CERMET che possano, da un lato, svolgere una funzione più efficiente di barriera rispetto ai fenomeni diffusivi elementari e, dall’altro, risultare più stabili strutturalmente alle alte temperature.

Nell’ottica di realizzare, quindi, un materiale caratterizzato da incrementata stabilità strutturale in vuoto e fabbricabile mediante processi di interesse industriale (robusti e ad alta velocità di deposizione), è stato individuato nell’allumina un materiale ceramico particolarmente interessante per le applicazioni solari ad alta temperatura grazie alla sua eccellente stabilità chimico-strutturale [2]. Inoltre, studi pregressi condotti in ENEA hanno mostrato che anche i CERMET del tipo $W-Al_2O_3$ sono particolarmente adatti ad essere utilizzati come assorbitori nei rivestimenti solari grazie all’ottima stabilità chimico-strutturale ad alta temperatura di cui godono [2].

Le prime sperimentazioni condotte in ENEA nel corso degli anni hanno previsto la realizzazione dell’allumina mediante tecniche di sputtering RF che, tra le varie tecniche di deposizione, è sicuramente quella più affidabile per depositare l’allumina nella sua forma quasi-stechiometrica con una buona ripetibilità. Tuttavia, il limite della bassa velocità di deposizione caratterizzante la tecnica RF ne impedisce, di fatto, l’impiego nei processi di fabbricazione industriale.

Tra le diverse tecniche presenti in letteratura per depositare i materiali ceramici ad alta velocità, lo sputtering reattivo in zona di saturazione e, ancor di più, lo sputtering reattivo in zona di transizione, rientra fra i processi più interessanti. Occorre evidenziare che nel corso degli anni sono stati messi a punto all’interno dei laboratori ENEA processi di deposizione di allumina mediante tecnica di sputtering reattivo in

zona di saturazione. Tuttavia, la letteratura tecnica rileva che con lo sputtering reattivo in zona di transizione è possibile ottenere velocità di deposizione anche oltre un ordine di grandezza più alte rispetto all'omologa tecnica in regime completamente saturato [3]. La maggiore velocità di deposizione si riflette, però, in sistemi e processi di deposizione più complessi, in cui è necessario gestire e controllare il plasma al fine di mantenere invariate le condizioni di deposizione durante la realizzazione del materiale ceramico.

Per conseguire l'obiettivo finale di sviluppare materiali innovativi per la realizzazione di coating, per applicazione in tubi evacuati, più performanti di quelli attualmente in commercio e stabili a temperatura operativa di 550°C, è stato sviluppato e messo a punto il processo di fabbricazione ad alta velocità di deposito dell'allumina, da impiegare in qualità di film antiriflesso del rivestimento solare ed in qualità di componente ceramica del CERMET assorbitore. A tale scopo è stata implementata efficacemente la tecnica di deposizione dello sputtering reattivo "Dual Magnetron" con alimentazione in media frequenza (MF) in regime di transizione con controllo del processo mediante sistema "Plasma Emission Monitoring" (PEM). L'attività suddetta è riportata nel paragrafo 2.3 del presente rapporto tecnico. L'attività sperimentale per lo sviluppo e la messa a punto dei processi di sputtering reattivo è stata condotta sull'impianto prototipale di sputtering "ENEA-2", la cui descrizione è riportata nel paragrafo 2.1.

L'attività è quindi proseguita con lo sviluppo e la messa a punto del processo di fabbricazione ad alta velocità di deposizione dei materiali CERMET a base di allumina e tungsteno ($W-Al_2O_3$) da impiegare in qualità di assorbitori nel rivestimento solare, utilizzando la tecnica del co-sputtering reattivo in regime di transizione per depositare simultaneamente la componente ceramica e quella metallica del CERMET. In particolare, è stata impiegata la tecnica dello sputtering reattivo "Dual Magnetron" con alimentazione MF in regime di transizione per depositare Al_2O_3 (componente ceramica del CERMET) e la tecnica dello sputtering "Standard Magnetron" con alimentazione Direct Current (DC) impulsiva per depositare il W (componente metallica del CERMET). L'attività suddetta è riportata nel paragrafo 2.4 del presente rapporto tecnico.

I materiali prodotti sono stati sottoposti a caratterizzazioni strutturali (i cui risultati sono riportati nel paragrafo 2.5), a caratterizzazioni di tipo ottico e a test termici (paragrafo 2.6), al fine di individuare le condizioni di processo più idonee per la fabbricazione di materiali con stabilità incrementata per applicazioni in ricevitori evacuati operanti fino a 550°C.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Descrizione dell'impianto prototipale di sputtering "ENEA-2" adoperato per lo sviluppo e messa a punto dei processi di sputtering e co-sputtering reattivo

Di seguito si descrive, nei suoi aspetti fondamentali, l'impianto prototipale di sputtering "ENEA-2" che è stato adoperato per lo sviluppo e messa a punto dei processi di sputtering e co-sputtering reattivo per la fabbricazione, rispettivamente, di film di Al_2O_3 e di CERMET $\text{W-Al}_2\text{O}_3$ oggetto del presente rapporto tecnico. L'impianto ENEA-2, installato nella hall tecnologica del C.R. ENEA di Portici, è costituito da una load-lock (per il caricamento, lo scaricamento ed il pre-trattamento dei substrati), da una camera di processo (nella quale si effettuano le deposizioni) e da un telaio inferiore di supporto. Le due camere comunicano mediante una valvola gate rettangolare. In Figura 1 è riportata la vista generale dell'impianto di sputtering multi-catodo dell'ENEA con evidenziata la sezione di deposizione.

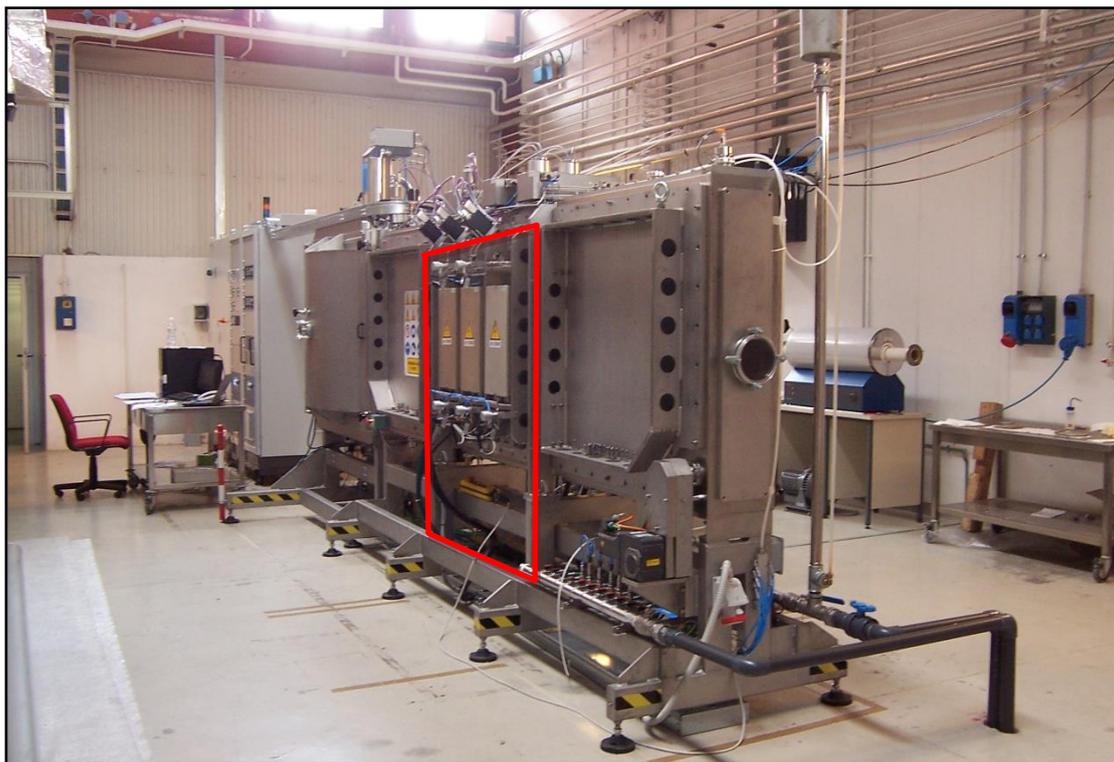


Figura 1. Vista generale dell'impianto di sputtering multi-catodo dell'ENEA con evidenziata la sezione di deposizione

L'impianto può depositare su tubi di acciaio lunghi 600 mm, diametro esterno entro i 100 mm e spessore di parete entro i 5 mm; tipicamente il substrato adoperato è costituito da un tubo di acciaio inossidabile da 70 mm di diametro esterno e spessore di parete di 3 mm. Su tale tubo possono essere montati una serie di collarini porta-substrati per l'alloggiamento di campioni di vetro o di acciaio di dimensioni nominali pari a 26 mm x 75 mm x 1 mm. Il carrello trasporta simultaneamente un massimo di 5 tubi di acciaio disposti orizzontalmente uno sopra l'altro; dei 5 tubi, il solo tubo centrale ruota, mentre gli altri servono esclusivamente a simulare la presenza di altri substrati in fase di processo. Come si può vedere dalla Figura 2, il carrello è formato da una zona centrale in cui sono montati i 5 tubi e da due zone laterali in cui sono

montati degli schermi, in gergo detti schermi “bandiera”, il cui scopo è di minimizzare la “cross-contamination” nella camera di processo durante la fase di presputtering dei target.

L’impianto può essere adoperato efficacemente anche per processare, con buona uniformità di deposizione, flat panel di lunghezza massima entro 1 metro e altezza entro 300 mm.

La camera di processo ha una geometria tale da fornire una distanza di sputtering intorno a 80 mm fra target e tubo-substrato di diametro pari a 70 mm.

Tipicamente il deposito avviene su un tubo substrato per volta caricato in posizione orizzontale su di un carrello che provvede a trasportarlo dalla camera di caricamento alla camera di processo. Qui il tubo viene fatto traslare e ruotare davanti a catodi rettangolari, disposti verticalmente da entrambe le parti del substrato, in modo da realizzare un processo di deposizione del tipo “in scansione”. I due movimenti (traslazione e rotazione) sono fra di loro indipendenti. La velocità di avanzamento del carrello è regolabile tra 0 e 10 m/min mentre la velocità di rotazione del tubo intorno al proprio asse è regolabile tra 0 e 120 giri/min.

Al fine di consentire il movimento alternativo di scansione, la camera di processo è dotata di una zona centrale di deposizione e di due zone di parking/inversione del moto, posizionate prima e dopo la zona di deposizione.

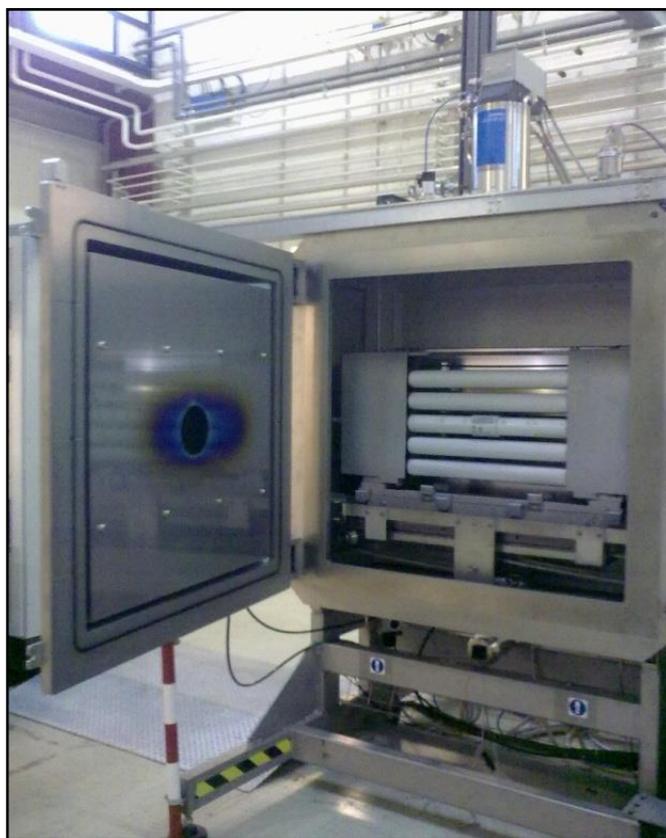


Figura 2. Vista del carrello in load-lock

È possibile alloggiare fino ad un massimo di sei catodi montati, in gruppi da tre, su due portelli collocati da parti opposte rispetto alla camera di processo ed in posizione centrale rispetto alla lunghezza della camera di processo stessa. I catodi possono operare in tutti i modi standard previsti per le diverse tipologie di catodi (previa alimentazione con opportuno generatore) e cioè DC, DC Pulsed, Bipolar DC pulsed, MF.

Sull’impianto sono attualmente installati 3 catodi Standard Magnetron alimentati da 2 generatori della Advanced Energy: un generatore DC Pinnacle da 10 kW e da un DC-Pulsed Pinnacle Plus da 5 kW. Sono inoltre installati 3 catodi Dual Mag alimentati da 3 generatori della Huttinger da 10 kW: 2 generatori Mid Frequency del tipo TruPlasma MF 3010 ed un generatore Bipolar Dc-Pulsed modello TruPlasma Bip. 4010.

I catodi “Standard Magnetron” sono tipicamente adoperati per la deposizione di metalli e di nitruri a carattere metallico; i catodi “Dual Magnetron” sono tipicamente adoperati per la deposizione di nitruri ceramici e di ossidi. Mediante la deposizione contemporanea di materiali metallici e ceramici (co-sputtering) è possibile la fabbricazione di materiali CERMET.

Nella fattispecie, per le attività di Progetto, sono stati adoperati N° 1 catodo “Standard Magnetron” di tipo “unbalanced” della Gencoa, con montato N° 1 target monoblocco di tungsteno (W) ed alimentato dal generatore DC-Pulsed Pinnacle Plus, e N° 1 catodo “Dual Magnetron” della Angstrom, con montati N° 2 target monoblocco di alluminio (Al) ed alimentato da uno dei due generatori TruPlasma MF 3010. Tali elettrodi per sputtering sono stati posizionati uno di fronte all’altro in posizione centrale della zona di deposizione della camera di processo per poter sviluppare e mettere a punto il processo di co-sputtering reattivo del CERMET W-Al₂O₃.

Il sistema di controllo dei processi reattivi, implementato sulla macchina ENEA, è un PEM Plasus a 6 canali (comprensivo di software, flange e fibre ottiche) per controllo su tre posizioni di deposizione (su tre catodi). Il sistema d’immissione gas prevede un sistema di gas-ring intorno ai catodi. Per ogni catodo sono presenti 2 gas-ring: uno più prossimo al catodo con fori indirizzati radenti alla superficie del target per l’immissione del gas Argon di sputtering ed uno più esterno al catodo, con fori indirizzati verso il substrato per l’immissione del gas reattivo che può essere ossigeno o azoto.

La macchina è attrezzata, in camera di processo, con un sistema di pompaggio d’alto vuoto costituito da una pompa criogenica CTI 10 On-board con valvola gate motorizzata regolabile per la chiusura e la parzializzazione della crio. Sono inoltre presenti due pompe turbomolecolari Pfeiffer da 1200 l/s complete di valvole gate motorizzate di regolazione. I processi descritti nel presente report sono stati condotti con il solo pompaggio criogenico. Il pompaggio d’alto vuoto in load-lock è realizzato mediante una pompa criogenica CTI 8 On-board.

2.2 Allumina realizzata con tecniche di sputtering ad alta velocità di deposizione: stato dell’arte

I materiali ceramici possono essere depositati con processi di sputtering in ambiente reattivo mediante due modalità: la prima modalità, detta modalità in saturazione, viene realizzata con sistemi di sputtering tecnologicamente semplici ma le cui velocità di deposizione non sono particolarmente alte; viceversa, la seconda modalità, detta modalità in transizione, richiede sistemi di sputtering più complessi ma consente di ottenere velocità di deposizione più alte. A titolo di esempio si riporta, in Figura 3, l’effetto della pressione parziale di un gas reattivo, quale l’ossigeno, sulla velocità di deposizione di film di allumina realizzati mediante tecnica di sputtering reattivo secondo le due modalità precedentemente elencate [3]. La Figura 3 riporta anche la velocità di deposizione di un processo di sputtering RF che risulta confrontabile con quella dei processi ad alti flussi di ossigeno nel gas di sputtering e che, come vedremo in seguito, corrisponde alla velocità di deposizione del materiale ceramico con un processo di deposizione in regime di saturazione.

Una volta fissati alcuni parametri del sistema di deposizione quali il flusso del gas di sputtering, la pressione in camera di processo e la potenza di catodo, le modalità in saturazione ed in transizione possono essere individuate analizzando l’andamento della tensione di catodo, ovvero dell’intensità della riga spettrale di un elemento all’interno del plasma, in funzione della tensione applicata al flussimetro che gestisce la quantità di gas reattivo immesso in camera. Nel caso in esame, essendo l’impianto di deposizione dotato di un sistema PEM, si può controllare l’emissione spettrale dell’ossigeno o quella dell’alluminio, elementi entrambi presenti nel plasma. Si è deciso di controllare l’emissione spettrale dell’alluminio poiché l’intensità della riga spettrale di emissione dell’alluminio è intensa e molto sensibile alle variazioni della quantità dell’ossigeno immesso in camera di processo. Viceversa, avendo l’ossigeno più stati di eccitazione all’interno del plasma, l’emissione avviene su più righe spettrali, ciascuna delle quali a bassa intensità e poco sensibile alle variazioni della quantità di ossigeno immessa in camera di processo. A tal proposito, e sempre con riferimento alla deposizione dell’allumina, la Figura 4 mostra l’andamento dell’intensità della

riga spettrale dell'alluminio all'interno del plasma (Counts, Cts) acquisita mediante il sistema PEM al variare della tensione applicata al flussimetro del gas reattivo e, quindi, del flusso di ossigeno immesso in camera di processo.

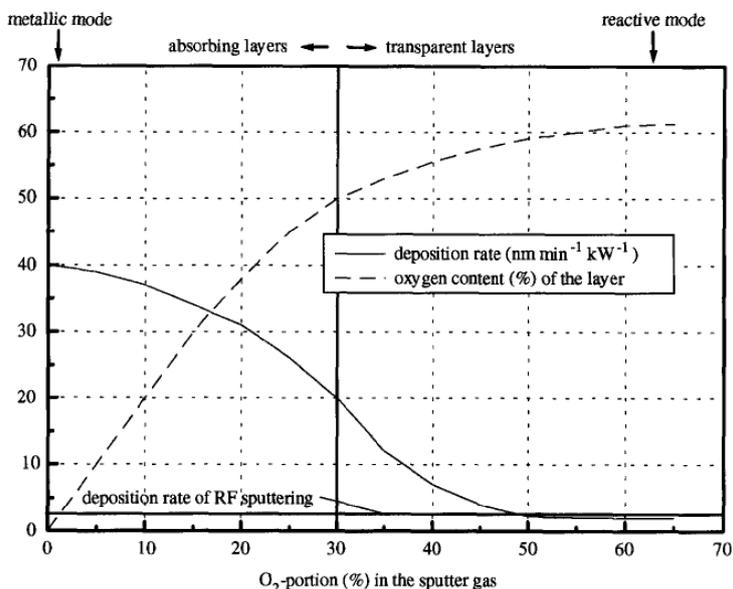


Figura 3. Variazione delle velocità di deposizione in funzione della pressione parziale di ossigeno durante la deposizione di film di allumina ottenuti mediante sputtering reattivo

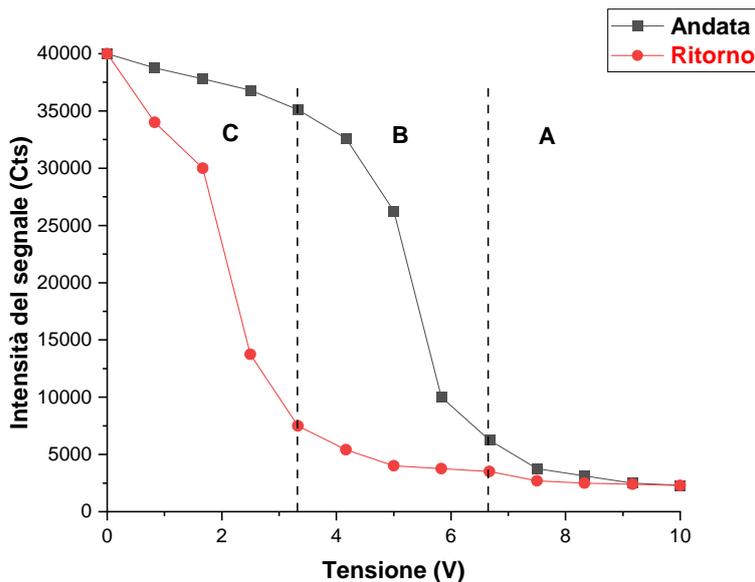


Figura 4. Ciclo di isteresi di un target di alluminio

In questa figura è possibile individuare 3 regioni, indicate rispettivamente con le lettere A, B e C, a cui corrispondono 3 diverse modalità di deposizioni, di cui solo 2 consentono la deposizione dell'Al₂O₃. Nella regione C, il flusso del gas reattivo (curva nera) è tale da non riuscire ad ossidare né il target né il film di alluminio depositato sul substrato; questa regione è detta regione metallica in quanto sia la superficie del target sia il film depositato presentano caratteristiche tipiche di un materiale metallico. Incrementando il flusso di ossigeno (curva nera) si passa nella regione B; in questa regione il target continua ad avere un

comportamento metallico mentre il film depositato presenta caratteristiche tipiche di un materiale ceramico: questa regione è detta regione di transizione. Infine, se la tensione applicata al flussimetro supera i 6.5 Volts, la quantità di ossigeno immesso in camera di processo è tale da ossidare la superficie del target ed il film depositato presenta caratteristiche tipiche di un materiale ceramico: la regione A in questione viene detta regione di saturazione.

È interessante osservare che, se a questo punto si riduce il flusso di ossigeno, quindi la tensione applicata al flussimetro di gas reattivo, l'intensità della riga spettrale dell'alluminio non ripercorre la stessa curva dell'andata (curva nera) ma presenta un fenomeno d'isteresi (curva rossa). Questo comportamento del target è la causa principale della maggiore complessità dei sistemi di deposizione che operano in modalità B, soprattutto laddove la pendenza della curva d'isteresi del materiale da depositare è maggiore e piccole variazioni della pressione parziale del gas reattivo possono spostare repentinamente il processo nella zona metallica o in quella di saturazione: questo è il proprio il caso del deposito dell'allumina. In pratica, bisogna evitare che il punto di lavoro del target si sposti in zona metallica o in zona di saturazione poiché, in entrambi i casi, si deposita metallo nel film alterando le proprietà ottiche della ceramica, nel primo caso spostandosi direttamente nella zona metallica, nel secondo caso percorrendo il ciclo d'isteresi che obbliga il passaggio per la zona metallica prima di raggiungere nuovamente il punto di lavoro. Quindi, per depositare materiali con proprietà ottiche e meccaniche invariate sia nel singolo processo, sia da processo a processo, è necessario l'impiego di un sistema di gestione e controllo che mantenga invariate le condizioni di deposizione durante la realizzazione dello strato ceramico. A tale scopo è possibile utilizzare un sistema di controllo in feed-back del flusso di gas reattivo, nella fattispecie un sistema PEM, attraverso cui è possibile monitorare l'intensità della riga spettrale dell'alluminio ionizzato presente nel plasma. In questo tipo di sistema la luce emessa dal plasma è acquisita da un rivelatore per mezzo di una fibra ottica. La fibra ottica, è puntata verso il plasma e raccoglie la luce che emette il plasma; la luce viene quindi filtrata da un monocromatore che permette di selezionare solo la riga spettrale di emissione scelta per il controllo. Il segnale ottico viene convertito mediante un fotomoltiplicatore in un segnale elettrico la cui intensità è proporzionale alla densità di quell'elemento all'interno del plasma. Il segnale elettrico è quindi applicato al controllore del PEM che comanda la valvola del flussimetro del gas reattivo; tale valvola è preferibilmente piezoelettrica a risposta veloce. Il controllore del PEM ha la funzione di confrontare il segnale acquisito con quello del punto di lavoro desiderato e modificare rapidamente il flusso del gas reattivo finché l'intensità dei due segnali diviene uguale.

Da quanto descritto appare chiara la maggiore complessità dei processi di deposizione effettuati mediante sputtering reattivo in regime di transizione; tuttavia, la tecnica offre la possibilità di realizzare i materiali ceramici con una maggiore velocità di deposizione, proprietà indispensabile nei processi industriali dove una delle principali priorità è contenere il più possibile i tempi di realizzazione e, dunque, i costi del prodotto. Pertanto, nei paragrafi successivi sarà descritta l'attività condotta per sviluppare e mettere a punto il processo di fabbricazione in zona di transizione dell'allumina da impiegarsi in qualità di filtro antiriflesso e di componente ceramica del CERMET assorbitore di rivestimenti solari per tubi ricevitori operanti fino a 550 °C in vuoto. In particolare, la tecnica implementata è quella dello sputtering a media frequenza reattivo in zona di transizione con controllo del processo effettuato mediante sistema PEM.

2.3 Allumina realizzata con tecniche di sputtering ad alta velocità di deposizione: sviluppo e messa a punto del processo

La linea di attività LA1.17 ha l'obiettivo di sviluppare materiali CERMET a base di tungsteno e allumina ($W-Al_2O_3$) ad elevata stabilità in vuoto mediante processi di interesse industriale del tipo co-sputtering reattivo in regime di transizione. Tale realizzazione è avvenuta attraverso la preliminare deposizione di campioni della sola allumina (Al_2O_3), materiale utilizzato sia come film antiriflesso del rivestimento solare, sia come materiale ceramico all'interno dei CERMET.

L'attività sperimentale ha avuto lo scopo di individuare ed ottimizzare quei parametri di processo che consentissero la deposizione di un materiale ceramico a comportamento ottico sia stechiometrico che leggermente sub-stechiometrico: in quest'ultimo caso, lo scopo è stato limitare il contenuto di ossigeno in camera di processo e, di conseguenza, anche all'interno del CERMET, evitando, così, una possibile ossidazione della componente metallica di tungsteno del CERMET. A questo riguardo, vale la pena fare alcune considerazioni sugli effetti dell'ossidazione della componente metallica di tungsteno del CERMET. In primo luogo l'ossidazione del tungsteno del CERMET riduce il potere assorbente del CERMET realizzato, obbligando a depositare CERMET più spessi o a potenza più alta applicata al target di tungsteno per ottenere lo stesso potere assorbente del CERMET con componente metallica di tungsteno non ossidata. Questo si traduce nella necessità di maggiori tempi di deposizione o in un maggior consumo del target metallico di tungsteno per realizzare CERMET con assorbimenti simili a quelli dei CERMET con componente metallica di tungsteno non ossidata. Inoltre, l'ossido di tungsteno che si forma all'interno del CERMET è volatile alle temperature e pressioni d'esercizio dei rivestimenti solari. Diversi autori [4, 5] hanno studiato la cinetica dell'ossido di tungsteno che, in particolari condizioni di temperatura e pressione, si trasforma da solido in gassoso. Gli studi hanno dimostrato che il WO_3 passa direttamente dalla fase solida a quella gassosa, mentre il WO_2 in fase solida subisce una trasmutazione in WO_3 gassoso e W_2 solido [4]. In pratica, l'ossido volatile del tungsteno è sempre il WO_3 che può aver origine direttamente dal WO_3 in fase solida o dalla trasmutazione del WO_2 in fase solida. Sulla base di queste evidenze, risulta chiaro che la tecnica di deposizione e i relativi parametri di processo, devono essere scelti in modo da evitare, o almeno minimizzare, la formazione all'interno del CERMET di quei composti che possono dare luogo ad ossidi volati in condizioni di alto vuoto e alta temperatura. Tali ossidi, infatti, danneggiano la stabilità strutturale del CERMET e, quindi, dell'intero rivestimento solare. In particolare, la tecnica di deposizione dello sputtering reattivo in regime di transizione ben si adatta alla deposizione dei CERMET con componente metallica non ossidata poiché questa tecnica è quella che necessita della minor quantità di gas reattivo per promuovere la formazione della componente ceramica del CERMET. Di seguito sarà descritta la procedura sviluppata per depositare l'allumina mediante sputtering reattivo in regime di transizione.

Come precedentemente menzionato, la regione di transizione viene individuata attraverso l'acquisizione della curva d'isteresi, la quale riporta l'andamento dell'intensità della riga spettrale di un elemento all'interno del plasma (in questo caso l'alluminio) in funzione della tensione applicata al flussimetro che gestisce la quantità di gas reattivo immesso in camera di processo. La forma della curva d'isteresi dipende da una serie di parametri di processo da fissare prima di acquisire la curva stessa, tra cui la potenza di alimentazione di catodo, la pressione in camera di processo e, infine, la modalità di flussaggio in camera di processo. A proposito della modalità di flussaggio in camera di processo, è ben noto dalla letteratura tecnica di settore [6, 7 e 8] che, a parità di pressione di processo, operare ad alti flussi di gas di sputtering (Ar) ed alta velocità di pompaggio è vantaggioso in quanto la transizione della curva d'isteresi risulta meno ripida e, conseguentemente, il processo di deposizione reattivo è più facilmente controllabile.

In Tabella 1 sono riportati i parametri di processo utili all'acquisizione di due differenti curve di isteresi: come è possibile rilevare dalla tabella, la potenza di alimentazione del catodo Dual Magnetron, su cui sono montati i due target di alluminio, è stata di 2 kW e 700 W ed il generatore utilizzato è stato un generatore a media frequenza. I due target di alluminio hanno larghezza di circa 50 mm e lunghezza di circa 380 mm. La pressione di processo è stata invece fissata intorno ai 10 μ bar, per tutte le potenze di alimentazione applicate, inserendo in totale 400 sccm di Ar mediante i distributori di gas (gas-ring) montati sia intorno al catodo Dual Magnetron dell'alluminio (200 sccm), sia mediante i distributori montati sul lato opposto (200 sccm). Come precedentemente evidenziato, la scelta di operare con un alto flusso di Ar (400 sccm) è dovuta all'elevata reattività dell'ossigeno, a causa della quale la transizione dalla regione metallica a quella di saturazione è molto rapida e lo sarebbe ancor di più operando con flussi minori.

La curva di isteresi, mostrata in Figura 5, è relativa al processo condotto a 700W ed è stata ottenuta aumentando e in seguito diminuendo la quantità del gas reattivo immesso in camera di processo. In particolare, il sistema PEM valuta questa curva, detta "response curve", aumentando e poi diminuendo il flusso O_2 e misurando, per ogni valore di O_2 , il conteggio (Cts) relativo all'intensità della riga spettrale dell'alluminio. Le quantità di gas reattivo vengono dunque modulate attraverso la variazione del potenziale

applicato alla valvola di apertura del flussimetro. In questo caso la configurazione del sistema prevedeva un'immissione dell'ossigeno sul catodo dell'alluminio mediante flussimetro da 10 sccm, riuscendo ad ottenere una variazione del flusso di ossigeno da 0 a 10 sccm corrispondente ad una variazione della tensione applicata al flussimetro da 0 a 10 V. La scelta di impiegare un flussimetro con ridotto fondo scala per il controllo PEM si basa sull'ipotesi che questo flussimetro possa avere una maggiore sensibilità nel controllo dei processi, soprattutto quando si opera con gas particolarmente reattivi come l'ossigeno, in presenza del quale anche piccole variazioni della sua pressione parziale possono spostare repentinamente il processo nella zona metallica o in quella di saturazione.

Tabella 1. Parametri di processo con cui sono state ottenute la curva d'isteresi per la deposizione dell'allumina

Alimentazione Al (W)	Flusso Ar (sccm)	Flusso O ₂ aggiuntivo (sccm)	Flusso O ₂ PEM (sccm)	Pressione processo (μbar)
2000	400	18	0 ÷ 10	~10
700	400	4	0 ÷ 10	~10

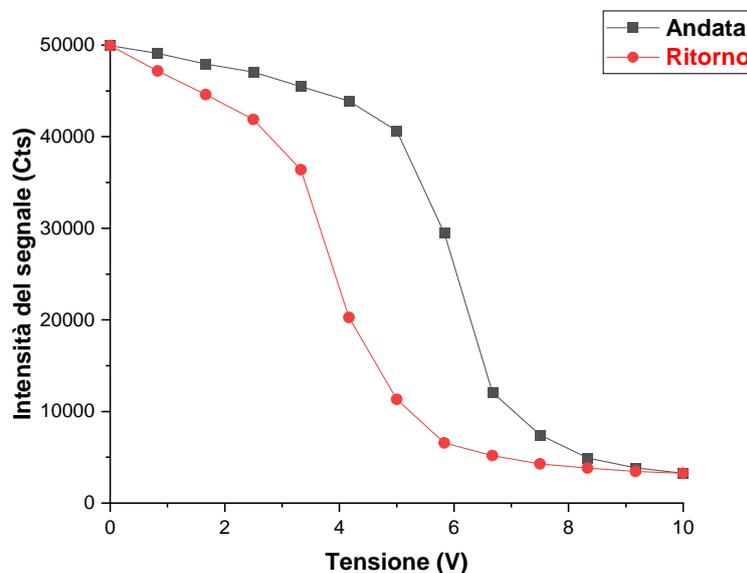


Figura 5. Ciclo di isteresi del target di alluminio ottenuto a 700W di potenza di alimentazione e con monitoraggio dell'intensità della riga spettrale dell'Al

Tuttavia, vale la pena mettere in evidenza che l'ipotesi di una maggiore sensibilità nel controllo PEM dei processi con flussimetri di ossigeno a ridotto fondo scala dovrà comunque essere verificata in futuro; infatti, la scelta di operare con questi flussimetri implica lo svantaggio di dover utilizzare un secondo flussimetro per l'immissione in camera di processo dell'ossigeno. In fase di processo è emerso, infatti, che la massima quantità di ossigeno (10 sccm) erogabile dal flussimetro dell'O₂ controllato dal sistema PEM, non è sufficiente ad ossidare totalmente la superficie del target e, quindi, a descrivere il ciclo completo di isteresi. Per questo motivo è stato necessario introdurre una quantità aggiuntiva di ossigeno, erogata da un secondo flussimetro posto accanto al Dual Magnetron su cui sono montati i target di alluminio; tale flusso aggiuntivo di O₂ è stato variato di volta in volta in funzione delle condizioni di deposizione, al fine di registrare l'isteresi completa del target. In pratica, questa quantità aggiuntiva di ossigeno è stata fissata in modo tale che l'immissione dei 10 sccm di ossigeno da parte del controllore PEM consentisse una completa saturazione del target di alluminio.

Come è possibile osservare dalla curva riportata in Figura 5, al variare del voltaggio e, quindi, della quantità di O₂ all'interno del plasma, si passa da un sputtering in modalità metallica (voltaggi bassi, bassi flussi di O₂ e alti valori di Cts relativi all'Al) con ottenimento di alluminio metallico, ad uno sputtering in modalità di saturazione (voltaggi alti, alti flussi di O₂ e bassi valori di Cts relativi all'Al), con ottenimento di allumina.

Il punto di lavoro a cui sono state effettuate le deposizioni del materiale è stato selezionato mediante l'analisi della "response curve" acquisita: è stata scelta l'intensità della riga spettrale, espressa in numeri di conteggi (Cts), da mantenere costante durante il processo di deposizione. Si ricorda che, a questo valore di intensità corrisponde un valore della tensione utilizzato dal PEM per pilotare il flussimetro dell'ossigeno. Tale procedura è stata eseguita per ciascuna "response curve" acquisita al variare della potenza di alimentazione del catodo Dual Magnetron su cui sono montati i target di Al.

Una volta selezionato il punto di lavoro è risultato utile eseguire, prima delle deposizioni dell'allumina, simulazioni di processo facendo oscillare il carrello del tubo porta-substrati davanti al target di alluminio. Lo scopo di queste simulazioni è valutare come le perturbazioni introdotte dal movimento del carrello agiscano sull'intensità della riga spettrale dell'alluminio controllata dal PEM.

Come precedentemente menzionato, il carrello è costituito da una zona centrale in cui sono montati 5 tubi e da due zone laterali in cui sono montati gli schermi "bandiera", il cui scopo è di minimizzare la "cross-contamination" nella camera di processo durante la fase di presputtering dei target. In pratica, gli schermi, una volta posizionati davanti ai target, evitano che la camera di processo si contami quando si procede alla pulizia della superficie del target. Il passaggio tra queste due zone crea una repentina variazione della distribuzione di plasma con connessa instabilità di processo, tanto più significativa quanto più elevata è la velocità di traslazione del carrello. Se a questa causa di instabilità si abbina un pompaggio non omogeneo nella camera di processo, la situazione diventa ancora più critica. Il gruppo di pompaggio criogenico in dotazione all'impianto di sputtering, impiegato nella fase di sperimentazione, è costituito da una sola pompa collocata da un lato rispetto alla zona di deposizione, per cui le condizioni di pompaggio in questa zona si modificano in funzione della posizione del carrello durante le sue oscillazioni e di conseguenza si modifica la distribuzione di gas e, quindi, di plasma.

Poiché l'impianto di sputtering è stato progettato per depositare film sottili su tubi di lunghezza pari a 600 mm, in corrispondenza della posizione iniziale del carrello (3150 mm, dove la posizione 0 corrisponde alla posizione di riposo del carrello in load-lock), lo schermo "bandiera" di sinistra copre completamente il target del materiale che bisogna depositare. Il carrello parte verso sinistra avvicinandosi alla camera di load-lock (posizione in mm del carrello che decresce) fino a quando lo schermo "bandiera" di destra non copra completamente il target intorno al quale sta oscillando (2180 mm). A questo punto il carrello inverte il senso di marcia fino a raggiungere di nuovo la posizione iniziale (3150 mm). Le variazioni dell'intensità della riga spettrale dell'alluminio risultano particolarmente significative quando il carrello si sposta dalla posizione 3150 mm, in cui lo schermo "bandiera" di sinistra copre completamente il target di alluminio, fino alla posizione 2915 mm in cui questo schermo lascia completamente il target di alluminio. Analogamente, la stessa variazione si ha quando il carrello si sposta in senso opposto dalla posizione 2915 mm alla posizione a 3150 mm. Variazioni rapide e significative dell'intensità della riga spettrale dell'alluminio si verificano anche quando il carrello si sposta dalla posizione 2415 mm, in cui lo schermo "bandiera" di destra non copre ancora il target di alluminio, fino alla posizione 2180 mm, quando questo schermo copre completamente il target di alluminio. Variazioni sempre rapide e significative dell'intensità della riga spettrale dell'alluminio si registrano anche quando il carrello si sposta in senso opposto dalla posizione 2180 mm alla posizione 3150 mm. Tutte queste variazioni sono tanto più significative quanto maggiore è la velocità di traslazione del carrello.

Le simulazioni effettuate con differenti condizioni di processo hanno evidenziato che facendo variare la velocità di traslazione del carrello tra 250 mm/min e 1000 mm/min, esiste una zona tra le posizioni 2415 mm e 2915 mm del carrello in cui l'intensità della riga spettrale dell'alluminio, sebbene sia variabile, può essere controllata agendo in maniera opportuna sui parametri di controllo PID ottenendo una buona stabilità di processo. In Tabella 2 sono riportate due condizioni estreme di deposizione al fine di ottenere una velocità di deposizione sostanzialmente invariata, la prima caratterizzata da alta potenza di catodo e

alta velocità di scansione del substrato, la seconda caratterizzata da bassa potenza e bassa velocità di scansione del substrato.

La stabilità di processo è stata ottenuta anche attraverso l'ottimizzazione dei parametri operativi settabili che regolano la velocità di risposta del controllore (ki, kp, kd, Ti e Td) del sistema PEM (parametri di controllo PID). I parametri PID individuati da questa ottimizzazione sono riportati in Tabella 3.

Tabella 2. Parametri con cui sono state effettuate le simulazioni di processo per la deposizione dell'allumina

Potenza Al (W)	Intensità Riga Al (Cts)	Flusso (sccm)	Pressione (μ bar)	Vel. scansione (mm/min)	Vel. rotazione (rpm)
2000	35000	400 Ar + 18 O ₂ + O ₂ PEM	~10	1000	60
700	40000	400 Ar + 4 O ₂ + O ₂ PEM	~10	250	60

Tabella 3. Parametri PID per la deposizione dell'allumina

Parametri PID	Potenza	Potenza
	2000 W	700 W
Kp	0,2	0,2
Ki	100	100
Ti (s)	1000	1000
Kd	0	0
Td (s)	0	0

Dopo aver individuato i parametri di processo ottimizzati, si è passati alla deposizione di una serie di campioni di allumina in transizione, così da individuare la quantità ottimale di flusso di O₂ in corrispondenza della quale si ottiene il materiale con le proprietà ottiche desiderate. Tutte le deposizioni sono state effettuate su substrati piani rettangolari di vetro Corning Eagle XG, di dimensioni nominali pari a 26 mm x 75 mm x 1 mm, alloggiati, nelle opportune sedi, su un collarino in acciaio inox montato sul tubo porta-substrati, al fine di valutare sia lo spessore che le proprietà ottiche dei campioni realizzati.

Le deposizioni hanno previsto due fasi di presputtering del target di Al: nella prima fase, tipicamente della durata di due minuti, è stato introdotto in camera solo il gas di processo Argon, al fine di pulire il target di alluminio da un eventuale deposito di Al₂O₃ derivante da processi pregressi; nella seconda fase, invece, è stato introdotto anche il gas reattivo (O₂), al fine di avere la desiderata risposta spettrale del plasma. In genere, la durata di quest'ultima fase dipende dal tempo che il PEM impiega per raggiungere e stabilizzarsi intorno alle nuove condizioni di processo. Queste due fasi di presputtering hanno l'obiettivo di depositare l'Al₂O₃ partendo sempre da un target nelle stesse condizioni iniziali, queste ultime valutate sulla base dei valori di tensione e corrente lette sul target stesso.

Un primo campione di allumina, catalogato con la sigla Al₂O₃_032, è stato quindi realizzato secondo i parametri riportati in Tabella 4. Su di esso è stata eseguita una caratterizzazione ottica mediante lo spettrofotometro UV-Vis-NIR Perkin Elmer mod. Lambda 950 equipaggiato con sfera integratrice da 150 mm, misurando i valori della trasmittanza nell'intervallo di lunghezze d'onda 250 ÷ 2500 nm. La curva ottenuta, riportata in Figura 6, è stata messa a confronto con quella acquisita sui substrati di vetro Eagle XG utilizzati per i depositi.

Dal grafico in Figura 6 si evince che i massimi delle frange di interferenza dell'Al₂O₃ prodotta con il processo ottimizzato alla potenza di 2000 W si mantengono leggermente al di sotto della curva di trasmittanza del vetro Eagle XG, segno che questo campione ha un comportamento ottico leggermente sub-stechiometrico, quindi rispondente ai requisiti richiesti.

Si ricorda che obiettivo primario dell'attività di sviluppo e messa a punto del processo di deposizione dell'allumina per sputtering reattivo è realizzare film di allumina a comportamento ottico leggermente sub-

stechiometrico, anche per poter impiegare efficacemente l'allumina in qualità di matrice ceramica in un CERMET W-Al₂O₃. Inoltre si chiarisce che:

- un film di allumina a comportamento ottico stechiometrico presenta sempre le frange di interferenza della curva di trasmittanza al di sotto della curva di trasmittanza del substrato non assorbente su cui è stato depositato, sempreché quest'ultimo abbia un indice di rifrazione minore di quello dell'allumina; le frange d'interferenza del film di allumina sono tangenti alla curva di trasmittanza del substrato nei punti di massimo delle frange;
- un film di allumina a comportamento ottico leggermente sub-stechiometrico presenta sempre le frange di interferenza della curva di trasmittanza al di sotto della curva di trasmittanza del substrato non assorbente su cui è stato depositato, sempreché quest'ultimo abbia un indice di rifrazione minore di quello dell'allumina; le frange d'interferenza del film di allumina nei punti di massimo si distanziano sempre più dalla curva di trasmittanza del substrato all'aumentare del potere assorbente del film sub-stechiometrico.

Tabella 4. Parametri di processo dell'Al₂O₃_032 con controllo della riga spettrale dell'Al

Parametri Processo	Al ₂ O ₃ _032
Flusso Ar (sccm)	400
Flusso O ₂ (sccm)	18+O ₂ PEM
Pressione di processo (μbar)	~10
Alimentazione Al (W)	2000
Velocità di scansione (mm/min)	1000
Velocità di rotazione (rpm)	60
Intervallo scansione (mm)	2915÷2415
Intensità riga spettrale Al (Cts)	35000
Velocità di deposizione (Å/pass)	78.3

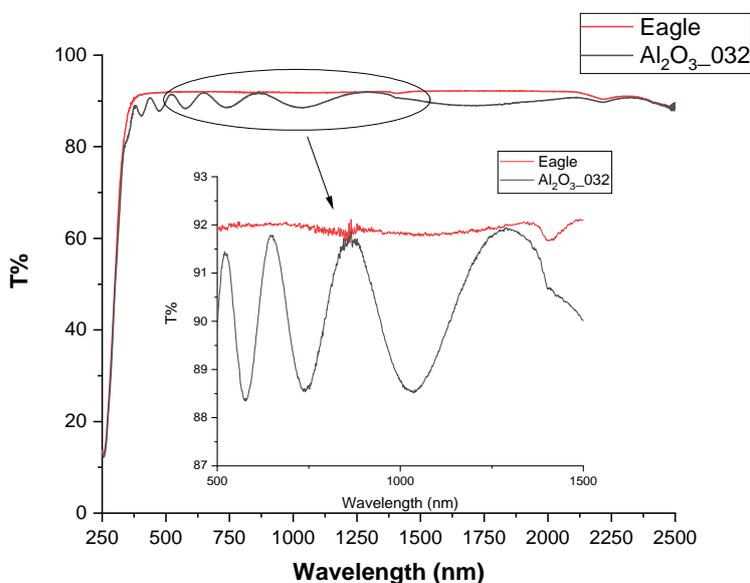


Figura 6. Confronto tra la curva di trasmittanza del substrato di vetro e la trasmittanza dei campioni di Al₂O₃_032

Le successive deposizioni di allumina sono state effettuate ad una potenza di alimentazione del catodo pari a 700W ed impostando, nel sistema PEM, diversi valori dell'intensità della riga spettrale dell'alluminio nel plasma. In particolare, è stata progressivamente diminuita l'intensità di questa riga scegliendo un punto di

lavoro, quindi un valore di conteggio (Cts), via via sempre più basso. I campioni, catalogati con le sigle $Al_2O_3_{037}$, $Al_2O_3_{038}$ e $Al_2O_3_{039}$, sono stati caratterizzati otticamente e messi a confronto con la trasmittanza del substrato di vetro (Figura 7). I parametri di processo utilizzati per queste deposizioni sono riportati in Tabella 5, assieme alla valutazione delle velocità di deposizione.

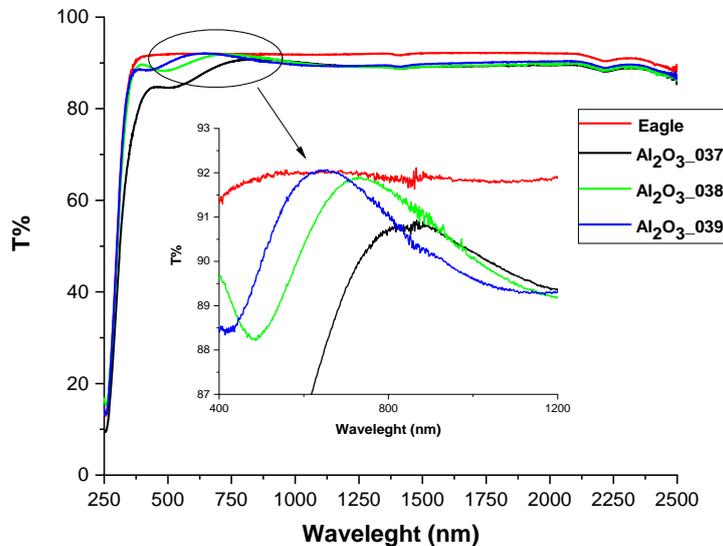


Figura 7. Confronto tra la curva di trasmittanza del substrato di vetro e le trasmittanze dei campioni di allumina depositati al variare dell'intensità della riga spettrale dell'alluminio

Tabella 5. Parametri di processo dei campioni di allumina ottenuti variando l'intensità della riga spettrale dell'Al

Parametri Processo	$Al_2O_3_{037}$	$Al_2O_3_{038}$	$Al_2O_3_{039}$
Flusso Ar (sccm)	400	400	400
Flusso O_2 (sccm)	4+ O_2 PEM	4+ O_2 PEM	4+ O_2 PEM
Pressione di Processo (μ bar)	~10	~10	~10
Alimentazione Al (W)	700	700	700
Velocità di scansione (mm/min)	250	250	250
Velocità di rotazione (rpm)	60	60	60
Intervallo di scansione (mm)	2915÷2415	2915÷2415	2915÷2415
Intensità riga spettrale Al (Cts)	40000	38000	36000
Velocità di deposizione ($\text{Å}/\text{pass}$)	95.1	85.1	78.9

Il grafico riportato in Figura 7 mostra che basse quantità di ossigeno immesse in camera di processo hanno l'effetto simultaneo di far aumentare sia la velocità di deposizione, sia la quantità di Al metallico inglobato nel film sottile. Questo fenomeno è ben visibile nel campione $Al_2O_3_{037}$, in cui inizia ad essere presente un significativo assorbimento da parte dell'alluminio (riquadro in basso della Figura 7) per cui il massimo delle frange d'interferenza della trasmittanza risulta essere molto distante dalla curva della trasmittanza del substrato: il campione di allumina $Al_2O_3_{037}$ è, pertanto, molto lontano dalla sua forma stechiometrica.

Diversa è la situazione per i campioni depositati con quantità di ossigeno superiori ($Al_2O_3_{038}$ e $Al_2O_3_{039}$): il massimo delle frange d'interferenza della trasmittanza del campione $Al_2O_3_{039}$ risulta tangente alla curva di trasmittanza del vetro intorno ai 600 nm, a dimostrazione del carattere non assorbente dell'allumina depositata almeno da 600 nm a 2500 nm. Viceversa, per il campione $Al_2O_3_{038}$, è possibile notare una

quasi-tangenza del massimo delle frange interferometriche intorno a 800 nm, segno che quest'ultimo campione è a comportamento ottico sub-stechiometrico presentando un leggero assorbimento almeno tra 380 nm, valore in corrispondenza del quale il substrato incomincia ad essere assorbente, e 800 nm. Ad ogni modo, in entrambi i casi risulta possibile ottenere un materiale ceramico di Al₂O₃ utile agli scopi del progetto con velocità di deposizioni elevate.

Al fine di valutare la riproducibilità del processo di deposizione dell'Al₂O₃ in regime di transizione, è stato realizzato un ulteriore campione, catalogato con la sigla Al₂O₃_040, nelle stesse condizioni di deposizione utilizzate per il campione Al₂O₃_038, che era il campione di allumina realizzato con il processo a 700 W più veloce.

Il confronto tra le curve di trasmittanza di questi campioni è riportato in Figura 8, mentre in Tabella 6 sono riportati i parametri di processo utilizzati assieme alla valutazione delle velocità di deposizione.

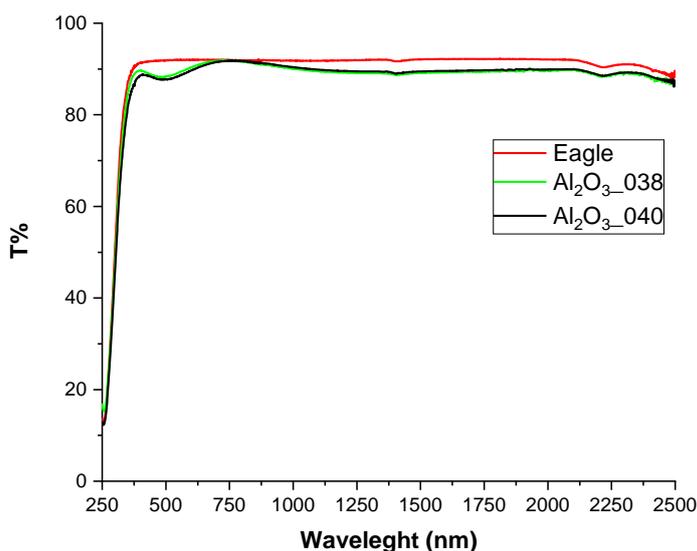


Figura 8. Confronto tra la curva di trasmittanza del substrato di vetro e la trasmittanza dei campioni di allumina ottenuti utilizzando gli stessi parametri di deposizione

Tabella 6. Parametri di deposizione e valutazione del rate di crescita di campioni di allumina ottenuti nelle stesse condizioni al fine di valutare la ripetibilità di processo

Parametri Processo	Al ₂ O ₃ _038	Al ₂ O ₃ _040
Flusso Ar (sccm)	400	400
Flusso O ₂ (sccm)	4+O ₂ PEM	4+O ₂ PEM
Pressione di Processo (μbar)	10	10
Alimentazione Al (W)	700	700
Velocità di scansione (mm/min)	250	250
Velocità di rotazione (rpm)	60	60
Intervallo di scansione (mm)	2915÷2415	2915÷2415
Intensità riga spettrale Al (Cts)	38000	38000
Velocità di deposizione (Å/pass)	85,1	87,7

La buona sovrapposizione delle curve di trasmittanza dei campioni Al₂O₃_040 e Al₂O₃_038 e le velocità di deposizione praticamente uguali, hanno dimostrato l'ottima riproducibilità del processo reattivo in regime

di transizione sviluppato e messo a punto sull'impianto ENEA-2 per la deposizione dell'allumina a comportamento ottico leggermente sub stechiometrico e realizzata con ad alta velocità di deposizione. Infine, è stata condotta un'ultima deposizione di allumina nelle stesse condizioni del campione $Al_2O_3_{032}$ ma con un flusso d'ossigeno in regime di saturazione. Il campione ottenuto è stato catalogato con la sigla $Al_2O_3_{042}$; in Tabella 7 sono riportati i parametri di processo utilizzati assieme alla valutazione della velocità di deposizione. Il confronto tra i dati ottenuti per i campioni depositati nelle due diverse modalità di sputtering reattivo fa emergere che, a parità di condizioni di deposizione, si ha una maggiore velocità di deposizione in regime di transizione, la quale risulta circa venti volte più grande rispetto a quella in regime di saturazione. Questo conferma, pertanto, quanto affermato precedentemente circa la maggiore velocità di deposizione dei processi di sputtering in regime di transizione.

Tabella 7. Parametri di processo e velocità di deposizione dell' $Al_2O_3_{042}$ in regime di saturazione

Parametri Processo	$Al_2O_3_{042}$
Flusso Ar (sccm)	400
Flusso O_2 (sccm)	22
Pressione di Processo (μ bar)	~10
Alimentazione Al (W)	2000
Velocità di scansione (mm/min)	1000
Velocità di rotazione (rpm)	60
Intervallo di scansione (mm)	2915÷2415
Velocità di deposizione ($\text{Å}/\text{pass}$)	3,8

2.4 CERMET W- Al_2O_3 realizzati con tecniche di sputtering ad alta velocità di deposizione: sviluppo e messa a punto del processo

In questo paragrafo viene descritta l'attività di sviluppo e messa a punto del processo di fabbricazione ad alta velocità di deposizione dei materiali CERMET a base di allumina e tungsteno (W- Al_2O_3) da impiegare in qualità di assorbitori nel rivestimento solare, utilizzando la tecnica del co-sputtering reattivo in regime di transizione per depositare simultaneamente la componente ceramica e quella metallica del CERMET. In particolare, è stata impiegata la tecnica dello sputtering MF reattivo in regime di transizione per depositare la componente ceramica (Al_2O_3) e la tecnica dello sputtering DC impulsivo per depositare la componente metallica (W).

La realizzazione della componente ceramica, come già ampiamente descritto nel precedente paragrafo, è avvenuta attraverso la messa a punto di un processo reattivo in regime di transizione che ha consentito la deposizione di campioni di allumina anche a comportamento sub-stechiometrico, al fine di limitare il contenuto di ossigeno in camera di processo e, di conseguenza, anche all'interno del CERMET, quindi evitando la possibile ossidazione della componente metallica.

Come evidenziato nel paragrafo 2.1, per effettuare deposizioni del CERMET W- Al_2O_3 con tecnica di co-sputtering reattivo, l'impianto ENEA-2 è stato appositamente configurato con i target di Al, per la fabbricazione della componente ceramica (Al_2O_3) da un lato, e con il target di W, per la fabbricazione della componente metallica (W) dal lato opposto. In altri termini, i target di Al e di W risultano affacciati tra loro ed il carrello porta-substrati oscilla fra questi. Il gas reattivo (O_2) è stato immesso durante il processo solo dal lato del target di Al. Le prime deposizioni effettuate per la realizzazione dei materiali CERMET W- Al_2O_3 , hanno avuto lo scopo principale di verificare il livello d'isolamento tra i plasmi affacciati e separati dal carrello. Per tal motivo, i substrati piani rettangolari di vetro Eagle XG sono stati alloggiati in numero di tre, uno sul collarino porta-substrati montato sul tubo centrale rotante e due su un secondo collarino montato su uno dei 4 tubi non rotanti; i substrati montati sul collarino del tubo non rotante sono stati rivolti

rispettivamente verso il target di alluminio e il target di tungsteno. È stata così verificata l'effettiva possibilità di ottenere sia il materiale CERMET desiderato ($W-Al_2O_3$) depositato sul substrato alloggiato sul collarino del tubo in rotazione, sia un materiale ceramico (Al_2O_3) e un materiale metallico (W) depositati sui substrati alloggiati sul tubo fisso ed esposti rispettivamente al plasma del target di Al e al plasma del target di W.

Così come avvenuto per la realizzazione dei campioni di allumina, di cui si è ampiamente discusso nel precedente paragrafo, anche le deposizioni dei CERMET sono avvenute attraverso la preliminare acquisizione della curva di isteresi, al fine di individuare il punto di lavoro in cui effettuare i processi. In particolare, gli stessi valori di potenza utilizzati per realizzare le allumine sono stati impiegati per acquisire le curve di isteresi dei CERMET.

Il primo CERMET è stato depositato utilizzando una potenza di alimentazione a MF del target di Al pari a 2000 W mentre la deposizione della componente metallica è avvenuta mediante l'impiego di un target planare "monoblocco" di tungsteno (ovvero senza backing plate) di larghezza pari a circa 75 mm e lunghezza pari a circa 300 mm. Questo target è stato montato sul catodo Unbalanced Standard Magnetron; la potenza di alimentazione DC impulsiva del target di tungsteno è stata fissata a 1000 W. La Tabella 8 riporta i parametri di processo utilizzati per l'acquisizione di questa prima curva di isteresi. Ancora una volta, la pressione di processo è stata fissata intorno a 10 μ bar inserendo in totale 400 sccm di Ar mediante i distributori di gas montati sia intorno al catodo Dual Mag dell'alluminio (200 sccm), sia mediante i distributori montati intorno al catodo del Standard Mag del tungsteno (200 sccm). La curva di isteresi è stata ottenuta mediante sistema PEM, aumentando e poi diminuendo il flusso di O_2 e misurando, per ogni valore di O_2 , il conteggio (Cts) relativo all'intensità della riga spettrale dell'alluminio. In questa fase, il carrello dell'impianto è stato posizionato di fronte ai target adoperati nel processo di co-deposizione. Vale la pena mettere in evidenza che, come per il deposito della sola allumina, anche in questo caso è stato necessario avere a disposizione una quantità aggiuntiva di ossigeno, oltre a quella erogata dalla valvola del sistema di controllo PEM, per ossidare totalmente la superficie dei target di alluminio e, quindi, registrare il ciclo completo di isteresi.

Tabella 8. Parametri di processo con cui è stata ottenuta la curva d'isteresi per la deposizione dei CERMET

Parametri Processo	
Flusso Ar (sccm)	400
Flusso O_2 aggiuntivo (sccm)	24
Flusso O_2 PEM (sccm)	0÷10
Pressione di processo (μ bar)	~10
Alimentazione Al (W)	2000
Alimentazione W (W)	1000
Velocità di rotazione (rpm)	60

Il punto di lavoro a cui effettuare le deposizioni dei CERMET è stato così selezionato andando ad analizzare la "response curve" acquisita: è stata scelta l'intensità della riga spettrale, espressa in numeri di conteggi (Cts), da mantenere costante durante il processo di deposizione. Come precedentemente menzionato, all'intensità selezionata della riga spettrale corrisponde un valore della tensione utilizzato dal PEM per pilotare il flussimetro dell'ossigeno. Prima delle deposizioni è stata eseguita una simulazione di processo facendo oscillare il carrello del tubo porta-substrati davanti ai target di Al e W, al fine di valutare la stabilità dell'intensità della riga spettrale dell'Al selezionata sulla "response curve". I primi test sono stati effettuati con una velocità di scansione del carrello pari a 1000 mm/min, cioè pari alla velocità utilizzata per realizzare il primo set di campioni di allumina. Nonostante un intervento di regolazione dei parametri PID del sistema di controllo PEM, non si è riusciti a stabilizzare l'andamento della riga spettrale dell'alluminio durante l'oscillazione del carrello neanche nell'intervallo di scansione del carrello 2915÷2415. In pratica, l'alta velocità del carrello ha fatto variare rapidamente l'intensità della riga spettrale dell'alluminio e l'inseguimento non è stato sufficientemente rapido da compensare queste variazioni per cui si è sempre

verificata un'immissione eccessiva di ossigeno nella camera di processo che ha saturato il target di alluminio. Successivamente la velocità di scansione è stata ridotta in modo da rallentare le variazioni del plasma indotte dal movimento del carrello. I diversi tentativi hanno evidenziato che è possibile controllare in maniera efficace l'intensità della riga spettrale dell'alluminio nell'intervallo di scansione del carrello 2915÷2415 solo quando la velocità di traslazione del carrello è minore o uguale a 100 mm/min: pertanto, si è deciso di depositare il CERMET di W-Al₂O₃ con una velocità di scansione pari a 100 mm/min.

Una volta individuati i parametri di processo, si è passati alla deposizione di una serie di campioni di W-Al₂O₃ in transizione, diminuendo progressivamente il valore dell'intensità della riga spettrale dell'alluminio nel plasma, e scegliendo un punto di lavoro, sulla curva di isteresi, via via sempre più basso. I campioni CERMET ottenuti e catalogati con le sigle W-Al₂O₃_04, W-Al₂O₃_05, W-Al₂O₃_06, W-Al₂O₃_07, sono stati caratterizzati otticamente mediante spettrofotometro UV-Vis-NIR Lambda 950. Come precedentemente descritto, durante la deposizione di ogni singolo CERMET, sono stati inseriti anche due substrati di vetro alloggiati sul tubo fisso e posti di fronte ai target di Al e W: anche su questi campioni è stata eseguita una prima caratterizzazione ottica al fine di verificare sia l'effettiva realizzazione della sola allumina, per il campione posto di fronte ai target di Al, sia l'ottenimento del solo tungsteno metallico per il campione posto di fronte al target di W. La Tabella 9 riassume i parametri di processo adottati per le deposizioni sopra descritte. Le curve di riflettanza e di trasmittanza ottenute sui CERMET sono riportate nelle Figure 9 e 10, rispettivamente. Da esse si evince che i campioni realizzati sono assorbenti, presentando una certa quantità di componente metallica, caratteristica tipica dei materiali CERMET.

Tabella 9. Parametri di processo per la realizzazione dei CERMET ottenuti variando l'intensità della riga spettrale dell'Al

Parametri Processo	W-Al ₂ O ₃ _04	W-Al ₂ O ₃ _05	W-Al ₂ O ₃ _06	W-Al ₂ O ₃ _07
Flusso Ar (sccm)	400	400	400	400
Flusso O ₂ (sccm)	24+O ₂ PEM	24+O ₂ PEM	24+O ₂ PEM	24+O ₂ PEM
Pressione di Processo (μbar)	~10	~10	~10	~10
Alimentazione Al (W)	2000	2000	2000	2000
Alimentazione W (W)	1000	1000	1000	1000
Velocità di scansione (mm/min)	100	100	100	100
Velocità di rotazione (rpm)	60	60	60	60
Intervallo di scansione (mm)	2915÷2415	2915÷2415	2915÷2415	2915÷2415
Numero oscillazioni	1	1	1	1
Intensità riga spettrale Al (Cts)	40000	37500	35000	41500
Velocità di deposizione W-Al ₂ O ₃ (Å/pass)	1276	1246	1223	1442
Velocità di deposizione W-Al ₂ O ₃ lato Al (Å/pass)	2173	1973	1899	3080
Velocità di deposizione W-Al ₂ O ₃ lato W (Å/pass)	1787	1855	1867	1864

Se invece si analizzano le curve di trasmittanza riportate in Figura 11, relative ai campioni depositati sui substrati di vetro posti di fronte al catodo di alluminio (campioni catalogati con le sigle W-Al₂O₃_04_Lato Al, W-Al₂O₃_05_Lato Al, W-Al₂O₃_06_Lato Al, W-Al₂O₃_07_Lato Al), si rileva che i materiali depositati presentano un assorbimento che diminuisce con la riduzione dell'intensità della riga spettrale dell'alluminio, ovvero con l'incremento della quantità di ossigeno immessa in camera di processo. In particolare, la curva di trasmittanza del campione W-Al₂O₃_06 evidenzia che il materiale depositato non è assorbente, almeno per lunghezze d'onda maggiori di 600 nm, e che è prevalentemente formato da allumina. Infatti, se fossero presenti in maniera significativa atomi di tungsteno nel film, essi risulterebbero inglobati prevalentemente sotto forma di composti del tipo WO e WO₂, composti assorbenti i cui effetti sarebbero visibili nella curva di trasmittanza. Questo risultato suggerisce, inoltre, che gli altri materiali realizzati con flussi inferiori di ossigeno sono composti principalmente da allumina, e che l'assorbimento evidenziato dalle curve di trasmittanza è causato prevalentemente dal deficit d'ossigeno nella struttura del

film di allumina. In conclusione, si può affermare che, al fine di depositare il materiale ceramico con la desiderata composizione e con le desiderate proprietà ottiche, la zona della camera in cui si deposita la componente ceramica del CERMET è sufficientemente isolata da quella in cui si deposita la componente metallica del CERMET.

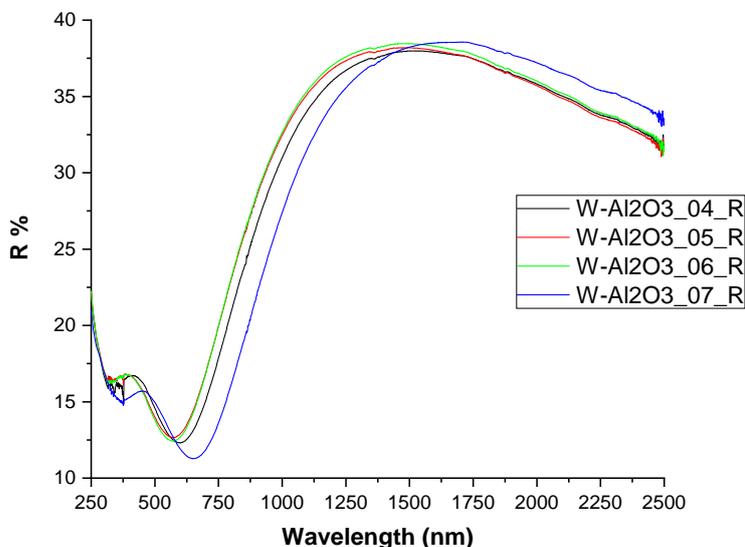


Figura 9. Confronto tra le curve di riflettanza dei campioni CERMET depositati al variare dell'intensità della riga spettrale dell'alluminio

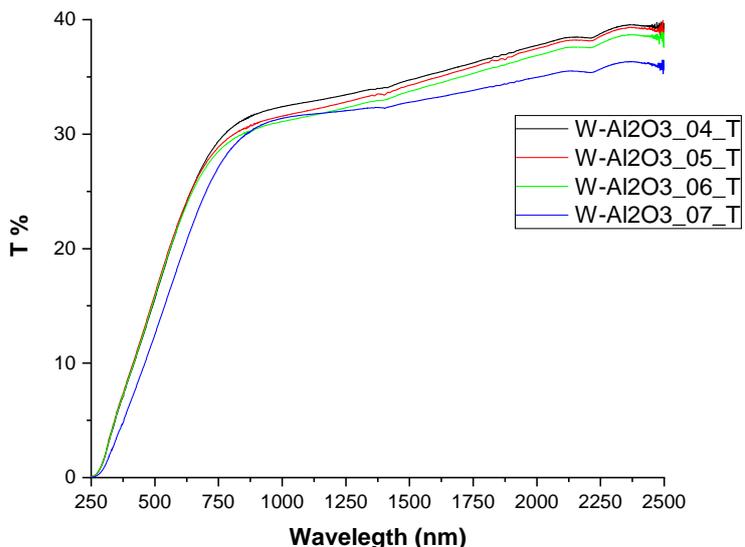


Figura 10 . Confronto tra le curve di trasmittanza dei campioni CERMET depositati al variare dell'intensità della riga spettrale dell'alluminio

Un'ultima considerazione relativamente alla deposizione della componente ceramica del CERMET riguarda la differente composizione ottenibile nel caso in cui il substrato sia soggetto al solo moto di traslazione e nel caso in cui sia soggetto al moto composto di traslazione e rotazione. È stato verificato sperimentalmente che quando si deposita allumina in regime di transizione, il film depositato sul substrato

che ruota davanti al target di alluminio risulta meno assorbente di quello depositato sul substrato che trasla soltanto davanti al target di alluminio. È molto probabile che questo dipenda dalla velocità di deposizione dell'alluminio, che risulta maggiore quando il substrato trasla rispetto al caso in cui il substrato trasla e ruota; inoltre, poiché nello sputtering reattivo in regime di transizione l'ossidazione del metallo avviene sul substrato, la sua completa ossidazione è più probabile quando si deposita meno metallo nell'unità di tempo rispetto al caso in cui se ne deposita di più. In pratica, se si deposita un'allumina a comportamento ottico stechiometrico su un substrato che ruota mentre trasla, l'allumina depositata simultaneamente sul substrato che trasla soltanto può risultare a comportamento ottico sub-stechiometrico. Questo ci consente comunque di affermare che se l'allumina depositata durante la realizzazione del CERMET sul substrato che non ruota è a comportamento ottico sub-stechiometrico, quella presente nel CERMET potrà essere a comportamento ottico sub-stechiometrico o addirittura a comportamento ottico stechiometrico.

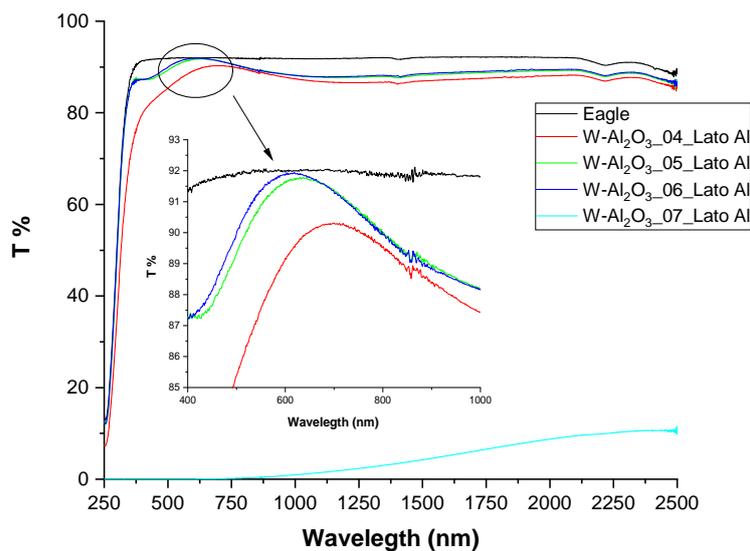


Figura 11 . Confronto tra la curva di trasmittanza del substrato di vetro e le curve di trasmittanza dei campioni prodotti posizionando i substrati sul tubo fisso rivolti verso il target di alluminio.

Anche i campioni depositati sui substrati posti di fronte al target di tungsteno, e catalogati con le sigle W-Al₂O₃_04_Lato W, W-Al₂O₃_05_Lato W, W-Al₂O₃_06_Lato W, W-Al₂O₃_07_Lato W sono stati sottoposti a caratterizzazione ottica. Le curve di trasmittanza sono riportate in Figura 12 e mostrano la completa assenza della componente trasmessa per tutti campioni realizzati. Pertanto, bisogna ricorrere alle curve di riflettanza per rilevare il comportamento metallico di questi campioni. In Figura 13 sono riportate le curve di riflettanza dei 4 campioni a confronto con la riflettanza di un film di tungsteno depositato in plasma di Argon con una potenza di 1100 W e una pressione di 4 μbar, avente uno spessore tale da rendere trascurabile la sua trasmittanza (spessore: 120 nm). Questo film di tungsteno presenta delle ottime proprietà metalliche ed è stato utilizzato come riferimento per valutare le proprietà ottiche dei 4 campioni depositati sui substrati posti di fronte al target di tungsteno. Come prevedibile, le curve di riflettanza dei 4 campioni sono tutte al di sotto della curva di riflettanza del film di tungsteno, a testimonianza del fatto che i metalli necessitano di quantità molto basse di gas inquinanti in camera di processo per dar luogo ad una crescita del film con buone proprietà metalliche, prossime a quelle del bulk. In particolare, il tungsteno è un metallo molto sensibile alla presenza dell'ossigeno in camera di processo e anche percentuali molto basse di ossigeno possono causare un cambio di fase cristallina nel metallo, da quella α ad alta riflettanza a quella β a bassa riflettanza. Ad esempio, nella fase β la struttura cristallina risultante è normalmente costituita da agglomerati del tipo W₃W e W₃O [9] e l'intensità della riflettanza è tanto più bassa quanto maggiore è la quantità di ossigeno inglobata nella struttura del metallo. Nel caso in esame, l'ossigeno viene immesso di

proposito in camera di processo per depositare la componente ceramica del CERMET; di conseguenza, la componente metallica non può che essere in fase β con proprietà metalliche non eccellenti ma comunque sufficienti a realizzare materiali CERMET con le desiderate proprietà ottiche.

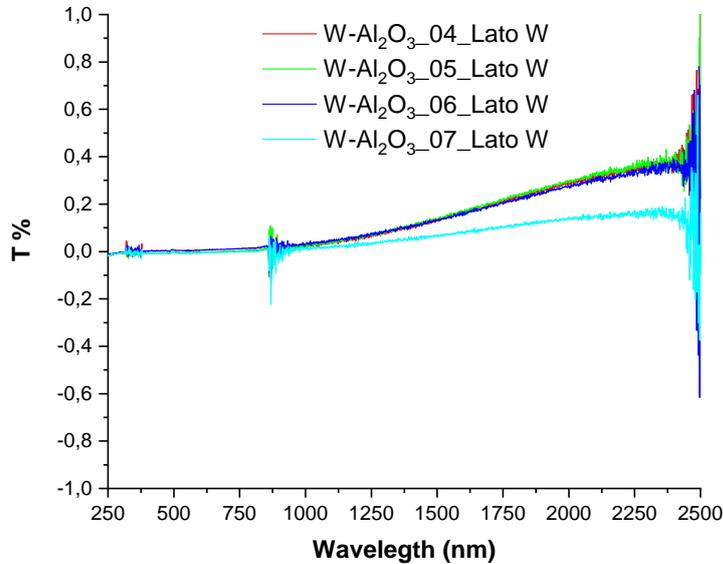


Figura 12. Confronto tra la curva di trasmittanza del substrato di vetro e le curve di trasmittanza dei campioni prodotti posizionando i substrati sul tubo fisso rivolti verso il target di tungsteno

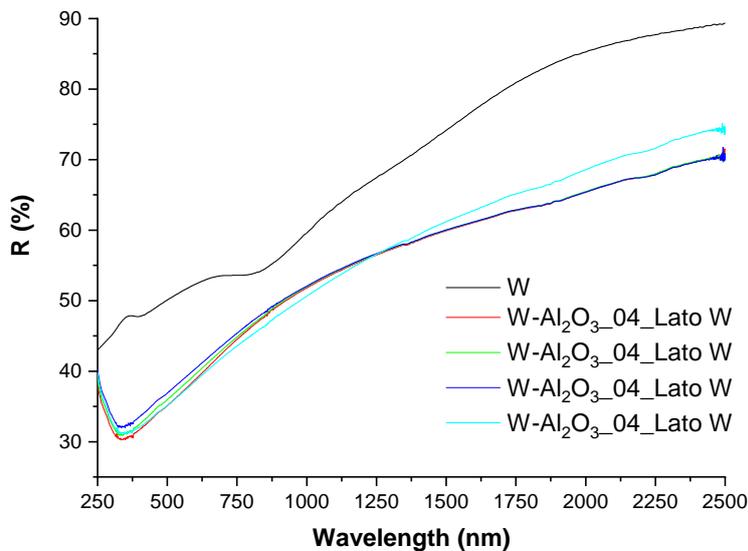


Figura 13. Confronto tra la curva di riflettanza di un campione di W e le curve di riflettanza dei campioni prodotti posizionando i substrati sul tubo fisso rivolti verso il target di tungsteno

Il campione CERMET W-Al₂O₃_05 è stato preso come riferimento per determinare i parametri ottici, quali indice di rifrazione (n) e coefficiente di estinzione (k), mediante la tecnica dell'inversione spettrofotometrica a partire dalle curve di riflettanza e trasmittanza acquisite e dalla misura dello spessore. L'andamento dei suddetti parametri in funzione della lunghezza d'onda, riportato in Figura 14, mostra

l'ottenimento di un campione il cui contenuto metallico risulta troppo basso con conseguente ridotta capacità di assorbire la luce solare. Inoltre lo spessore valutato, pari a 1245 Å, è risultato troppo alto rispetto allo spessore tipico, poche decine di nm, dei singoli strati CERMET costituenti un assorbitore solare a profilo metallico di tipo graded, cioè formato da strati CERMET il cui contenuto metallico decresce spostandosi dal riflettore infrarosso al filtro antiriflesso del rivestimento, al fine di assorbire al meglio la radiazione solare incidente.

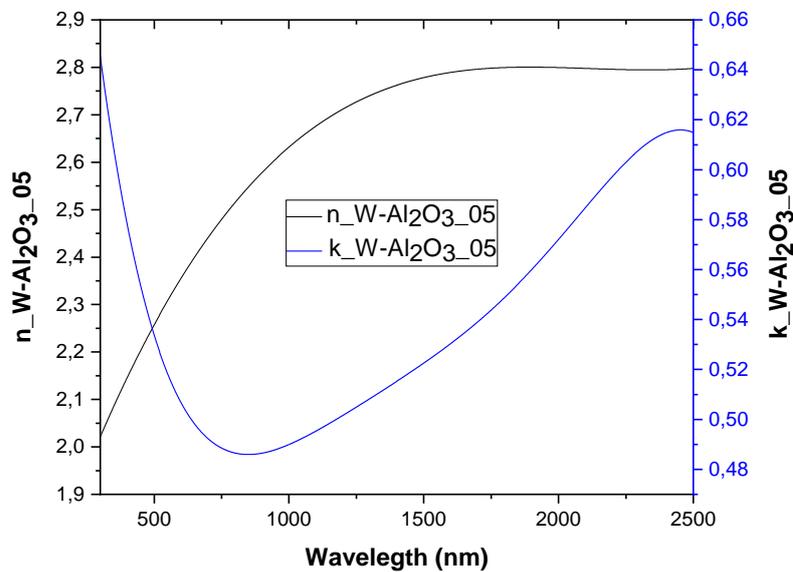


Figura 14. Parametri ottici del campione CERMET W-Al₂O₃_05

I risultati ottenuti hanno imposto una modifica delle condizioni di processo in termini di potenze applicate ai target di Al e W e velocità di scansione del carrello, al fine di ottenere un materiale CERMET a più alto contenuto metallico e di spessore idoneo. In particolare, si è passati a depositare l'allumina del CERMET nelle stesse condizioni di processo utilizzate per depositare il secondo set di campioni di allumina. In pratica, la potenza di alimentazione del target di alluminio è stata portata a 700 W, mentre la velocità di scansione del carrello del tubo porta-substrati è stata fissata pari a 250 mm/min. Infine, la potenza del target di tungsteno è stata variata opportunamente al fine di realizzare CERMET a diverso contenuto metallico. La procedura eseguita per la deposizione di questo nuovo set di campioni è stata, ancora una volta, la medesima: acquisizione della "response curve", scelta del punto di lavoro e simulazione del processo. In quest'ultima fase è emersa un'elevata instabilità dell'intensità della riga spettrale dell'ossigeno controllata dal PEM, indotta dalle nuove condizioni operative utilizzate. A conferma di ciò, è stata registrata la variazione dell'intensità della riga spettrale dell'alluminio in funzione del tempo e della posizione del carrello porta-substrati che trasla con una velocità di 250 mm/min. I valori in rosso, riportati nella Figura 15, rappresentano le posizioni del carrello in mm lungo l'asse orizzontale dell'impianto di sputtering, dove la posizione 0 corrisponde alla posizione di riposo del carrello in load-lock. Dalla Figura 15 emerge che le variazioni risultano maggiormente significative quando il carrello si trova in specifiche zone della camera di processo ed in corrispondenza di queste zone le variazioni sono talmente rapide da impedire al controllore di seguire il punto di lavoro con velocità tale da stabilizzare in tempi brevi le condizioni di processo. Come si può vedere in Figura 15, si hanno variazioni rapide e significative dell'intensità della riga spettrale dell'alluminio ogni volta che lo schermo "bandiera" si sposta dalla posizione in cui copre il target (3150 mm, 2180 mm) a quella in cui lascia completamente libero il target (2915 mm, 2415 mm), indipendentemente dalla direzione in cui avviene lo spostamento, ed esiste una zona tra le posizioni 2415 mm e 2915 mm del carrello in cui l'intensità della riga spettrale dell'alluminio, sebbene sia variabile, può essere controllata

agendo in maniera opportuna sui parametri di controllo PID. Pertanto, agendo in maniera opportuna sui parametri di controllo PID, sono stati simulati i processi di deposizione relativi alle differenti potenze di alimentazione del target di W ed è stata registrata una buona stabilità dell'intensità della riga spettrale dell'alluminio in corrispondenza dei diversi punti di lavoro selezionati.

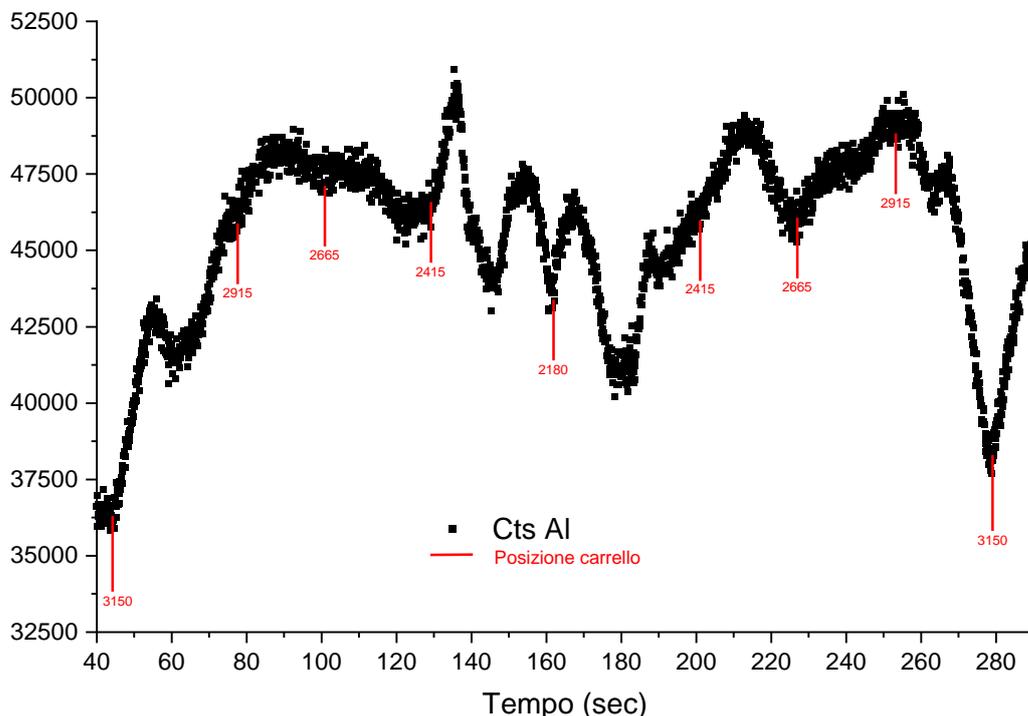


Figura 15. Variazione dell'intensità della riga spettrale dell'alluminio nel plasma in funzione del tempo e della posizione del carrello che si sposta con una velocità di 250 mm/min

In Tabella 10 sono riportati i parametri selezionati per l'acquisizione di quattro differenti curve di isteresi relative a quattro differenti potenze di alimentazione del target di W e con fissata potenza di alimentazione del target di Al. In Figura 16 sono mostrate le curve registrate tramite PEM.

Tabella 10. Parametri di processo con cui sono state ottenute le curve d'isteresi per la deposizione dei CERMET

Parametri di processo	Curva isteresi A	Curva isteresi B	Curva isteresi C	Curva isteresi D
Flusso Ar (sccm)	400	400	400	400
Flusso O ₂ aggiuntivo (sccm)	10	10	8	5
Flusso O ₂ PEM (sccm)	0÷10	0÷10	0÷10	0÷10
Pressione di processo (µbar)	~10	~10	~10	~10
Alimentazione Al (W)	700	700	700	700
Alimentazione W (W)	2200	1500	800	300
Velocità di scansione (mm/min)	250	250	250	250
Velocità di rotazione (rpm)	60	60	60	60

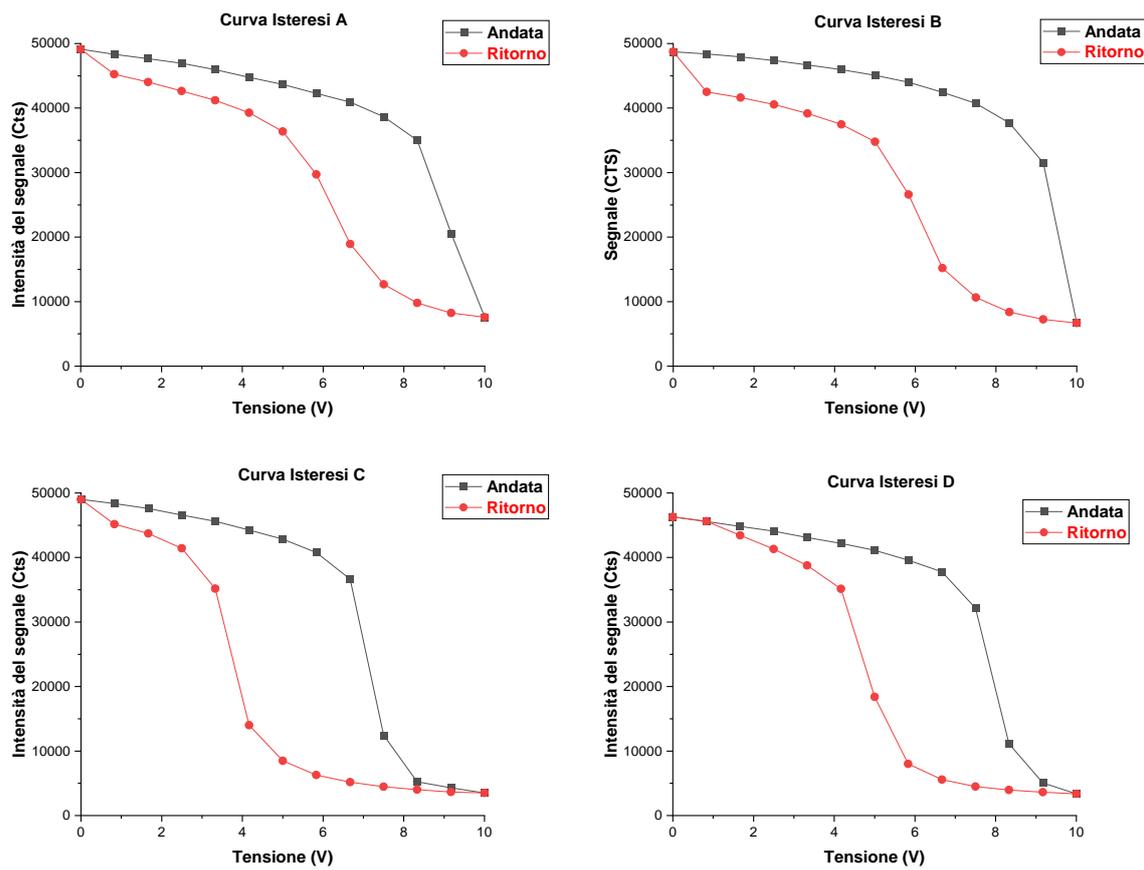


Figura 16. Ciclo d'isteresi dei target di alluminio alimentato a 700W con target di tungsteno alimentato a 2200 W (Curva Isteresi A), a 1500 W (Curva Isteresi B), a 800 W (Curva Isteresi C) e 300 W (Curva Isteresi D)

I quattro campioni CERMET realizzati a valle della procedura ottimizzata, sono stati catalogati con le sigle W-Al₂O₃_13, W-Al₂O₃_14, W-Al₂O₃_15, W-Al₂O₃_16 e sono relativi alle potenze di alimentazione del target di W pari a 2200 W, 1500 W, 800 W e 300 W, rispettivamente. In Tabella 11 sono riportati i parametri di processo adottati per le deposizioni in questione, assieme alla valutazione degli spessori.

Tabella 11. Parametri di processo e valutazione dello spessore relativi a campioni CERMET ottenuti variando la potenza di alimentazione del target di W e mantenendo fissa quella applicata al target di Al

Parametri Processo	W-Al ₂ O ₃ _13	W-Al ₂ O ₃ _14	W-Al ₂ O ₃ _15	W-Al ₂ O ₃ _16
Flusso Ar (sccm)	400	400	400	400
Flusso O ₂ (sccm)	10+O ₂ PEM	10+O ₂ PEM	8+O ₂ PEM	5+O ₂ PEM
Pressione di Processo (μbar)	~10	~10	~10	~10
Alimentazione Al (W)	700	700	700	700
Alimentazione W (W)	2200	1500	800	300
Velocità di scansione (mm/min)	250	250	250	250
Velocità di rotazione (rpm)	60	60	60	60
Intervallo di scansione (mm)	2915÷2415	2915÷2415	2915÷2415	2915÷2415
Numero oscillazioni	1	1	1	2
Intensità riga spettrale Al (Cts)	30000	35000	35000	35000
Spessore (Å)	508	421	299	395

Le misure ottiche di trasmittanza e riflettanza eseguite su questi campioni sono riportate nelle Figure 17 e 18, rispettivamente.

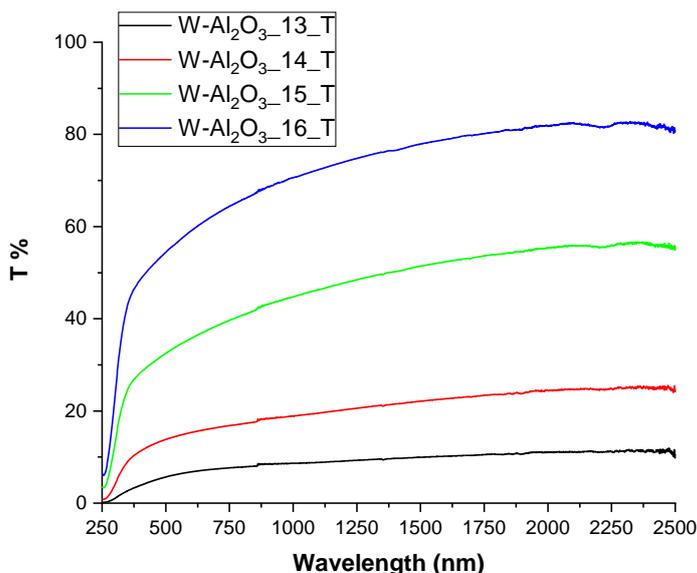


Figura 17. Confronto tra le curve di trasmittanza dei campioni CERMET depositati a differenti potenze di alimentazione del target di W e mantenendo fissa la potenza applicata al target di Al

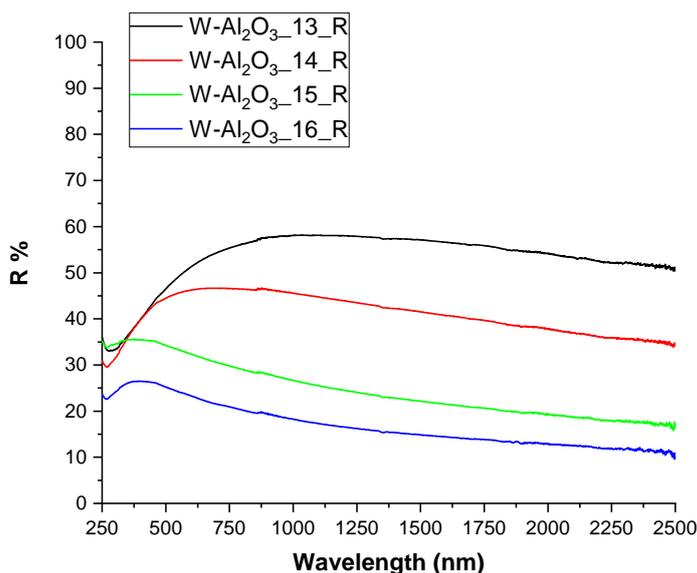


Figura 18. Confronto tra le curve di riflettanza dei campioni CERMET depositati a differenti potenze di alimentazione del target di W e mantenendo fissa la potenza applicata al target di Al

A partire da queste misure, noti gli spessori, sono stati valutati i parametri ottici n e k mediante la tecnica dell’inversione spettrofotometrica, i cui andamenti, in funzione della lunghezza d’onda, sono riportati nelle Figure 19a e 19b, rispettivamente.

I risultati ottenuti hanno mostrato l’effettiva possibilità di realizzare campioni CERMET con coefficiente di estinzione fortemente variabile in funzione della potenza di deposizione della componente metallica del CERMET. Questa proprietà dei CERMET, unita all’ottenimento di strati assorbitori di spessore idoneo, risulta molto utile in quanto consente di realizzare un assorbitore solare a profilo metallico di tipo graded, cioè

formato da strati CERMET il cui contenuto metallico decresce spostandosi dal riflettore infrarosso al filtro antiriflesso del rivestimento, al fine di assorbire al meglio la radiazione solare incidente.

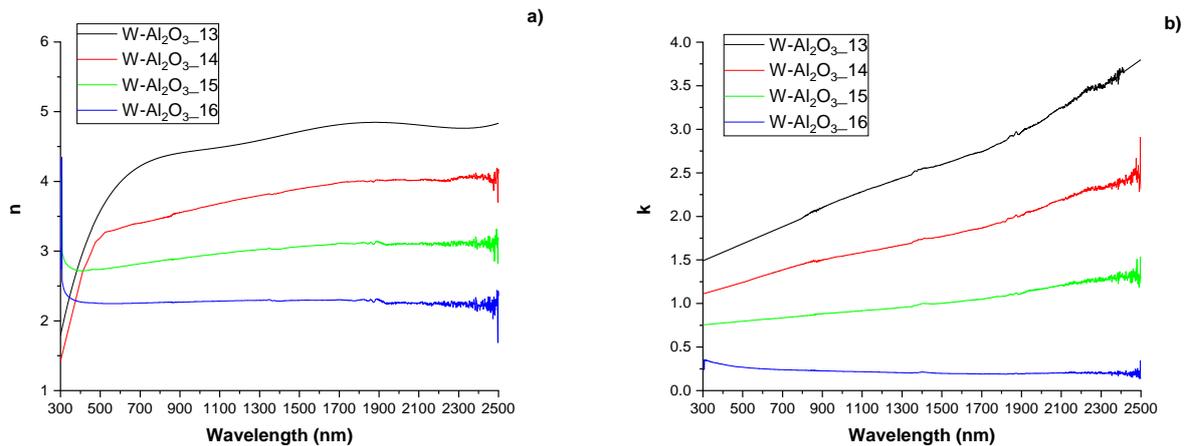


Figura 19. Parametri ottici dei CERMET realizzati: a) indice di rifrazione, b) coefficiente di estinzione

2.5 Individuazione dei legami W-O mediante spettroscopia RAMAN all'interno dei CERMET realizzati

In questo paragrafo viene descritta l'attività sperimentale finalizzata all'individuazione dei legami metallo-ossigeno, nella fattispecie W-O, eventualmente presenti all'interno dei CERMET W-Al₂O₃ realizzati secondo le modalità descritte nelle sezioni precedenti.

Come ampiamente discusso nella prima parte del lavoro, durante la deposizione di questi materiali è emerso che i plasmii lato target di Al e lato target di W si influenzano a vicenda modificando le proprietà ottiche della componente ceramica e della componente metallica che partecipano alla formazione del CERMET. L'efficacia dell'isolamento tra le due regioni di plasma è stata analizzata andando a caratterizzare i film depositati su substrati piani rettangolari di vetro Eagle XG alloggiati su un collarino montato sul tubo non rotante e rivolti rispettivamente verso il plasma di alluminio e verso il plasma di tungsteno. I risultati hanno mostrato che l'eventuale presenza di atomi di W nel plasma dell'alluminio è talmente bassa da non influenzare le proprietà ottiche dell'allumina che partecipa alla formazione della componente ceramica del CERMET. Ben diversa è, invece, la situazione che riguarda la componente metallica che partecipa alla formazione del CERMET; in questo caso, l'ossigeno presente in camera di processo è la principale causa di degrado delle proprietà metalliche del tungsteno. Poiché l'ossigeno è immesso di proposito in camera di processo al fine di realizzare la componente ceramica del CERMET, bisogna comunque accettare un degrado delle proprietà ottiche della componente metallica che partecipa alla formazione del CERMET. Nonostante la componente metallica non abbia ottime proprietà metalliche, queste sono comunque sufficientemente buone da poter realizzare materiali CERMET con le desiderate proprietà ottiche.

Stante la precedente premessa, allo scopo di individuare la tipologia dei legami W-O eventualmente presenti all'interno dei CERMET W-Al₂O₃ realizzati secondo le modalità descritte nel paragrafo 2.4, sono state eseguite delle caratterizzazioni strutturali di tipo RAMAN su questi materiali. Occorre mettere in evidenza che l'ossidazione della componente metallica di un CERMET può avvenire principalmente nelle seguenti due fasi: quando si deposita la componente metallica del CERMET e nel plasma è presente del gas reattivo residuo proveniente dalla zona della camera di processo in cui è promossa la crescita della componente ceramica del CERMET, oppure quando la componente metallica del CERMET, a causa della rotazione del tubo porta-substrato, si trova esposta al plasma del gas reattivo che promuove la crescita della componente ceramica del CERMET.

In entrambi i casi, il gas reattivo è incorporato nel CERMET principalmente a causa della reazione che avviene a livello di substrato tra metallo e gas reattivo. Bisogna comunque fare una distinzione tra i due tipi di reazioni: nel primo caso i legami W-O sono isolati all'interno dei cluster di tungsteno ed è praticamente inesistente la probabilità che si formino composti a base di tungsteno e ossigeno che, in particolari condizioni di vuoto e temperatura, possano dar luogo ad ossidi volatili. Diversa è la situazione che si verifica quando i cluster di tungsteno sono esposti al plasma del gas reattivo. In questo caso, si può avere l'ossidazione dei cluster di tungsteno e comunque, essendo contemporaneamente presenti sul substrato cluster di tungsteno e cluster di alluminio, la percentuale ossidata dei due metalli dipenderà dalle dimensioni dei due cluster e dalla capacità ossidoriduttiva dei due metalli.

Riguardo al primo punto, bisogna osservare che i cluster di tungsteno, le cui dimensioni dipendono dalla potenza applicata al target di tungsteno e dalla velocità di rotazione del tubo porta-substrati, sono prima depositati e quindi sottoposti a un processo ossidativo. Pertanto, è molto probabile che la formazione dell'ossido si limiti ai bordi dei cluster di tungsteno e che l'ossidazione degli strati più interni del metallo venga bloccata dalla funzione passivante dell'ossido che si è formato sul bordo dei cluster. Diversa è la situazione dell'alluminio i cui cluster sono depositati ed ossidati simultaneamente: in questo caso le condizioni di processo sono state scelte in modo che numero e dimensione dei cluster di alluminio non ossidati all'interno del CERMET siano trascurabili (ceramica a comportamento ottico leggermente sub-stechiometrico) o praticamente nulli (ceramica a comportamento ottico stechiometrico). Infine, per quanto riguarda la capacità ossidoriduttiva dei metalli coinvolti nel processo di deposizione del CERMET, risulta evidente che avendo l'alluminio un potenziale di riduzione meno positivo rispetto a quello del tungsteno, la formazione dell'ossido di alluminio è favorita rispetto alla formazione dell'ossido di tungsteno.

Dopo aver individuato tutti i principali meccanismi che possono dar luogo alla formazione degli ossidi di tungsteno all'interno del CERMET, si è passati alla caratterizzazione strutturale dei campioni CERMET mediante la tecnica RAMAN, al fine di individuare e quantificare la diversa tipologia di legami W-O presenti nel CERMET. Il CERMET analizzato per tale scopo è quello catalogato con la sigla W-Al₂O₃_16, ovvero quello ottenuto alla più bassa potenza di alimentazione del target di tungsteno (300 W). Si è scelto di caratterizzare il campione W-Al₂O₃_16 perché questo, rispetto ai campioni depositati a potenze più alte di tungsteno, è quello che presenta la percentuale più alta dei legami W-O rispetto alla totalità dei legami formati dal tungsteno, per cui i legami W-O, laddove presenti, risultano più facilmente individuabili.

Prima di eseguire la caratterizzazione strutturale, è stato necessario depositare altri campioni CERMET utilizzando le stesse potenze di alimentazione applicate ai target di W e Al utilizzate per il deposito del campione W-Al₂O₃_16, ma con quantità volutamente superiori di ossigeno. In un primo caso, l'ossigeno in eccesso è stato immesso solo dal lato del target di alluminio ed in quantità tale da portare ad una completa saturazione del target stesso (campione catalogato con la sigla W-Al₂O₃_19); nel secondo caso, è stato immesso ulteriore ossigeno anche dal lato del target di tungsteno in quantità tale da ottenere anche una parziale saturazione dello stesso (campione catalogato con la sigla W-Al₂O₃_20). Lo scopo è stato realizzare CERMET in cui fosse alta la probabilità di avere legami W-O e, quindi, utilizzare i campioni in esame come termine di paragone per escludere o meno la presenza dei legami sotto analisi nel campione W-Al₂O₃_16.

Infine, sono stati realizzati e caratterizzati campioni di solo ossido di tungsteno, a differente stechiometria, alimentando il target di W sempre alla potenza di 300 W ed immettendo gas reattivo, dal lato del target di tungsteno, in quantità tali da rendere il target stesso parzialmente o totalmente saturato.

Il flusso di ossigeno immesso in camera di processo utile per l'ottenimento di WO a differente stechiometria è stato individuato monitorando la variazione del potenziale al target di W in funzione del flusso di ossigeno immesso in camera, acquisendo manualmente la curva di isteresi del target di W (Figura 20). I campioni realizzati sono stati utilizzati come riferimento assoluto per l'individuazione dei legami W-O e sono stati catalogati con le sigle WO_04 (campione ottenuto con 12 sccm di ossigeno) e WO_05 (campione ottenuto con 40 sccm di ossigeno).

Dall'analisi della curva acquisita è emerso che il contenuto di ossigeno all'interno del film è funzione della quantità di gas reattivo immesso in camera di processo. L'aumento graduale del flusso di gas reattivo porta ad un aumento graduale della tensione relativa al target di W, fino al raggiungimento della condizione di saturazione registrata per un valore di flusso di gas pari a 40 sccm, situazione che corrisponde alla

formazione di ossido di tungsteno formato prevalentemente dal composto stechiometrico WO_3 . Pertanto, variando opportunamente la quantità di ossigeno, è possibile ottenere composti W-O a composizione chimica differente, spaziando dall'ottenimento di W puro (0 sccm di ossigeno) alla produzione di ossido di W prevalentemente costituito da ossido stechiometrico WO_3 , e passando attraverso ossidi di W con composizione intermedia del tipo WO_2 [10].

Tutti i campioni da sottoporre a misure strutturali RAMAN sono stati depositati su substrati piani di silicio cristallino (c-Si), preferibili per analisi di questo tipo, secondo le condizioni riportate in Tabella 12.

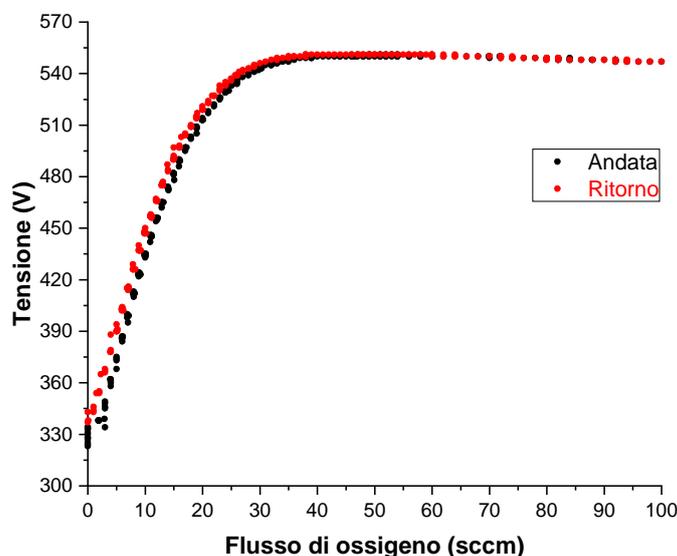


Figura 20. Curva di isteresi del target di W acquisita manualmente al variare del flusso di ossigeno

Tabella 12. Parametri di processo dei campioni CERMET e WO depositati su c-Si ed ottenuti variando il flusso di ossigeno immesso in camera di processo

Parametri Processo	W-Al ₂ O ₃ _19	W-Al ₂ O ₃ _20	W-Al ₂ O ₃ _21	WO_04	WO_05
Flusso Ar (sccm)	400	400	400	400	400
Flusso O ₂ (sccm)	19 Lato Al	19 Lato Al + 35 Lato W	5 + O ₂ PEM	12 O ₂ Lato W	40 O ₂ Lato W
Pressione di Processo (μbar)	~10	~10	~10	~10	~10
Alimentazione Al (W)	700	700	700	700	700
Alimentazione W (W)	300	300	300	300	300
Velocità di scansione (mm/min)	250	250	250	250	250
Velocità di rotazione (rpm)	60	60	60	60	60

Anche il CERMET W-Al₂O₃_16 è stato depositato su c-Si seguendo le condizioni precedentemente ottimizzate, ed è stato catalogato con la sigla W-Al₂O₃_21. Le curve relative alle caratterizzazioni RAMAN eseguite sui campioni as-grown depositati su substrato di c-Si sono riportate in Figura 21.

I picchi osservati nelle posizioni di "RAMAN shift" pari a 303 cm⁻¹ e 622 cm⁻¹ sono stati attribuiti al substrato e, in particolare, ai legami Si-O comunque in esso presenti [11]. La Figura 21 mostra che i campioni WO_05, W-Al₂O₃_19 e W-Al₂O₃_20 hanno due bande larghe tra 200 ÷ 400 cm⁻¹ e 700 ÷ 850 cm⁻¹; in particolare, la banda 700 ÷ 850 cm⁻¹ presenta un picco centrato intorno al valore di RAMAN shift pari a 825 cm⁻¹. Queste due larghe bande sono il risultato della combinazione dei deboli picchi dovuti ai vari modi vibrazionali associati al legame W-O distribuiti all'interno di una struttura amorfa del CERMET [12]. Dalla Figura 21 risulta anche che lo spettro RAMAN del CERMET W-Al₂O₃_21 (che, per chiarezza, si ricorda essere il campione analogo al W-Al₂O₃_16 sotto investigazione) è, nella quasi totalità, sovrapponibile a quello del

substrato di c-Si. In pratica, non sono visibili particolari modi vibrazionali associati al legame W-O all'interno della struttura amorfa del CERMET. Infine, lo spettro RAMAN del campione WO_05 mostra una banda larga tra $200 \div 300 \text{ cm}^{-1}$ e un andamento crescente dello spettro RAMAN da 600 a 900 cm^{-1} senza nessun picco caratteristico.

Al fine di rendere più visibili gli eventuali picchi attribuibili ai legami W-O, i campioni sono stati sottoposti ad un processo di annealing in vuoto a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ per sei ore, utile a promuovere il processo di cristallizzazione dell'ossido di tungsteno presente e, quindi, a ottenere picchi più ristretti e definiti rispetto alle bande precedentemente osservate nelle strutture amorse. I campioni sono stati sottoposti, dopo annealing, ad una seconda analisi strutturale i cui risultati sono riportati in Figura 22.

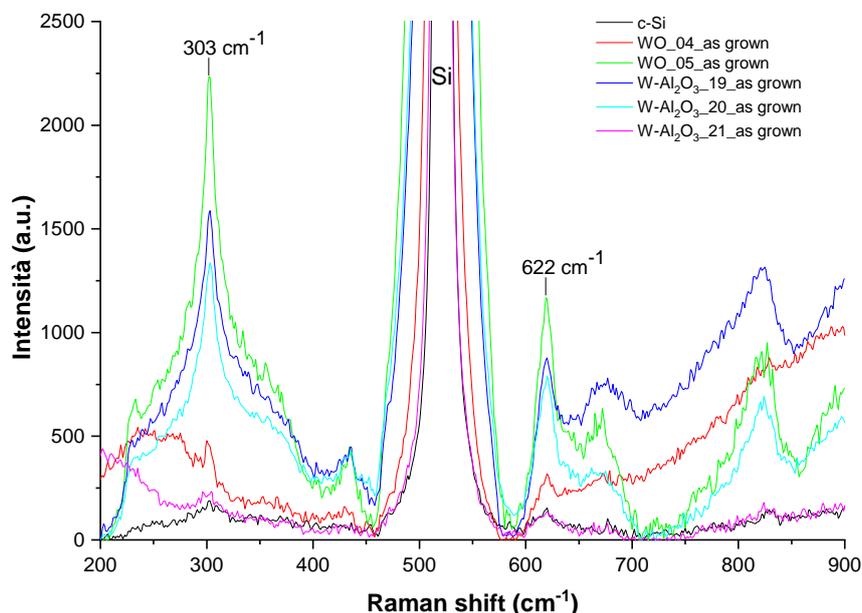


Figura 21. Confronto tra gli spettri RAMAN ottenuti su campioni CERMET e WO depositati su c-Si utilizzando quantità differenti di gas reattivo in camera di processo

Negli spettri RAMAN di Figura 22, oltre all'individuazione dei picchi relativi ai legami Si-O comunque presenti nel substrato, è stato possibile osservare, per il campione WO_04, la comparsa di picchi ben definiti in specifiche posizioni di RAMAN shift (284 cm^{-1} , 333 cm^{-1} , 348 cm^{-1} , 423 cm^{-1} , 482 cm^{-1} , 599 cm^{-1} , 617 cm^{-1} , 782 cm^{-1}), caratteristici del composto biossido di tungsteno (WO_2) avente struttura cristallina tipica del rutilio [13, 14]. Il processo di annealing ha tuttavia promosso la cristallizzazione del solo campione WO_04 mentre, nei campioni WO_05, W- Al_2O_3 _19 e W- Al_2O_3 _20, è stata osservata ancora la presenza delle sole bande larghe ma di intensità superiore rispetto a quelle ottenute per campioni as-grown. Inoltre, per tutti i campioni CERMET è stato osservato uno shift del picco presente nella banda larga tra $700 \div 850 \text{ cm}^{-1}$ ad un nuovo valore di RAMAN shift pari a 810 cm^{-1} , valore corrispondente alla vibrazione LO del legame W-O-W presente nella struttura monoclinica della fase $\gamma\text{-WO}_3$ [15]. Il fenomeno in questione è riconducibile, quindi, ad un ricollocamento di gruppi di atomi favorito dalla temperatura di annealing e tale da rendere i legami W-O mediamente più vicini a quelli che si andrebbero a formare in una struttura cristallina $\gamma\text{-WO}_3$. Non è da escludere che il fenomeno in questione sia anche favorito da una quantità di ossigeno addizionale fornita ai campioni durante la fase di annealing, capace di creare nuovi legami W-O. Un'analisi più approfondita dei possibili meccanismi chimico-fisici in grado di fornire ossigeno addizionale al CERMET viene affrontata nel successivo paragrafo 2.6.

Anche lo spettro RAMAN del campione W- Al_2O_3 _21 si modifica discostandosi da quello relativo al solo substrato c-Si; anche questo spettro presenta un picco intorno a 810 cm^{-1} , a testimonianza del fatto che anche nel campione W- Al_2O_3 _21 sono presenti legami W-O. Tuttavia, essendo l'intensità di questo picco molto bassa, la quantità dei legami W-O presenti nel CERMET W- Al_2O_3 _21 è talmente esigua da non essere

dannosa per la stabilità strutturale del CERMET nelle condizioni di esercizio di alto vuoto ed alta temperatura.

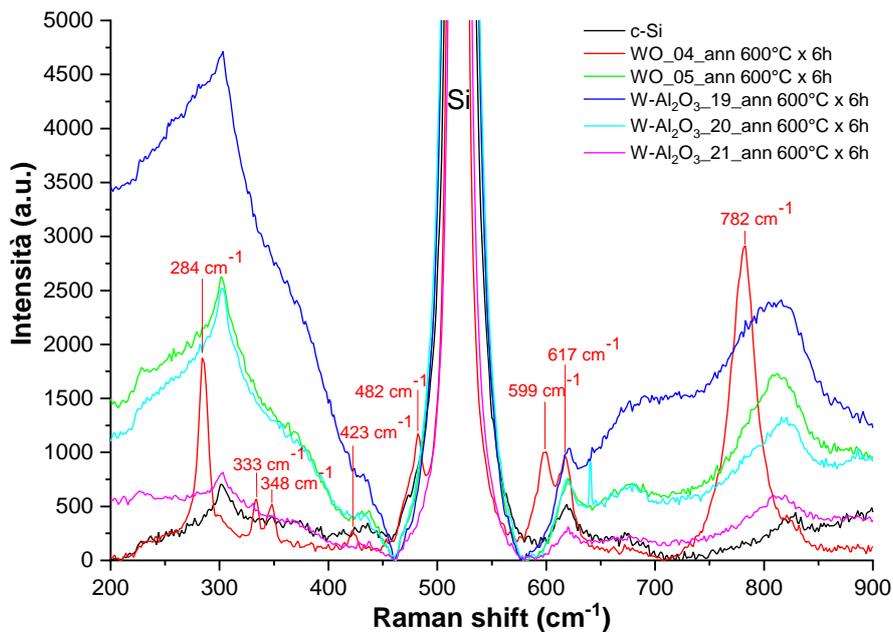


Figura 22. Confronto tra gli spettri RAMAN ottenuti su campioni CERMET e WO depositati su c-Si utilizzando quantità differenti di gas reattivo in camera di processo e sottoposti ad un processo di annealing termico in vuoto a 600 °C per 6 ore

Infine, la mancata cristallizzazione del campione WO_05 è invece stata attribuita ad un deficit di ossigeno all'interno della struttura tale da non rendere possibile la cristallizzazione del WO nella struttura monoclina WO₃. Quanto detto è stato verificato sottoponendo il campione ad un processo di annealing in aria alla temperatura di 500°C per 48 ore: l'analisi RAMAN (Figura 23), eseguita dopo il processo di annealing in aria, ha confermato l'ottenimento di un campione in cui sono presenti i picchi caratteristici del WO₃ (268 cm⁻¹, 714 cm⁻¹, 810 cm⁻¹) [11, 12, 13, 14, 16].

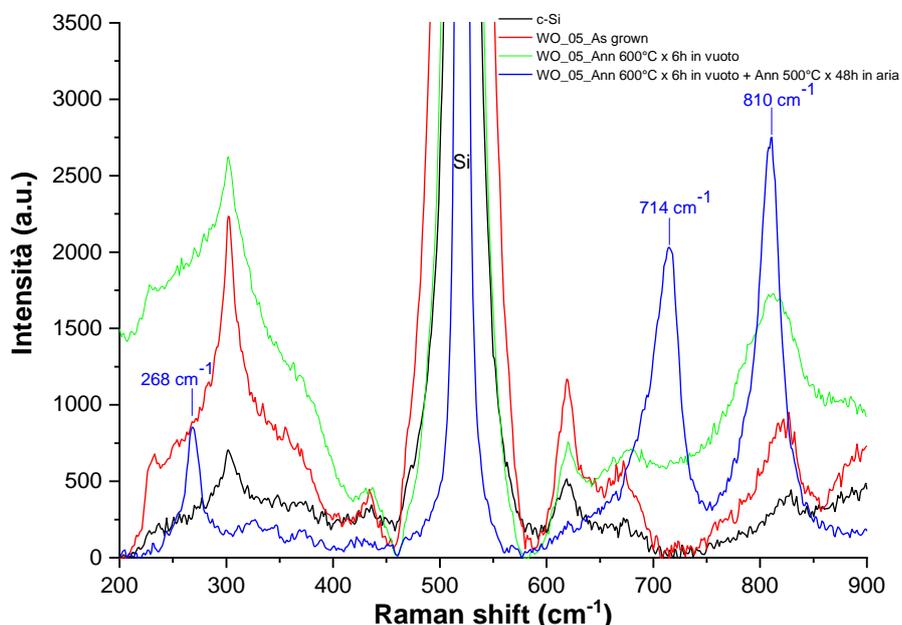


Figura 23. Confronto tra gli spettri RAMAN ottenuti sul campione WO_05 as-grown e sottoposto a processi di annealing termico in vuoto a 600 °C per 6 ore e in aria a 500 °C per 48 ore

2.6 Valutazione della stabilità ottica e strutturale dei materiali sottoposti a cicli di annealing termico

In questo paragrafo viene descritta l'attività sperimentale condotta per valutare la stabilità ottica e strutturale ad alta temperatura in vuoto dei materiali realizzati secondo le procedure descritte nei precedenti paragrafi. Questo studio è stato condotto sottoponendo i campioni ad una serie di trattamenti termici mediante l'impiego di un forno programmabile operante in vuoto ad una pressione inferiore a 1.0×10^{-5} mbar e alla temperatura di 600 °C. I test sono stati condotti per un totale di 132 giorni, sottoponendo i campioni a sei cicli di annealing della seguente durata: primo trattamento di 2 giorni, secondo di 7 giorni, terzo di 10 giorni, quarto di 18 giorni, quinto di 37 giorni e sesto di 58 giorni. Tutti i campioni sottoposti ai test in temperatura sono stati depositati su substrati di vetro Corning Eagle XG. Le caratterizzazioni ottiche sono state effettuate sia sui materiali as-grown che sugli stessi al termine di ogni ciclo di annealing e hanno previsto la valutazione della riflettanza e trasmittanza dei campioni nell'intervallo spettrale 250-2500nm, utilizzando lo spettrofotometro UV-Vis-NIR Perkin Elmer mod. Lambda 950 equipaggiato con sfera integratrice da 150 mm. Lo scopo ultimo di quest'attività è la valutazione della stabilità ottica ad alta temperatura in vuoto dei materiali realizzati con processi di sputtering reattivo in zona di transizione.

Il primo campione sottoposto ai trattamenti termici in vuoto è quello catalogato con la sigla $Al_2O_3_{38}$, ovvero, il campione di allumina prodotto mediante sputtering reattivo in zona di transizione con i parametri di deposizione riportati in Tabella 5. Le Figure 24 e 25 riportano, rispettivamente, il confronto tra le curve di trasmittanza e di riflettanza ottenute sul campione $Al_2O_3_{38}$ al termine di ogni ciclo di annealing nonché le curve acquisite sugli stessi campioni as-grown. Dalla Figura 24 risulta evidente che le variazioni più significative della trasmittanza sono avvenute dopo il primo e il secondo trattamento termico mentre le successive variazioni sono state, invece, di minore entità. Nei primi due cicli termici è stata registrata una riduzione della trasmittanza a causa di un aumento dell'assorbimento del film di allumina dovuto, con molta probabilità, a una perdita di ossigeno. I legami idrossili del tipo Al-OH che si formano all'interno dell'allumina as-grown, a causa della presenza di acqua in camera di processo, si riducono in molecole d'acqua adsorbite durante i primi due trattamenti termici [2]. Queste molecole, in seguito, lasciano il film mediante processi diffusivi causando una perdita netta di ossigeno da parte del film d'allumina con conseguente aumento del suo assorbimento.

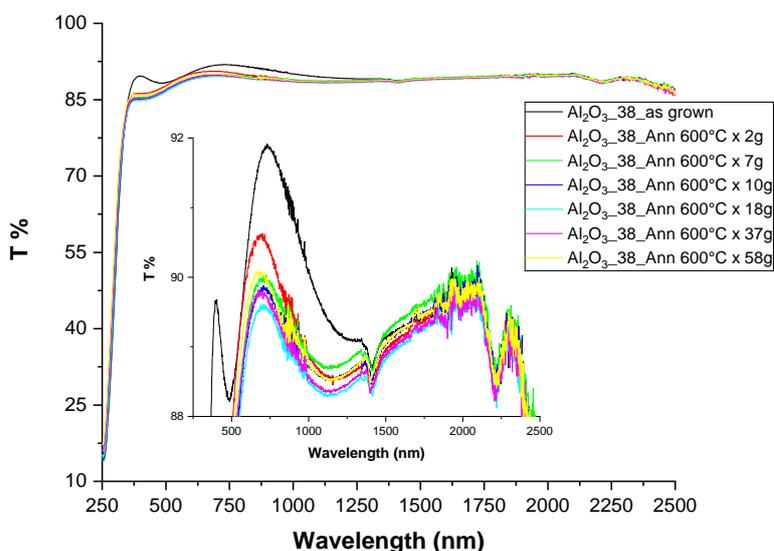


Figura 24. Confronto tra le curve di trasmittanza del campione $Al_2O_3_{38}$ as grown e sottoposto a differenti cicli di annealing termico in vuoto alla temperatura di 600°C

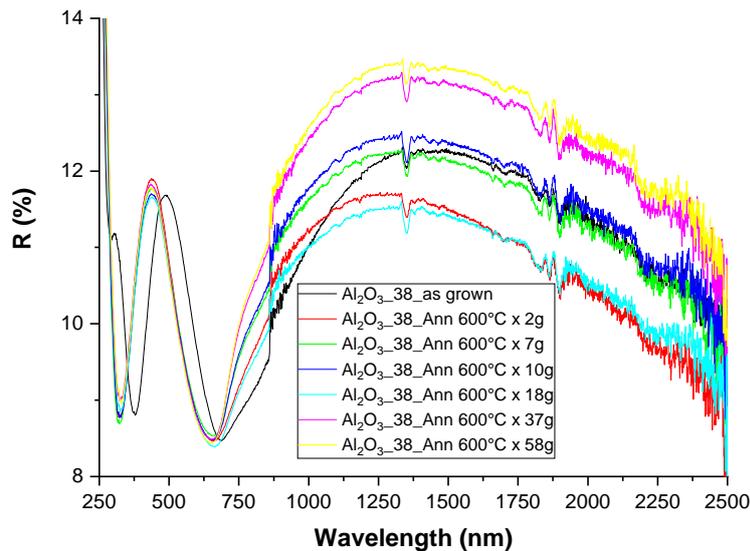


Figura 25. Confronto tra le curve di riflettanza del campione $\text{Al}_2\text{O}_3_{38}$ as-grown e sottoposto a differenti cicli di annealing termico in vuoto alla temperatura di 600°C

Dal terzo trattamento termico in poi, sono state registrate variazioni della trasmittanza molto piccole e non è stato più osservato un trend nella variazione della trasmittanza che, al contrario, aumenta e diminuisce in modo aleatorio senza mostrare alcuna correlazione con la durata del trattamento termico.

In Figura 25 è riportato l'andamento della riflettanza del campione $\text{Al}_2\text{O}_3_{38}$ al termine di ogni ciclo di annealing: in questo caso le variazioni della riflettanza sono risultate aleatorie già a partire dal primo annealing e non hanno mostrato alcuna correlazione con la durata del trattamento termico. Inoltre, mettendo a confronto le Figure 24 e 25 risulta evidente che riflettanza e trasmittanza variano in maniera del tutto indipendente. Il meccanismo fisico che potrebbe spiegare quest'andamento delle curve di riflettanza e trasmittanza è l'adsorbimento dell'acqua da parte del film di allumina. L'adsorbimento dell'acqua è un fenomeno diffusivo, per cui, il contenuto dell'acqua adsorbita nel film decresce spostandosi dall'interfaccia all'interno del film. Inoltre, la quantità di acqua adsorbita dipende dal grado di umidità presente nell'atmosfera e dal tempo che il campione rimane esposto in aria. Alla luce di queste considerazioni è molto probabile che queste due grandezze non si mantengano costanti ad ogni trattamento termico, per cui le misure di trasmittanza e riflettanza sono state effettuate con l'interfaccia film-aria in condizioni molto diverse. Poiché le condizioni di misura possono variare in maniera imprevedibile da trattamento termico a trattamento termico, condizioni non note all'operatore all'atto dell'esecuzione delle caratterizzazioni ottiche, le variazioni delle misure ottiche a seguito dell'adsorbimento dell'acqua possono essere considerate a tutti gli effetti aleatorie. Inoltre, è noto che la riflettanza è una misura che dipende in maniera rilevante sia dalle proprietà d'interfaccia del materiale, sia dalle sue proprietà bulk; pertanto, nel caso in esame risulta evidente che le variazioni della riflettanza dipendono più dalle modifiche che avvengono all'interfaccia film-aria, a causa dell'adsorbimento dell'acqua, piuttosto che dalle perdite d'ossigeno all'interno del film. Viceversa, poiché la trasmittanza è più una misura delle proprietà bulk di un materiale, essa decresce finché vi è una significativa perdita di ossigeno al suo interno, ma non appena questo fenomeno si esaurisce, anche la trasmittanza risente prevalentemente delle condizioni all'interfaccia film-aria. In conclusione, dal terzo annealing in poi, le uniche variazioni osservate della trasmittanza e della riflettanza dipendono dall'adsorbimento dell'acqua da parte del film di allumina e non da una reale modifica delle sue proprietà ottiche e strutturali: l'allumina può essere quindi considerata stabile in vuoto alla temperatura di 600°C .

Il passo successivo è stato quello di sottoporre i campioni CERMET ai trattamenti termici in vuoto. I campioni interessati da questi test sono quelli catalogati con le sigle W- $\text{Al}_2\text{O}_3_{013}$, W- $\text{Al}_2\text{O}_3_{014}$, W- $\text{Al}_2\text{O}_3_{015}$ e W- $\text{Al}_2\text{O}_3_{016}$, ovvero quelli prodotti mediante sputtering reattivo in zona di transizione ed

aventi un contenuto decrescente di componente metallica, come osservabile dalla Tabella 11 relativa ai parametri di deposizione. Le curve di trasmittanza e di riflettanza sono state acquisite per ogni campione al termine di ogni ciclo di trattamento termico, ponendole a confronto anche con le curve di trasmittanza e riflettanza dei corrispondenti campioni as-grown.

La Figura 26 e la Figura 27 mostrano, rispettivamente, le curve di trasmittanza e le curve di riflettanza dei CERMET esaminati. L'analisi dei risultati ha evidenziato che tutti i CERMET sottoposti ai vari cicli di trattamento termico, ad eccezione del campione catalogato con la sigla W-Al₂O₃_016, presentano un graduale aumento della trasmittanza e, corrispondentemente, una graduale riduzione della riflettanza al termine di ogni ciclo. Questo indica chiaramente che nei campioni CERMET avviene una progressiva ossidazione della componente metallica. In particolare, dalle curve acquisite, è emersa una variazione molto più significativa della trasmittanza e della riflettanza dopo i primi due annealing, mentre sono state registrate variazioni molto più contenute, sempre secondo lo stesso trend, dal terzo ciclo termico in poi.

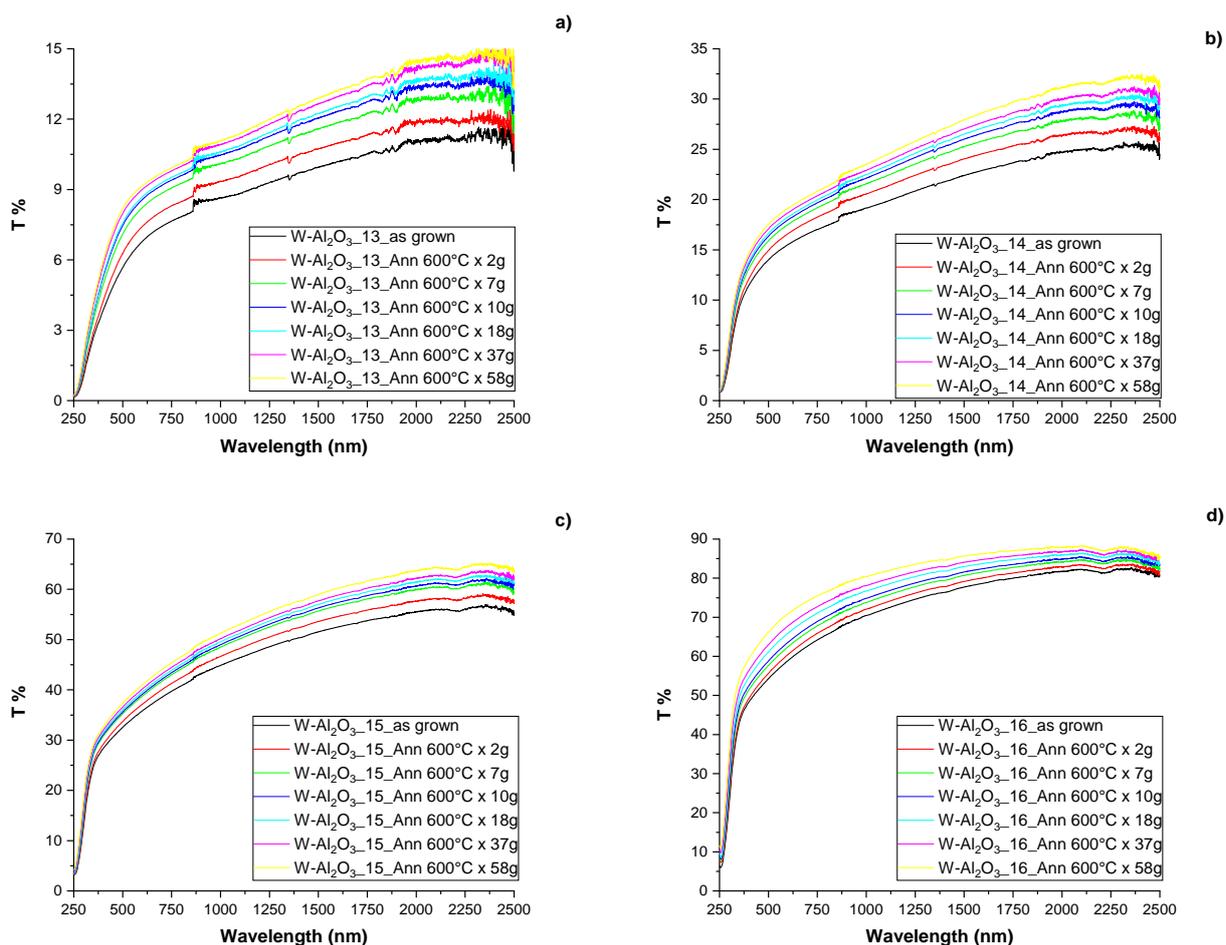


Figura 26. Confronto tra le curve di trasmittanza dei campioni a) W-Al₂O₃_13, b) W-Al₂O₃_14, c) W-Al₂O₃_15 e d) W-Al₂O₃_16 as grown e sottoposti a differenti cicli di annealing termico in vuoto alla temperatura di 600°C

I meccanismi chimico-fisici che possono innescare l'ossidazione dei cluster di tungsteno interni ai CERMET sono i seguenti:

- le molecole d'acqua inglobate nel CERMET durante il processo di deposizione si localizzano all'interfaccia ceramica-metallo creando legami OH con il tungsteno; dopo l'annealing queste molecole possono essere coinvolte nell'ossidazione del tungsteno [2];

- le molecole d'acqua adsorbite dal CERMET quando è esposto all'aria si localizzano all'interfaccia ceramica-metallo e possono essere coinvolte nell'ossidazione del tungsteno;
- l'ossigeno residuo presente nel forno da vuoto può permeare all'interno del CERMET durante il processo di annealing innescando un'ulteriore ossidazione del W presente nel CERMET.

Tutti questi meccanismi possono promuovere la formazione di strati sottili di ossido di tungsteno intorno ai cluster di metallo interni al CERMET. Le minori variazioni della trasmittanza e della riflettanza con il procedere dei trattamenti termici si potrebbero imputare sia alla difficoltà di continuare a ossidare i cluster metallici di tungsteno, una volta che si è formato intorno a loro lo strato di ossido, sia al fatto che il primo meccanismo di ossidazione tende ad esaurirsi con il procedere degli annealing lasciando attivi solo il secondo e il terzo meccanismo come fonte aggiuntiva di ossigeno per l'ossidazione.

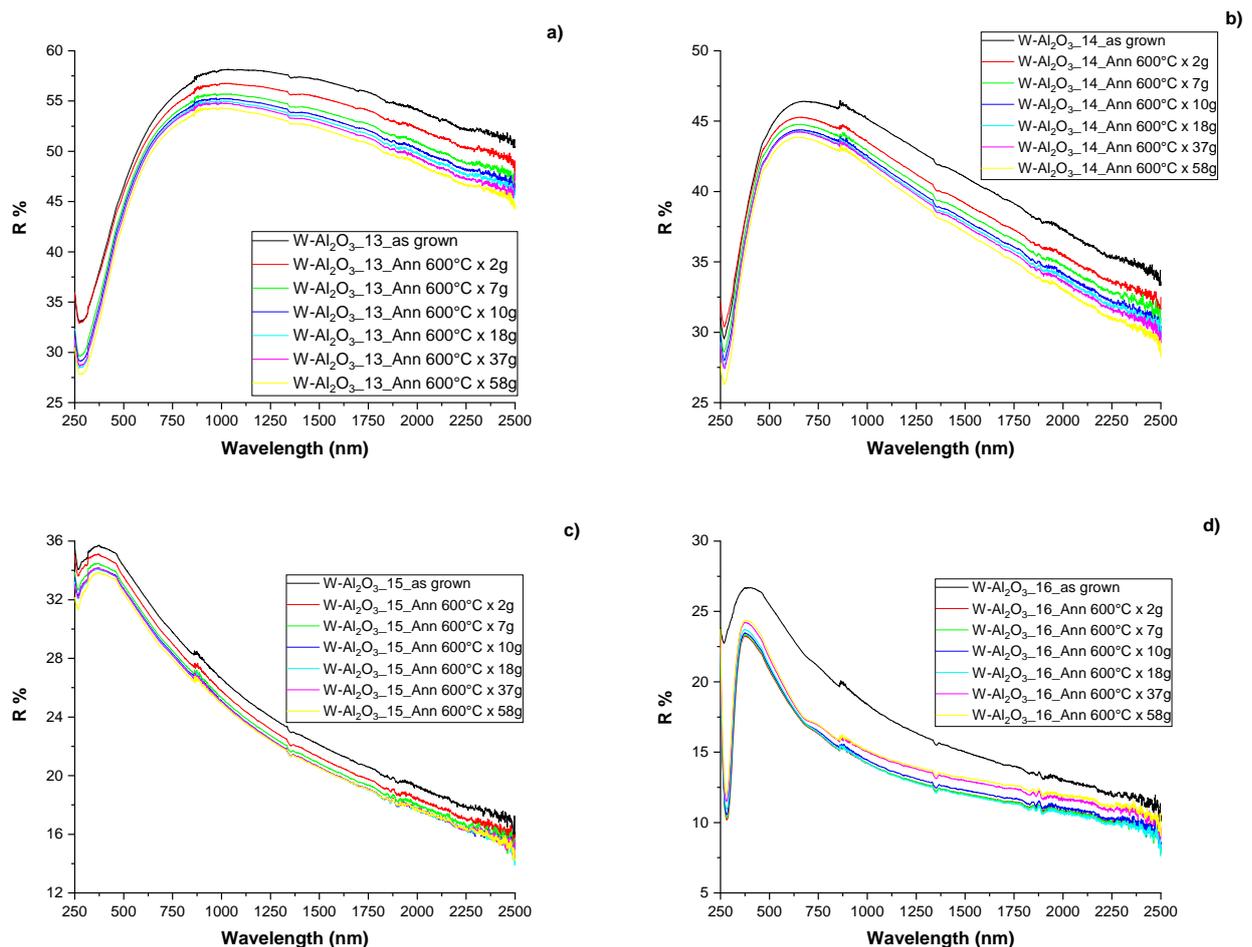


Figura 27. Confronto tra le curve di riflettanza dei campioni a) $W-Al_2O_3_{13}$, b) $W-Al_2O_3_{14}$, c) $W-Al_2O_3_{15}$, e d) $W-Al_2O_3_{16}$ as-grown e sottoposti a differenti cicli di annealing termico in vuoto alla temperatura di 600°C

Un discorso a parte deve essere fatto per il campione catalogato con la sigla $W-Al_2O_3_{016}$ che ha il contenuto metallico più basso. Le variazioni delle curve di trasmittanza di questo campione hanno mostrato lo stesso andamento di quelle dei campioni catalogati con la sigla $W-Al_2O_3_{013}$, $W-Al_2O_3_{014}$ e $W-Al_2O_3_{015}$, a dimostrazione del fatto che la trasmittanza, essendo prevalentemente una misura delle proprietà bulk del materiale, risente principalmente del meccanismo di ossidazione dei cluster di tungsteno. Tuttavia, le variazioni della trasmittanza, dopo il primo e il secondo annealing, sono risultate molto più contenute (vedi Figura 26d) poiché questo CERMET è quello a più basso contenuto metallico tra quelli sottoposti ai trattamenti termici.

La Figura 27d mostra, invece, l'andamento della riflettanza del campione W-Al₂O₃_016 al termine di ogni ciclo di trattamento termico. In questo caso, solo l'andamento della riflettanza dopo il primo annealing sembra confermare la presenza di un fenomeno ossidativo dei cluster di tungsteno all'interno del CERMET. Dal secondo annealing in poi la riflettanza comincia ad oscillare in maniera aleatoria ricordando molto il comportamento della riflettanza dell'allumina. In pratica, le variazioni della riflettanza successive al primo annealing sono poco influenzate dall'ossidazione della componente metallica di tungsteno mentre risentono molto delle condizioni all'interfaccia CERMET-aria. Quest'andamento è comunque prevedibile vista la composizione molto simile dell'allumina e del CERMET a più basso contenuto metallico.

In conclusione, lo studio condotto sui CERMET a base di tungsteno e allumina ha mostrato un'instabilità non trascurabile dei materiali realizzati, dovuta soprattutto all'interazione dell'ossigeno proveniente da sorgenti esterne, quali umidità atmosferica e ossigeno residuo nel forno da vuoto, con i cluster metallici di tungsteno del CERMET. Questo, tuttavia, non sta ad indicare che i CERMET esaminati non siano adatti per realizzare rivestimenti per tubi evacuati in vuoto per l'alta temperatura, piuttosto che la loro idoneità andrebbe valutata testandoli nelle reali condizioni operative. Bisogna inoltre osservare che i meccanismi di ossidazione dei cluster di tungsteno interni ai CERMET, dovuti all'acqua inglobata nel CERMET durante il processo di deposizione e all'ossigeno residuo presente nel forno da vuoto, agiscono alla stessa maniera sulle proprietà ottiche e strutturali del campione, sia esso sottoposto ai test, cioè esposto di continuo all'aria per effettuare le caratterizzazioni ottiche, sia esso nelle condizioni operative reali, cioè in condizione di vuoto continuo. Invece, l'adsorbimento dell'acqua da parte del CERMET, che si verifica ogni volta che il campione è estratto dal forno per le caratterizzazioni ottiche, nelle reali condizioni operative avviene una sola volta prima che il rivestimento solare sia posto sotto vuoto. In questo caso si rischia di valutare gli effetti di un'ossidazione che in realtà non avviene nelle reali condizioni operative del materiale.

Per cercare di limitare quest'effetto e di simulare le reali condizioni operative di un CERMET all'interno di un rivestimento solare, l'attività sperimentale è proseguita realizzando due bi-layer composti da un primo strato CERMET, con contenuto metallico diverso nelle due strutture, ricoperto poi da uno stesso film di Al₂O₃ depositato in regime di transizione.

Questi bi-layer sono in grado di simulare le reali condizioni operative dei CERMET all'interno dei rivestimenti solari poiché questi ultimi terminano sempre con un film di materiale antiriflesso a protezione degli strati sottostanti. Come strato CERMET dei due bi-layer sono stati scelti il CERMET a più basso contenuto metallico, W-Al₂O₃_016, ed il CERMET a più alto contenuto metallico, W-Al₂O₃_013, in quanto rappresentativi delle condizioni estreme di realizzazione di un CERMET all'interno di un rivestimento solare spettralmente selettivo. Questi campioni sono stati catalogati con le sigle W-Al₂O₃/Al₂O₃_01 e W-Al₂O₃/Al₂O₃_02 e i rispettivi parametri di deposizione sono riassunti in Tabella 13.

Anche per questi bi-layer sono state acquisite le curve di riflettanza e di trasmittanza al termine di ogni ciclo di trattamento termico, ponendole a confronto anche con le curve di trasmittanza e riflettanza dei corrispondenti campioni as-grown. Le Figure 28 e 29 mostrano, rispettivamente, la trasmittanza e la riflettanza dei due bi-layer.

In questo caso le strutture esaminate sono più complesse rispetto a quelle formate da un singolo strato di materiale per cui risulta più complicata l'interpretazione delle variazioni delle curve di trasmittanza e riflettanza, soprattutto se, come avviene in questo caso, le variazioni sono di piccola entità.

Dall'analisi delle Figure 28 e 29 è emersa un'ottima stabilità ottica e strutturale dei CERMET in vuoto alla temperatura di 600°C quando questi sono protetti da uno strato di allumina. In pratica, l'allumina svolge il ruolo di strato barriera bloccando o rallentando la diffusione degli agenti esterni, quali umidità atmosferica e ossigeno residuo nel forno da vuoto, che possono causare l'ossidazione dei cluster metallici di tungsteno dei CERMET. Pertanto, si può concludere affermando che i CERMET a base di allumina e tungsteno sono otticamente e strutturalmente stabili in vuoto alla temperatura di 600°C se protetti da un film di allumina.

Tabella 13. Parametri di processo relativi al CERMET ed all'Al₂O₃ costituenti i bi-layer

Parametri Processo	W-Al ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ _01	W-Al ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ _02
	W-Al ₂ O ₃	W-Al ₂ O ₃
Flusso Ar (sccm)	400	400
Flusso O ₂ (sccm)	5+O ₂ PEM	10+O ₂ PEM
Pressione di Processo (μbar)	~10	~10
Alimentazione Al (W)	700	700
Alimentazione W (W)	300	2200
Velocità di scansione (mm/min)	250	250
Velocità di rotazione (rpm)	60	60
Intervallo di scansione (mm)	2915÷2415	2915÷2415
Intensità riga spettrale Al (Cts)	35000	30000
Spessore (nm)	~100	~100

Parametri Processo	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
	Flusso Ar (sccm)	400
Flusso O ₂ (sccm)	4+O ₂ PEM	4+O ₂ PEM
Pressione di Processo (μbar)	10	10
Alimentazione Al (W)	700	700
Velocità di scansione (mm/min)	250	250
Velocità di rotazione (rpm)	60	60
Intervallo di scansione (mm)	2915÷2415	2915÷2415
Intensità riga spettrale Al (Cts)	38000	38000
Spessore (nm)	~100	~100

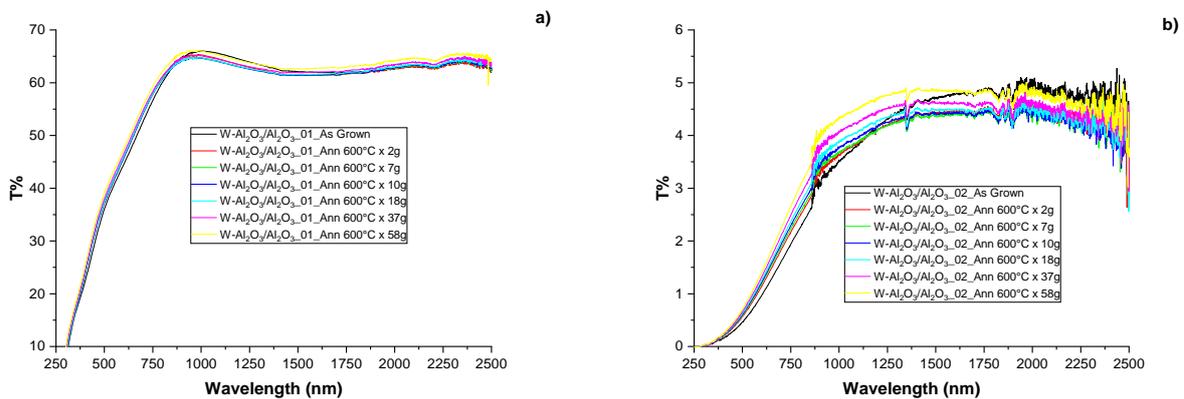


Figura 28. Confronto tra le curve di trasmittanza dei campioni a) W-Al₂O₃/Al₂O₃_01 e b) W-Al₂O₃/Al₂O₃_02 as-grown e sottoposti a differenti cicli di annealing termico in vuoto alla temperatura di 600°C

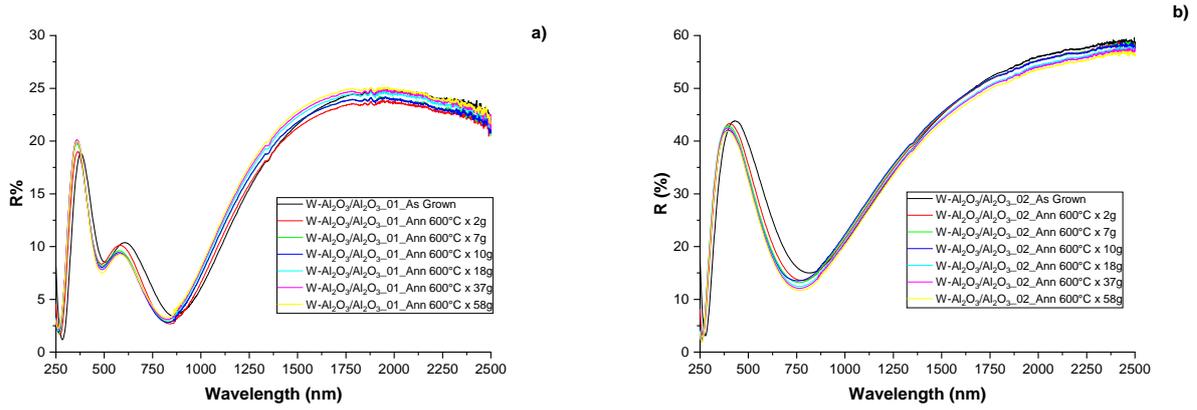


Figura 29. Confronto tra le curve di riflettanza dei campioni a) W-Al₂O₃/Al₂O₃_01 e b) W-Al₂O₃/Al₂O₃_02 as-grown e sottoposti a differenti cicli di annealing termico in vuoto alla temperatura di 600°C

3 Conclusioni

L'attività di ricerca descritta in questo documento riguarda lo sviluppo e la messa a punto di processi di fabbricazione ad alta velocità di deposizione per la realizzazione di materiali nanocompositi ceramico-metallici (CERMET) a base di allumina e tungsteno con stabilità incrementata rispetto ai CERMET a doppio nitruro degli assorbitori solari su cui ENEA detiene un brevetto. Obiettivo finale è lo sviluppo di materiali idonei all'applicazione in tubi evacuati, più performanti di quelli attualmente in commercio e stabili alla temperatura operativa di 550°C.

I CERMET a base di tungsteno e allumina ($W-Al_2O_3$) sono stati realizzati mediante lo sviluppo e la messa a punto del processo di deposizione di tipo co-sputtering reattivo in regime di transizione.

La campagna sperimentale ha previsto, innanzitutto, la messa a punto del processo di deposizione per la fabbricazione del materiale ceramico, nella fattispecie allumina, da impiegare sia come film antiriflesso nei rivestimenti solari, sia come componente ceramica dei CERMET. La tecnica messa a punto per la deposizione di questi materiali è lo sputtering reattivo a media frequenza in zona di transizione con controllo del processo effettuato mediante sistema PEM. Al fine di depositare materiali ceramici con proprietà ottiche e strutturali invariate sia nel singolo processo, sia da processo a processo, è stato necessario impiegare un sistema di gestione e controllo PEM dello stato del plasma all'interno della camera di deposizione che mantenesse invariate le condizioni durante la realizzazione dello strato ceramico.

L'ottimizzazione del processo ha previsto, innanzitutto, l'acquisizione della curva di isteresi del target di alluminio, una volta fissate la potenza di alimentazione di catodo e la pressione in camera di processo. L'analisi successiva di tale curva ha permesso di individuare e selezionare il punto di lavoro in cui effettuare le deposizioni, corrispondente all'intensità della riga spettrale dell'alluminio da mantenere costante durante il processo. Prima della fase di deposizione, è stato necessario eseguire delle simulazioni di processo facendo oscillare il carrello del tubo porta-substrati davanti al target di Al, allo scopo di valutare come le perturbazioni introdotte dal movimento del carrello agissero sull'intensità della riga spettrale dell'alluminio controllata dal PEM. La stabilità di processo è stata ottenuta anche attraverso l'ottimizzazione dei parametri PID del sistema PEM. Successivamente, una volta ottimizzate le condizioni di deposizione, sono stati depositati una serie di campioni di allumina in transizione, a differenti potenze di alimentazione del catodo di Al, in modo da individuare la quantità ottimale di flusso di O_2 che garantisca la realizzazione di un materiale con le proprietà ottiche desiderate.

La messa a punto di un processo ripetibile e controllabile per la deposizione dell'allumina in regime di transizione è risultata piuttosto complessa, soprattutto a causa dell'elevata reattività dell'ossigeno; come dimostrato dalle curve di isteresi acquisite, piccole variazioni della pressione parziale del gas possono spostare repentinamente il processo nella zona metallica o in quella di saturazione ottenendo, così, un materiale dalle caratteristiche non desiderate. Questa maggiore complessità ha tuttavia consentito di realizzare materiali ceramici con una elevata velocità di deposizione. Come dimostrato sperimentalmente, a seconda della potenza applicata al catodo di alluminio, è stato possibile ottenere un materiale ceramico di ottima qualità con una velocità di deposizione quasi venti volte superiore rispetto a quella ottenuta con l'omologa tecnica di sputtering in regime di saturazione. Il risultato conseguito è di alto valore tecnologico tenendo soprattutto in considerazione il fatto che nei processi industriali una delle principali priorità è contenere il più possibile i tempi di realizzazione del prodotto.

L'attività di sviluppo e messa a punto del processo di deposizione dell'allumina è risultata propedeutica per la successiva attività rivolta alla realizzazione di materiali CERMET a base di allumina e tungsteno ($W-Al_2O_3$) da impiegare in qualità di assorbitori nel rivestimento solare. Tali materiali sono stati realizzati mediante l'ottimizzazione di un processo di fabbricazione ad alta velocità di deposizione, nella fattispecie il co-sputtering reattivo in regime di transizione per depositare simultaneamente la componente ceramica e quella metallica del CERMET. È stata impiegata la tecnica dello sputtering MF reattivo in regime di transizione per depositare la componente ceramica (Al_2O_3), e la tecnica dello sputtering DC impulsivo per depositare la componente metallica (W). Anche nella realizzazione dei CERMET si è reso necessario l'impiego del sistema PEM per gestire e controllare lo stato del plasma all'interno della camera di processo, utile per mantenere invariate le condizioni operative durante la realizzazione dei CERMET. La messa a

punto del processo è avvenuta seguendo i criteri già descritti per la realizzazione del materiale ceramico: acquisizione della curva di isteresi, scelta del punto di lavoro a cui effettuare le deposizioni, simulazione di processo per ottenere la stabilità delle condizioni operative. Una volta messo a punto il processo, sono stati depositati una serie di campioni CERMET a fissata potenza di alimentazione dei target di Al e di W e variando la quantità di gas reattivo immesso in camera di processo, al fine di valutare il buon isolamento esistente tra le zone di deposizione della componente ceramica e della componente metallica del CERMET. Si è passati quindi all'ottimizzazione del processo di deposizione dei CERMET a differente contenuto metallico, mantenendo fissa la potenza di alimentazione dei target di Al e variando opportunamente quella del target di W. Questo lavoro risulta molto utile in fase di fabbricazione dello strato assorbitore del rivestimento solare, poiché quest'ultimo deve avere un contenuto metallico decrescente spostandosi dal riflettore ad infrarosso al filtro antiriflesso, in modo da assorbire al meglio la radiazione solare incidente.

I diversi CERMET realizzati sono stati sottoposti a caratterizzazioni strutturali aventi lo scopo di individuare i legami metallo-ossigeno, nella fattispecie W-O, eventualmente presenti al loro interno. Lo scopo è evitare la formazione di ossidi di tungsteno (WO_3) all'interno dei CERMET sia durante il processo di deposizione, sia durante i diversi trattamenti termici. Questi ossidi, essendo volatili nelle condizioni operative di temperatura e vuoto dei tubi ricevitori, possono danneggiare la stabilità strutturale dei CERMET. L'analisi RAMAN ha permesso di individuare la presenza di legami W-O appartenenti all'ossido di tungsteno volatile WO_3 ma in quantità così ridotta da non essere dannosa per la stabilità strutturale del CERMET nelle condizioni di esercizio.

Infine, è stata valutata la stabilità ottica e chimico-strutturale ad alta temperatura dei campioni di allumina e CERMET sottoponendoli ad una serie di trattamenti termici mediante l'impiego di un forno programmabile operante in vuoto ad una pressione inferiore a 1.0×10^{-5} mbar e alla temperatura di 600 °C. I test sono stati condotti per un totale di 132 giorni, sottoponendo i campioni a sei trattamenti termici così impostati: primo trattamento di 2 giorni, secondo di 7 giorni, terzo di 10 giorni, quarto di 18 giorni, quinto di 37 giorni e sesto di 58 giorni.

Per quanto concerne i campioni di allumina, è stata osservata una graduale riduzione della trasmittanza dopo il primo e il secondo trattamento termico mentre le successive variazioni sono state di minore entità. Nei primi due cicli termici si è rilevata una riduzione della trasmittanza a causa di un aumento dell'assorbimento del film di allumina dovuto a una perdita di ossigeno. Dal terzo trattamento termico in poi, le variazioni della trasmittanza sono state molto piccole e oscillanti in modo aleatorio senza mostrare alcuna correlazione con la durata del trattamento termico. Tale comportamento è stato attribuito all'adsorbimento di umidità da parte del campione durante le fasi di caratterizzazione in aria dello stesso. Le variazioni della riflettanza sono invece risultate aleatorie già a partire dal primo annealing senza mostrare alcuna correlazione con la durata del trattamento termico. In questo caso, le variazioni della riflettanza hanno risentito maggiormente delle modifiche avvenute all'interfaccia film-aria a causa dell'adsorbimento dell'acqua da parte del campione durante le fasi di caratterizzazione in aria dello stesso. In conclusione, dal terzo annealing in poi, sono state osservate solo variazioni della trasmittanza e della riflettanza che dipendono dall'adsorbimento dell'acqua da parte del film di allumina e non da una reale modifica delle sue proprietà ottiche e strutturali, per cui l'allumina può essere considerata stabile in vuoto alla temperatura di 600°C.

I successivi test di annealing condotti sui campioni di CERMET hanno mostrato che le loro proprietà ottiche e strutturali non si stabilizzano nel tempo, soprattutto a causa dell'interazione dell'ossigeno proveniente da sorgenti esterne, quali umidità atmosferica adsorbita dai CERMET e ossigeno residuo nel forno da vuoto, con i cluster metallici di tungsteno del CERMET. In pratica, si osserva un graduale aumento della trasmittanza e allo stesso tempo una graduale riduzione della riflettanza dei campioni causata dalla crescente ossidazione dei cluster di tungsteno presenti all'interno dei CERMET. Questo risultato, seppur interessante, non è sufficiente a dimostrare che i CERMET a base di allumina e tungsteno non sono adatti per le applicazioni in vuoto a 550°C; quindi, per una corretta valutazione della stabilità di questi materiali, i test vanno condotti in condizioni operative simili a quelle che i CERMET sperimentano all'interno di un rivestimento solare per applicazioni in vuoto ad alta temperatura. Per simulare le reali condizioni operative del CERMET all'interno di un rivestimento solare, sono stati realizzati due bi-layer composti da un primo

strato CERMET, con contenuto metallico diverso nelle due strutture, con sopra uno stesso film di allumina. Queste strutture simulano bene le reali condizioni operative di un CERMET all'interno di un rivestimento solare, poiché quest'ultimo termina sempre con un film di materiale antiriflesso a protezione degli strati sottostanti. I risultati della sperimentazione hanno evidenziato che anche i CERMET a base di allumina e tungsteno possono essere utilizzati come strati assorbenti nei rivestimenti solari per ricevitori evacuati operanti fino a 550°C: è bastato proteggerli con un film di allumina per ottenere materiali CERMET stabili otticamente e strutturalmente in vuoto alla temperatura di 600°C.

4 Riferimenti bibliografici

- [1] A. Antonaia, S. Esposito, M. Addonizio, A. Guglielmo, "Solar selective absorber based on double nitride composite material and process for its preparation", PCT Patent 2012/172505 (2012).
- [2] A. Antonaia, A. Castaldo, M. L. Addonizio, S. Esposito, "Stability of W-Al₂O₃ cermet based solar coating for receiver tube operating at high temperature", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 94 (2010), 1604-1611.
- [3] F. Fietzke, K. Goedicke, W. Hempel, "The deposition of hard crystalline Al₂O₃ layers by means of bipolar pulsed magnetron sputtering", *Surface and Coatings Technology*, 86-87 (1996), 657-663.
- [4] P. E. Blackburn, M. Hoch, and H. Johnston, "The vaporization of Molybdenum and Tungsten Oxides", *J. Phys. Chem.*, 62 (1958), 769-773.
- [5] E. A. Gulbransen, K. F. Andrew, "Kinetics of the Oxidation of Pure Tungsten from 500° to 1300°C", *Journal of the Electrochemical Society*, 107 (1960), 619-628.
- [6] J. Musil, P. Baroch, J. Vlček, K.H. Nam, J.G. Han, "Reactive magnetron sputtering of thin films: present status and trends", *Thin Solid Films*, 475 (2005), 208-218.
- [7] I. Safi, "Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering of thin films: a review", *Surface and Coatings Technology*, 127 (2000), 203-219.
- [8] S.J. Nadel, P. Greene, J. Rietzel, J. Strümpfel, "Equipment, materials and processes: a review of high rate sputtering technology for glass coating", *Thin Solid Films*, 442 (2003), 11-14.
- [9] Mengdi Yang, Antonius A.I. Aarnink, Jurriaan Schmitz, Alexey Y. Kovalgin, "Low-resistivity α -phase tungsten films grown by hot-wire assisted atomic layer deposition in high-aspect-ratio structures", *Thin Solid Films*, 646 (2018,) 199-208.
- [10] N.M.G. Parreira, N.J.M. Carvalho, A. Cavaleiro, "Synthesis, structural and mechanical characterization of sputtered tungsten oxide coatings", *Thin solid film* 510 (2006), 191-196.
- [11] F. S. Manciu, J. L. Enriquez, W. G. Durrer, Y. Yun, "Spectroscopic analysis of tungsten oxide thin films", *J. Mater. Res.* 25 (2010), 2401-2406.
- [12] E. Besozzi, D. Dellasega, V. Russo, C. Conti, M. Passoni, M.G. Beghi, "Thermomechanical properties of amorphous metallic tungsten-oxygen and tungsten-oxide coatings", *Materials and Design* 165 (2019), 107565.
- [13] G. L. Frey, A. Rothschild, J. Sloan, R. Rosentsveig, R. Popovitz-Biro, R. Tenne, "Investigations of Nonstoichiometric Tungsten Oxide Nanoparticles", *Journal of Solid State Chemistry* 162 (2001), 300-314.
- [14] V. B. Kumar, D. Mohanta, "Formation of nanoscale tungsten oxide structures and colouration characteristics", *Bull. Mater. Sci.* 34 – 3 (2011), 435-442.
- [15] M. F. Daniel, B. Desbat, J. Lassegue, "Infrared and Raman Study of WO₃ Tungsten Trioxide and WO₃xH₂O Tungsten Trioxide Hydrates", *Journal of Solid State Chemistry* 67 (1987), 235-247.
- [16] V. I. Shapovalov, A. E. Lapshin, A. G. Gagarin, L. P. Efimenko, "Chemical composition and crystal structure of tungsten oxide films", *Glass Physics and Chemistry* 40 (2014), 553-569.