



Ricerca di Sistema elettrico

Fabbricazione e caratterizzazione di strati sottili metallici e dielettrici per la realizzazione di filtri solari del tipo interferenziale

A. Antonaia, A. Castaldo, S. Esposito, A. Guglielmo

FABBRICAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DI STRATI SOTTILI METALLICI E DIELETRICI PER LA REALIZZAZIONE DI FILTRI SOLARI DEL TIPO INTERFERENZIALE

A. Antonaia, A. Castaldo, S. Esposito, A. Guglielmo (ENEA)

Settembre 2014

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2013

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Energia elettrica da fonte solare – Solare Termodinamico

Obiettivo: Sviluppo di strati sottili ceramici e metallici ad alta compattezza e densità

Responsabile del Progetto: Domenico Mazzei, ENEA

Si ringrazia per la fattiva collaborazione nell'espletamento delle attività sperimentali il Dott. Antonio D'Angelo della ditta Archimede Solar Energy

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 LA TECNICA IBAD.....	6
2.2 I COMPOSITI METALLICI.....	22
3 CONCLUSIONI.....	38
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	40

Sommario

L'attività di ricerca e sviluppo descritta in questo documento aveva come obiettivo quello di realizzare film metallici molto sottili, dell'ordine di qualche nanometro, da impiegare in filtri interferenziali multistrato ceramico-metallico in modo da migliorare le prestazioni fototermiche dei tubi ricevitori di impianti solari termodinamici.

La prima tecnica sperimentata per depositare film sottili metallici è stata la tecnica del magnetron sputtering assistita da sorgente ionica (IBAD). Il compito della tecnica IBAD era quello di migliorare le proprietà metalliche di film sottili di Tungsteno. La tecnica IBAD è stata sperimentata sia in modalità alternata, dove il processo di sputtering e quello del bombardamento ionico si susseguivano nel tempo sia in modalità confocale che prevedeva l'azione simultanea del processo di sputtering e del bombardamento del cannone ionico, ma in entrambi i casi non si è riusciti a migliorare apprezzabilmente le proprietà metalliche dei materiali depositati. Per il Tungsteno, come probabilmente per altri metalli di transizione di alto numero atomico, energizzare il processo di sputtering tramite IBAD non consente di ottenere la desiderata modifica da fase nucleativa del tipo multi-islands a quella del tipo layer-by-layer. Un'interessante ed innovativa alternativa tecnologica è stata individuata nella fabbricazione, mediante tecnica di co-sputtering, di film sottili di metallo costituiti da una matrice metallica in cui erano disperse particelle di un altro metallo. L'idea di base era di far prevalere nel NIR e nell'IR il comportamento metallico della matrice, che doveva pertanto essere un metallo alto riflettente in questa regione, mentre bisognava far prevalere nel visibile le proprietà ottiche delle dispersioni metalliche, che dovevano appartenere a un metallo basso riflettente in questo intervallo spettrale. I materiali scelti sono stati l'Alluminio per matrice metallica e il Tungsteno come metallo da disperdere nella matrice d'Alluminio. Le caratterizzazioni ottiche degli strati sottili dei materiali compositi così prodotti hanno chiaramente mostrato che si procedeva nella direzione giusta. Inoltre, una caratteristica molto interessante mostrata dai materiali metallici compositi riguardava l'invarianza delle loro proprietà ottiche dallo spessore del materiale depositato. Questa proprietà è molto utile nella fase di progettazione di un filtro interferenziale ceramico-metallico. Il materiale composito con le prestazioni ottiche migliori per le finalità di questo progetto, è stato impiegato per simulare la riflettanza spettrale di un filtro interferenziale multistrato ceramico-metallico. Il risultato della progettazione ottica, pur non avendo raggiunto i requisiti fototermici di progetto, ha indicato un incoraggiante miglioramento rispetto alla stratificazione interferenziale con componente metallico di solo Tungsteno. In conclusione : i) l'enorme mole di lavoro sperimentale condotto sul Tungsteno prodotto con tecnica IBAD è stata utile ad indicarci che la futura sperimentazione dovrà essere condotta con metalli a numero atomico più basso; ii) il co-sputtering di due metalli per la fabbricazione di materiali compositi mostra risultati molto interessanti e va ulteriormente indagato utilizzando nuove coppie di metalli.

1 Introduzione

Nell'ottica di una ricerca volta ad ottenere prestazioni sempre più spinte del tubo ricevitore di impianti solari termodinamici, grandi sforzi si stanno compiendo per ottenere un miglioramento dei parametri foto-termici del rivestimento solare. Uno degli approcci più promettenti per conseguire questo importante risultato è rappresentato dall'impiego di rivestimenti solari a base di strati ceramici alternati a strati metallici. In questo tipo di stratificazione grande importanza sull'efficacia fototermica del rivestimento assume la qualità ottica del film metallico. Infatti, le prestazioni del rivestimento multistrato ceramico-metallico sono fortemente dipendenti dalle proprietà ottiche del primo strato metallico incontrato dalla radiazione solare. Questo strato è generalmente molto sottile e deve possedere delle proprietà ottiche ben definite. Per ottenere un ottimo filtro interferenziale si ha bisogno di un metallo con una bassa riflettanza nella zona del visibile (VIS) e una un'alta riflettanza nella zona dell'infrarosso (IR). Queste proprietà ottiche, anche se facilmente riscontrabili nei metalli di transizione, non sono conservate da questi metalli quando sono realizzati in forma di film sottile. In particolare, i film metallici sottili mostrano valori spettrali del coefficiente d'estinzione più bassi di quelli del materiale di bulk, e questo discostamento nella regione dell'IR è la causa principale del deterioramento delle prestazioni ottiche del rivestimento solare multistrato. L'attività sperimentale descritta in questo documento ha come obiettivo quello di realizzare film molto sottili, dell'ordine di qualche nanometro, dal comportamento metallico, idonei per l'impiego in strutture multistrato ceramico-metallico.

La prima tecnica sperimentata per depositare film sottili metallici è stata la tecnica del magnetron sputtering assistita da sorgente ionica (IBAD). In teoria la tecnica IBAD consentirebbe di lavorare con livelli energetici più alti rispetto a quelli della sola tecnica magnetron sputtering a causa del surplus d'energia consegnato dagli ioni della sorgente ionica alle particelle metalliche durante la fase di crescita. Partendo dal presupposto che la tecnica principe utilizzata in ENEA per la fabbricazione dei rivestimenti solari spettralmente selettivi è la tecnica magnetron sputtering, e che questa tecnica si è dimostrata particolarmente adatta ad essere scalabile su impianti industriali di produzione, è sembrato piuttosto scontato sviluppare un sistema di deposizione per film sottili metallici che abbinasse una convenzionale sorgente di sputtering ad una sorgente IBAD. In particolare, nell'ambito di questo progetto, la tecnica IBAD è stata applicata per migliorare le proprietà metalliche di film sottili di Tungsteno.

Oltre alla tecnica IBAD è stata esaminata la possibilità di intraprendere altre strade per realizzare film molto sottili con proprietà metalliche adatte agli scopi di questo progetto. Una prima possibile strada da seguire era quella di utilizzare i metalli nobili. Questi metalli sono soggetti al deterioramento delle loro proprietà ottiche, proprio come tutti gli altri metalli, quando sono realizzati sotto forma di film molto sottili [1], ma mantengono ancora un coefficiente d'estinzione alto nella zona dell'IR per assicurare un'alta riflettanza del filtro interferenziale in questa regione. Il problema di questi metalli è che nella regione del visibile sono ancora troppo riflettenti anche quando sono realizzati con spessori sottili tanto da impedire la realizzazione di filtri solari con assorbimenti accettabili. Altre possibili strade da seguire, ipotizzavano tutte di combinare diversi materiali secondo uno dei seguenti schemi:

- combinare un metallo e un non metallo in modo da formare un composto intermetallico;
- combinare due o più metalli tali da formare delle leghe metalliche;
- combinare due o più metalli in modo da formare un composito.

La strada del composto intermetallico è stata subito abbandonata poiché era già stata ampiamente esplorata dalla comunità scientifica come testimoniato dai numerosi brevetti presenti in letteratura dove si utilizzavano questi composti come film sottili metallici nei filtri interferenziali [2]. La strada delle leghe metalliche è stata lasciata per il momento in sospeso, vista la vastità delle combinazioni da sperimentare, con la speranza di poterla riprendere in una fase successiva. Pertanto, l'attenzione è stata focalizzata sulla combinazione di due metalli in modo da formare materiali compositi. Lo scopo era di realizzare film sottili costituiti da una matrice metallica in cui erano disperse particelle di un altro metallo. L'idea di base era di

far prevalere nel NIR e nell'IR il comportamento metallico della matrice, che doveva pertanto essere un metallo alto riflettente in questa regione, mentre bisognava far prevalere nel visibile le proprietà ottiche delle dispersioni metalliche, che dovevano appartenere a un metallo basso riflettente in questo intervallo spettrale. I materiali scelti sono stati l'Alluminio per matrice metallica e il Tungsteno come metallo da disperdere nella matrice d'Alluminio.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 La tecnica IBAD

La prima tecnica sperimentata per realizzazione film sottili con proprietà metalliche adatte agli scopi di questo progetto è stata quella del magnetron sputtering assistita da fascio ionico. Per intraprendere quest'attività, è stato innanzitutto necessario realizzare una camera di acciaio inossidabile da montare sull'impianto di deposizione ENEA a fianco del target di Tungsteno in cui collocare il cannone ionico. In questa camera il cannone ionico è stato alloggiato in posizione arretrata rispetto all'apertura della camera stessa, in modo da essere fuori dal campo di vista del fascio di particelle generato per sputtering dal target di Tungsteno.

La prima modalità operativa sperimentata è stata quella "confocale", in pratica, in questa modalità il substrato è stato sottoposto simultaneamente al processo di sputtering e al bombardamento ionico. Nel confocale ideale l'asse di simmetria del cannone ionico dovrebbe intercettare il substrato quando quest'ultimo è al centro del target metallico. A causa degli spazi ridotti nella camera di processo dell'impianto di sputtering e dei limitati margini di manovra del cannone ionico, vincolato a restare all'interno della sua camera di alloggiamento, la migliore configurazione geometrica ottenuta presentava un fuori asse di 8 cm, cioè l'asse del cannone ionico intercettava il substrato 8 cm dopo il centro del target metallico. In questa posizione l'angolo formato dall'asse di simmetria del cannone e la perpendicolare al substrato era pari a 60°, con una distanza tra cannone elettronico e substrato uguale a 25 cm. Questa configurazione geometrica è stata ancora considerata confocale anche se i fasci dello sputtering e del cannone ionico non convergevano nello stesso punto, poiché la distanza di 8 cm era sicuramente coperta dal fascio ionico che aveva secondo specifica tecnica una divergenza superiore a 45°. In figura 1 è mostrata la geometria della configurazione geometrica confocale.

I film sottili di Tungsteno sono stati depositati tramite un catodo Standard Magnetron alimentato da un generatore DC di 5 kW su cui era montato un target con larghezza ed altezza pari rispettivamente a 8 cm e a 38 cm. La potenza di alimentazione del target di Tungsteno e la pressione di processo sono state scelte in modo da avere il miglior compromesso tra massima potenza applicabile al target di Tungsteno e minima pressione in camera di processo, assicurando sempre una buona stabilità del processo di deposizione. In questo modo si otteneva il duplice obiettivo di avere un processo di deposizione del Tungsteno molto energetico e di mettere la sorgente ionica nelle condizioni di emettere ioni con la massima energia possibile. Il potenziale da applicare al cannone ionico è stato l'altro parametro importante da fissare: il suo valore è stato scelto pari al massimo consentito secondo specifica. La tabella 1 riporta i parametri di processo scelti. Da notare che i flussi di Argon immessi nel cannone ionico (ION) e nel neutralizzatore (HOL) sono quelli consigliati dalla casa costruttrice.

Prima di depositare film sottili di Tungsteno mediante la tecnica di sputtering assistita da cannone ionico, sono stati realizzati una serie di campioni di Tungsteno solo con la tecnica di sputtering, al fine di accertare il degrado delle proprietà ottiche dei film di W al diminuire dello spessore depositato, e per poter valutare eventuali miglioramenti delle proprietà metalliche dovute all'introduzione della tecnica IBAD rispetto agli omologhi film depositati senza IBAD.

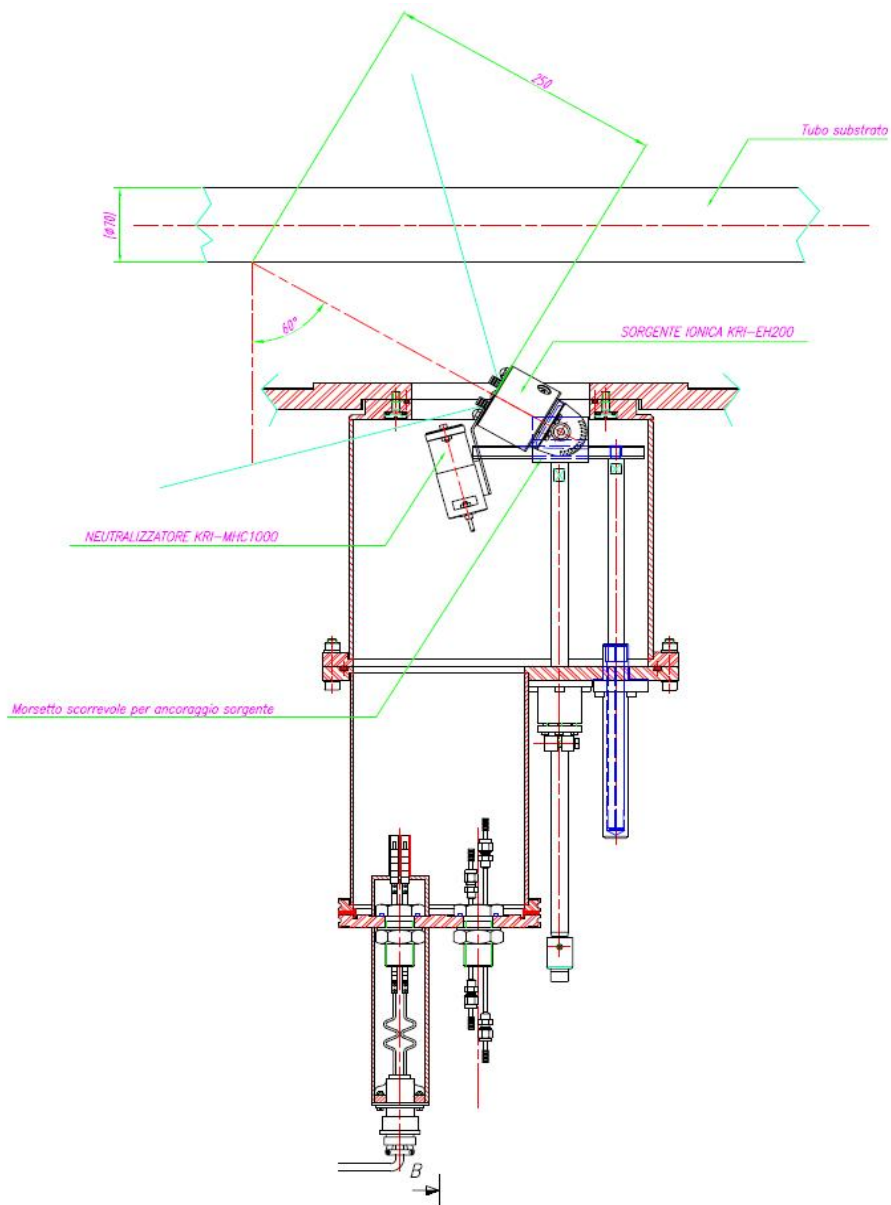


Figura 1. Geometria della configurazione confocale

Tabella 1. Parametri di processo per la realizzazione in configurazione confocale di film sottili di W con ausilio del cannone ionico

Potenza W (Watt)	2500
Flusso Ar al catodo (sccm)	50
Pressione di esercizio (μ bar)	1
Flusso Ar al cannone (ION+HOL) (sccm)	5.4+10
Potenziale cannone (V)	300

I campioni sono stati tutti depositati su substrato di vetro e i loro spessori sono stati misurati meccanicamente mediante un profilometro superficiale Tencor P-10. La tabella 2 riporta la lista dei campioni realizzati con i relativi parametri di processo e le velocità di deposizione.

Tabella 2. Parametri di processo e velocità di deposizione dei film Tungsteno realizzati per sputtering

Campione	Potenza (W)	Pressione (μ bar)	Flusso Ar (sccm)	Pretrattamenti substrato	Velocità di rotazione (rpm)	Velocità di traslazione (rpm)	Cicli	Spessori (Å)	Velocità di deposizione (Å/ciclo)
W_248	2500	1	50	No	15	2000	20	1153	57
W_249	2500	1	50	No	15	2000	10	580	58
W_250	2500	1	50	No	15	2000	5	262	52
W_251	2500	1	50	No	15	2000	2	117	58
W_252	2500	1	50	No	15	2000	1	80	80
W_254	2500	1	50	Si	15	2000	1	80	80

La stima delle costanti ottiche dei film di Tungsteno è stata condotta mediante la tecnica ellissometrica; lo strumento utilizzato è stato un ellissometro spettroscopico a modulazione di fase della Jobin-Yvon mod UVISEL™ operativo nell'intervallo spettrale 250-1700 nm, e il modello utilizzato per la costante dielettrica è stato quello di Lorentz-Drude. La figura 2 mostra i valori degli n e k di tutti i campioni realizzati. In questa figura sono riportati anche gli n e k di un film di Tungsteno che può essere considerato come riferimento (W_bulk), la cui fonte bibliografica è [3]. Gli n e k di questo materiale sono stati utilizzati durante l'annualità precedente per simulare il comportamento spettrale di strutture multistrato ceramico-metallico, come è stato dettagliatamente documentato nel rapporto RdS/2013/076. Una volta effettuata la stima dell'indice di rifrazione e del coefficiente di estinzione dei film di Tungsteno depositati, è stato usato il programma di simulazione ottica Macleod per validare le stime effettuate. In pratica, la procedura di validazione prevedeva il calcolo delle curve di riflettanza e trasmittanza mediante Macleod utilizzando i parametri ottici stimati con la tecnica ellissometrica e il successivo confronto di queste curve con quelle misurate sperimentalmente tramite la tecnica spettrofotometrica. Lo strumento utilizzato per la misura spettrofotometrica è stato lo spettrofotometro a doppio fascio lambda 950 della Perkin-Elmer equipaggiato con un accessorio per la misura della riflettanza e trasmittanza ad angolo variabile. Le misure sperimentali sono state condotte a un angolo d'incidenza pari a 70°, che era lo stesso angolo utilizzato per stimare i parametri ottici mediante la tecnica ellissometrica. Il buon accordo tra le curve sperimentali e quelle simulate ha evidenziato la bontà delle stime effettuate con la tecnica ellissometrica.

La prima cosa che si evince dalla figura 2 è che al variare dello spessore depositato c'è un evidente cambiamento delle proprietà ottiche dei film. In particolare, la pendenza della curva del coefficiente d'estinzione, da cui dipendono le proprietà di alta riflettanza del metallo della regione del NIR ed IR, decresce al diminuire dello spessore depositato. Il materiale di riferimento ha la pendenza maggiore mentre il campione W_248 di spessore 1153 Å ha la pendenza che più si avvicina a quella del materiale di riferimento; tutti gli altri campioni hanno pendenze man mano decrescenti al diminuire dello spessore, il che fa pensare a film metallici sempre meno adatti per realizzare filtri assorbitori solari di tipo interferenziale. Prima di terminare l'attività sui film di Tungsteno realizzati senza IBAD, è stato depositato nuovamente il film di Tungsteno con lo spessore più piccolo, questa volta però effettuando una serie di pretrattamenti al substrato. In precedenti attività di ricerca e sviluppo condotte dai ricercatori ENEA, al fine di ottimizzare le proprietà metalliche del Tungsteno quale riflettore metallico per rivestimenti spettralmente selettivi, si era giunti alla conclusione che le prestazioni migliori in termini di alta riflettanza nella regione del IR si ottenevano quando il substrato di vetro era sottoposto in successione ad un etching da plasma ionico di Argon, ad un riscaldamento ed, infine, ad un etching da plasma elettronico. Applicando questo trattamento al substrato di vetro prima di depositare il film (campione W_254), si è avuto un leggero miglioramento della pendenza del coefficiente di estinzione ma niente di significativo al fine di rendere il materiale adatto all'applicazione d'interesse. In conclusione, la realizzazione di film di Tungsteno a spessore sempre più piccolo ha permesso di appurare che le proprietà riflettenti del Tungsteno si degradavano sempre più al diminuire dello spessore del film depositato, e che i miglioramenti delle proprietà ottiche erano trascurabili pretrattando il substrato. Pertanto, l'attività di ricerca è proseguita depositando film sottili di Tungsteno con la tecnica sputtering ma questa volta con l'assistenza del cannone ionico senza sottoporre il substrato ad alcun pretrattamento. L'obiettivo prefissato era quello di riuscire a

depositare film molto sottili di Tungsteno con le caratteristiche riflettenti almeno pari a quelle del film spesso 1153 Å.

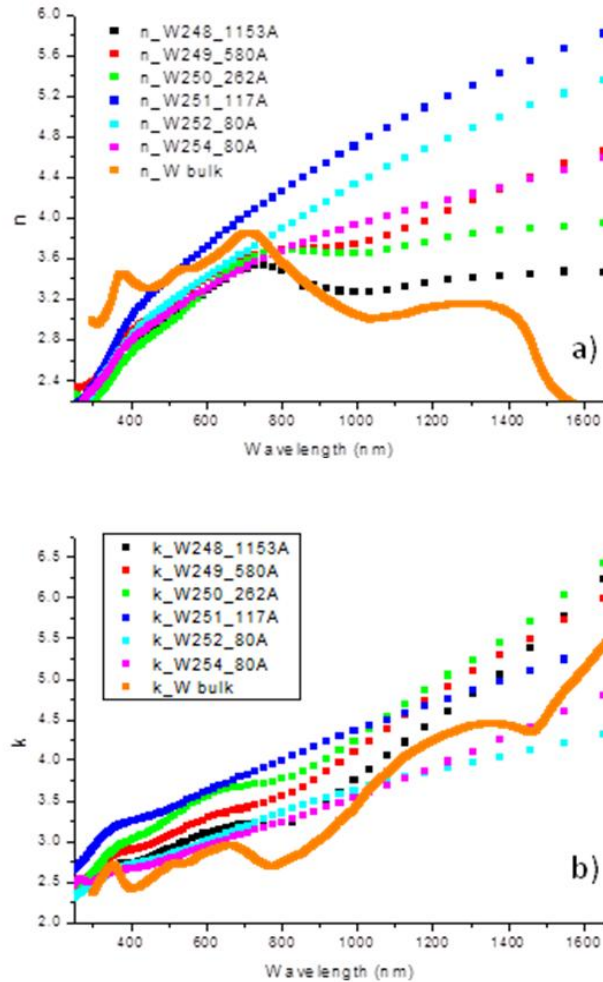


Figura 2. Indice di rifrazione (grafico a) e coefficiente di estinzione (grafico b) di film di W a diverso spessore

I primi due film sottili di Tungsteno realizzati con la tecnica IBAD sono stati depositati facendo lavorare il cannone ionico alla massima tensione. In tabella 3 sono riportati i parametri di processo e le velocità di deposizione.

Tabella 3. Parametri di processo e velocità di deposizione dei primi due film di Tungsteno realizzati con la tecnica IBAD in configurazione confocale

Campione	Potenza di sputtering (W)	Flusso Ar al catodo (sccm)	Pressione (μ bar)	Flusso Ar al cannone (ION+HOL) (sccm)	Potenziale del cannone ionico (V)	Velocità di rotazione (rpm)	Velocità di traslazione (mm/min)	Cicli	Velocità di deposizione ($\text{Å}/\text{ciclo}$)
WI_005	2500	50	1	5.4+10	300	60	2000	1	76
W_006	2500	50	1	5.4+10	300	60	2000	1	77

Come si può vedere in tabella 3 si è scelto di aumentare la velocità di rotazione del substrato rispetto a quella utilizzata per realizzare i campioni di Tungsteno senza IBAD. Con questa scelta venivano depositati un numero minore di atomi per rotazione che però permanevano per un tempo minore davanti al cannone

ionico. Queste condizioni di deposizione sono state considerate quelle più favorevoli in quanto garantivano, anche se per un tempo minore, un'interazione del fascio ionico con una quantità minore di atomi. I campioni in tabella 3 sono stati caratterizzati otticamente sempre mediante la tecnica ellissometrica e i loro parametri ottici sono mostrati in figura 3. In questa figura sono riportati anche gli n e k del Tungsteno di riferimento, del Tungsteno W_248 spesso 1153 Å e del Tungsteno W_252 spesso 80 Å. Particolarmente interessante era il confronto con il campione W_252, che aveva uno spessore paragonabile a quello dei campioni realizzati con la tecnica IBAD, da cui si evinceva che non c'era alcun miglioramento delle proprietà ottiche del film di Tungsteno. Un'altra informazione utile che si poteva ricavare da questo grafico era la buona ripetibilità del processo IBAD, infatti, i parametri ottici erano praticamente gli stessi per i due film realizzati.

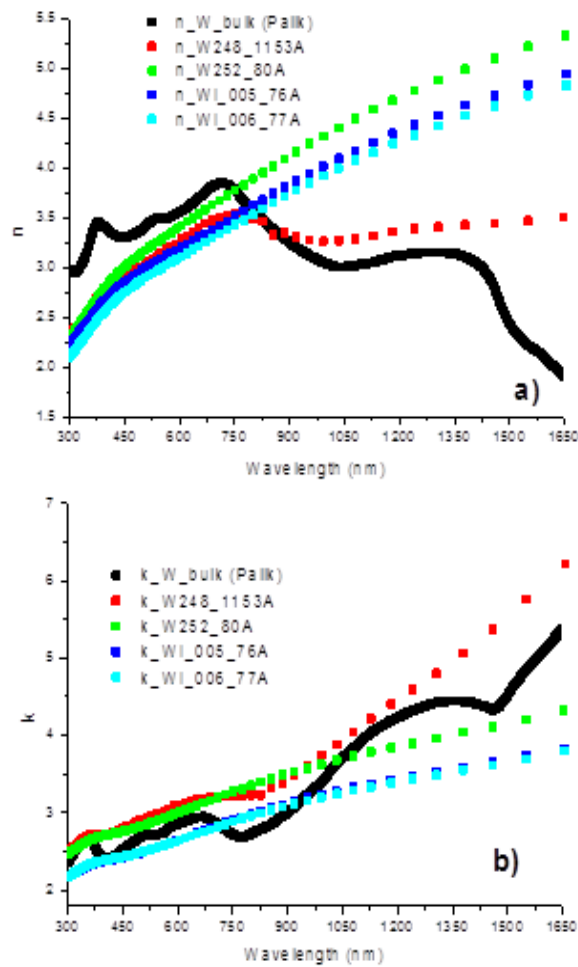


Figura 3. Indice di rifrazione (grafico a) e coefficiente di estinzione (grafico b) dei film di W realizzati con la tecnica IBAD in modalità confocale a confronto con i parametri ottici del Tungsteno di riferimento e dei film di Tungsteno di spessore 1153 Å e 80 Å ottenuti senza l'assistenza del cannone ionico

Per come erano disposti in camera di processo il target di Tungsteno e del cannone ionico, e per come si era deciso di far oscillare il porta-substrato durante processo di deposizione, i campioni erano stati realizzati facendo passare i substrati prima davanti al cannone ionico e successivamente davanti al target di W. Anche se il target di W ed il cannone ionico erano disposti in confocale si poteva ipotizzare che nell'ultima parte del pendolamento si depositavano solo atomi di Tungsteno senza l'assistenza del cannone ionico, a causa del grande angolo di sputtering del target di Tungsteno e della grande distanza tra cannone ionico e substrato. Pertanto, si è deciso di intervenire invertendo la direzione di pendolamento del

substrato, in pratica, si è realizzato un nuovo film sottile di Tungsteno (WI_007) facendo passare il substrato prima davanti al target di W e poi davanti al cannone ionico. Il campione ottenuto in questa modalità operativa mostrava caratteristiche ottiche uguali a quelle dei due campioni precedenti, a dimostrazione del fatto che il senso del pendolamento non era la causa dell'inefficacia del cannone ionico. A questo punto, per valutare se c'era un'interazione apprezzabile tra gli ioni sparati dal cannone ionico e gli atomi di Tungsteno, si è deciso di realizzare un nuovo campione (WI_008) depositando il film di Tungsteno nelle stesse condizioni dei campioni precedenti, ma facendo poi pendolare per altre 10 volte il substrato davanti al solo cannone ionico con il target di Tungsteno spento. L'intento era di esaltare il contributo del cannone ionico che avrebbe dovuto compattare o asportare materiale, facendo diminuire lo spessore del film depositato. Misure di spessore effettuate su questo campione hanno mostrato un'invarianza dello spessore, a dimostrazione del fatto che il cannone ionico in questa configurazione e con questi parametri di deposizione non contribuiva a modificare la struttura del film sottile di Tungsteno. E' nata quindi l'esigenza di cambiare configurazione al sistema in modo da rendere più efficaci gli urti degli ioni Ar; il cannone ionico è stato ruotato nella camera di alloggiamento in modo da formare con la perpendicolare alla superficie del substrato un angolo di 15° (vedi figura 4). Questa disposizione permetteva degli impatti più energetici essendo diminuita la distanza tra il cannone ionico e il substrato, che adesso era pari a circa 11 cm. In questa configurazione i depositi non potevano più essere confocali ma l'unica modalità possibile era quella "alternata" in cui la deposizione del film di Tungsteno e l'assistenza del cannone ionico si susseguivano nel tempo.

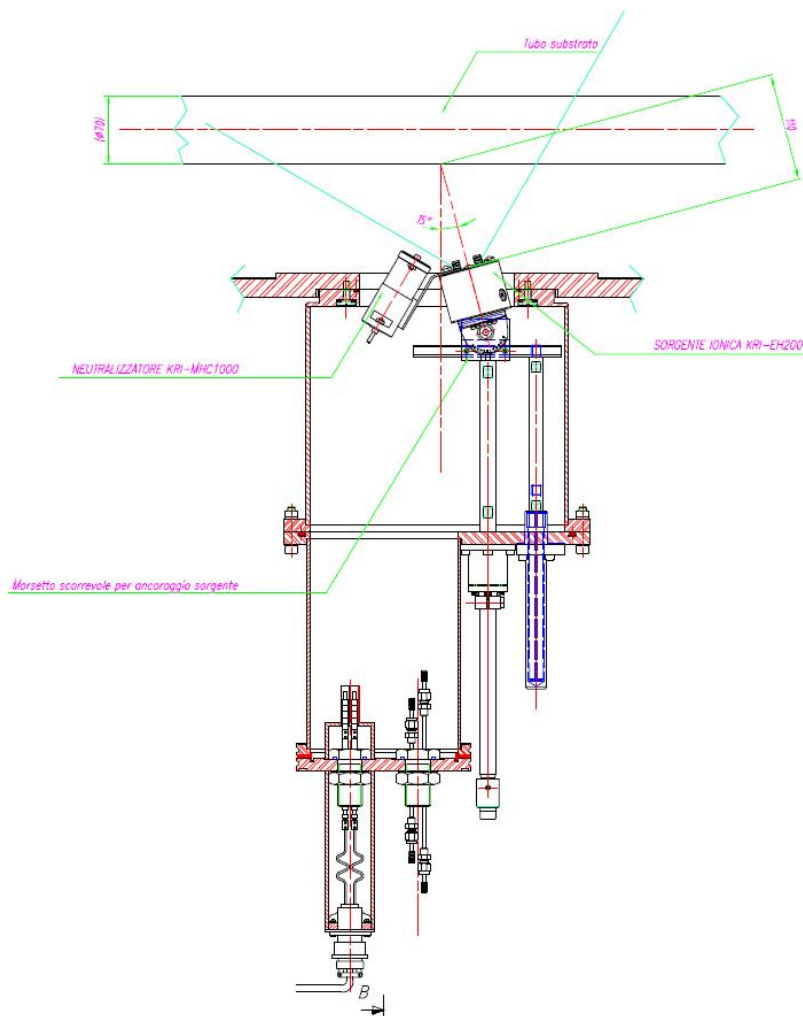


Figura 4. Geometria della configurazione alternata

Per il primo campione realizzato in questa nuova configurazione (WI_009) sono stati utilizzati gli stessi parametri di processo utilizzati per depositare i campioni WI_005 e WI_006. Anche in questo caso gli spessori sono risultati praticamente uguali e non si è riscontrato nessun miglioramento dei parametri ottici. Come passo successivo è sembrato ovvio depositare un nuovo campione (WI_010) con gli stessi parametri di processo del campione WI_008; anche il campione realizzato in queste condizioni non mostrava alcuna differenza di spessore a dimostrazione ancora una volta dell'inefficacia del processo IBAD.

Poiché dal punto di vista geometrico l'ultima configurazione adottata era la migliore possibile in quanto minimizzava la distanza cannone substrato, l'ultima cosa che restava da fare per realizzare processi più energetici era quella di abbassare la pressione di processo durante il funzionamento del cannone ionico. Il primo tentativo è stato condotto abbassando la pressione a 0.2 μ bar. Per rendere possibile questa nuova condizione di deposizione, i due processi, quello di sputtering e quello IBAD, non potevano operare simultaneamente essendo troppo bassa la pressione di lavoro per il processo di sputtering, pertanto, è stato prima depositato il film di Tungsteno nelle stesse condizioni dei campioni precedenti e poi, solo dopo aver spento l'alimentazione del target di Tungsteno, è stato acceso il cannone ionico con una pressione in camera di processo di 0.2 μ bar. Il film di Tungsteno è stato quindi fatto pendolare 10 volte davanti al solo cannone ionico. La misura dello spessore di questo campione (WI_011) mostrava quasi un dimezzamento dello spessore, che passava dai circa 80 Å del campione senza IBAD, ai 47 Å del campione con IBAD. Visto che era stato possibile individuare delle condizioni di lavoro in cui il fascio ionico aveva un'energia tale da interferire con il film depositato per sputtering, si è pensato di ripetere il processo di deposizione del campione WI_011 facendo però un solo passaggio davanti al cannone ionico alla pressione di 0.2 μ bar (Campione WI_012). Nonostante la riduzione di circa 10 Å nello spessore del film realizzato in quest'ultima modalità, le proprietà ottiche erano ancora molto simili a quelle del film cresciuto senza IBAD. Probabilmente non c'era alcun beneficio evidente a causa dello spessore troppo grande del film di Tungsteno depositato. Si è quindi proceduto diminuendo lo spessore di Tungsteno su cui doveva agire il fascio ionico ad ogni pendolamento: quest'obiettivo è stato ottenuto aumentando la velocità di traslazione del porta-substrato da 2000 a 8000 mm/min, e facendo pendolare il porta-substrato 4 volte davanti alle sorgenti e non più una volta in modo da avere sempre lo stesso spessore depositato in condizione di cannone ionico spento. Questa velocità di traslazione è stata inizialmente utilizzata sia per il processo di sputtering che per il passaggio davanti al cannone ionico; il campione realizzato in questa modalità è stato individuato dalla sigla WI_013. I campioni successivi sono stati invece depositati diminuendo la velocità di traslazione del porta-substrati davanti al cannone ionico dando così più tempo al cannone ionico di agire sul film di Tungsteno. In tabella 4 sono riportati i parametri di processo comuni a tutta la prima serie di campioni realizzati in configurazione alternata, mentre in tabella 5 sono riportati i campioni di questa prima serie con le relative velocità di traslazione davanti al cannone ionico, gli spessori e le velocità di deposizione.

Tabella 4. Parametri di processo per la realizzazione in configurazione alternata di film sottili di W con ausilio del cannone ionico

Potenza W (Watt)	2500
Flusso Ar al catodo (sccm)	50
Pressione di esercizio per il deposito del Tungsteno (μ bar)	1
Flusso Ar al cannone (ION+HOL) (sccm)	5.4+10
Pressione di esercizio utilizzo cannone ionico (μ bar)	0.2
Potenziale cannone (V)	300
Velocità traslazione del processo di sputtering (mm/min)	8000
Velocità di rotazione del porta-substrati (rpm)	60
Numero di pendolamenti complessivi	4

Tabella 5. Velocità di traslazione del carrello davanti al cannone ionico, spessori e velocità di deposizione della prima serie di campioni realizzati con la tecnica IBAD in modalità in alternata

Campione	Velocità traslazione davanti al cannone ionico (mm/min)	Spessore (Å)	Velocità di deposizione (Å/ciclo)
W_255	-	74.4	18.6
WI_013	8000	79.7	19.9
WI_014	4000	71.6	17.9
WI_017	2000	72.6	18.2
WI_018	1000	55.4	13.9
WI_019	500	28.5	7.1

Il primo campione riportato in tabella 5 si riferisce al film di Tungsteno realizzato con velocità di traslazione di 8000 mm/min senza l'ausilio del cannone ionico, che è stato considerato il campione rispetto al quale valutare eventuali miglioramenti delle proprietà ottiche dei film realizzati con l'assistenza della tecnica IBAD. La prima cosa che si può notare dalla tabella 5 è che, quando la velocità di traslazione davanti al cannone ionico era alta, non si avevano variazioni significative della velocità di deposizione, viceversa, quando la velocità di traslazione era uguale o inferiore 1000 mm/min, la riduzione dello spessore era tanto più consistente quanto più bassa era la velocità di traslazione. In particolare, quando la velocità di traslazione era pari a 500 mm/min, il passaggio davanti al cannone era così lento che il processo di asportazione di materiale prevaleva nettamente su quello di deposizione.

Poiché il campione WI_019 era molto sottile, è stato nuovamente depositato facendo pendolare 10 volte il substrato davanti alle sorgenti. Il campione WI_020 realizzato in queste nuove condizioni, aveva sì uno spessore maggiore di 34.1 Å, ma la velocità di deposizione si era praticamente dimezzata passando da 7.1 Å a 3.4 Å per ciclo a testimonianza della forte non linearità del processo in esame.

Per tutti i campioni realizzati in modalità alternata è stata fatta la stima dei parametri ottici n e k che sono riportati in figura 5. In questo caso si è preferito utilizzare la tecnica dell'inversione spettrofotometrica poiché questa tecnica offriva il vantaggio di poter caratterizzare otticamente i campioni fino alla lunghezza d'onda di 2500 nm. Lo strumento utilizzato per la misura della riflettanza e trasmittanza nella regione UV-VIS-NIR è stato uno spettrofotometro lambda 900 della Perkin-Elmer equipaggiato con una sfera integratrice di 15 cm di diametro.

Dall'analisi della figura 5, risulta evidente che al diminuire della velocità di traslazione del porta-substrati davanti al cannone ionico i valori di n tendevano ad abbassarsi. Per quanto invece riguarda il k , non si avevano miglioramenti rispetto al campione realizzato senza l'ausilio della tecnica IBAD, anzi le proprietà riflettenti del materiale sembravano peggiorare ulteriormente con l'introduzione della tecnica IBAD.

A questo punto si è ipotizzato che lo spessore depositato ad ogni oscillazione davanti al target di Tungsteno fosse stato ridotto eccessivamente, per cui il tentativo successivo è stato quello di provare ad aumentare questo spessore facendo passare la velocità di traslazione davanti al target di Tungsteno da 8000 a 7000 mm/min. Com'era prevedibile, lo spessore del nuovo campione depositato, il campione WI_021, era aumentato rispetto a quello del campione WI_020, passando da 34.1 Å a 64.5 Å, con un miglioramento della velocità di deposizione di circa 3 Å per ciclo. La stima dei parametri ottici del campione WI_021 riportata in figura 6, sebbene mostrasse un miglioramento nella pendenza del k rispetto all'omologo campione realizzato a 8000 mm/min, restava sempre peggiore di quello realizzato senza IBAD.

I campioni fin qui esaminati sono stati tutti realizzati alla massima tensione di funzionamento del cannone ionico, pertanto, si poteva ipotizzare che la causa del mancato miglioramento fosse da imputare alle energie troppo alte degli ioni Argon, che invece di migliorare l'impacchettamento del film depositato, causavano un maggior disordine nella struttura. Si è pensato quindi di depositare una serie di campioni questa volta riducendo la tensione applicata al cannone ionico. In pratica, i campioni sono stati tutti realizzati come il campione WI_020 con l'unica differenza che è stata variata la tensione applicata al cannone ionico. In tabella 6 è riportata la lista dei campioni realizzati in ordine di tempo. Com'era prevedibile la velocità di deposizione aumentava al diminuire del potenziale applicato al cannone ionico.

La stima dei parametri ottici effettuata sempre tramite la tecnica dell'inversione spettrofotometrica è mostrata in figura 7. La figura 7 mostra che c'era un miglioramento del coefficiente d'estinzione diminuendo il potenziale di catodo fino a raggiungere il massimo per 175 V, dopodiché si aveva un nuovo peggioramento al diminuire del potenziale di catodo. Il campione W_255 realizzato senza l'assistenza del cannone ionico rispettava quest'andamento, pertanto, un miglioramento era stato ottenuto utilizzando il cannone ionico ma purtroppo questo miglioramento risultava poco significativo rispetto a quello necessario per rendere il materiale adatto agli scopi del progetto.

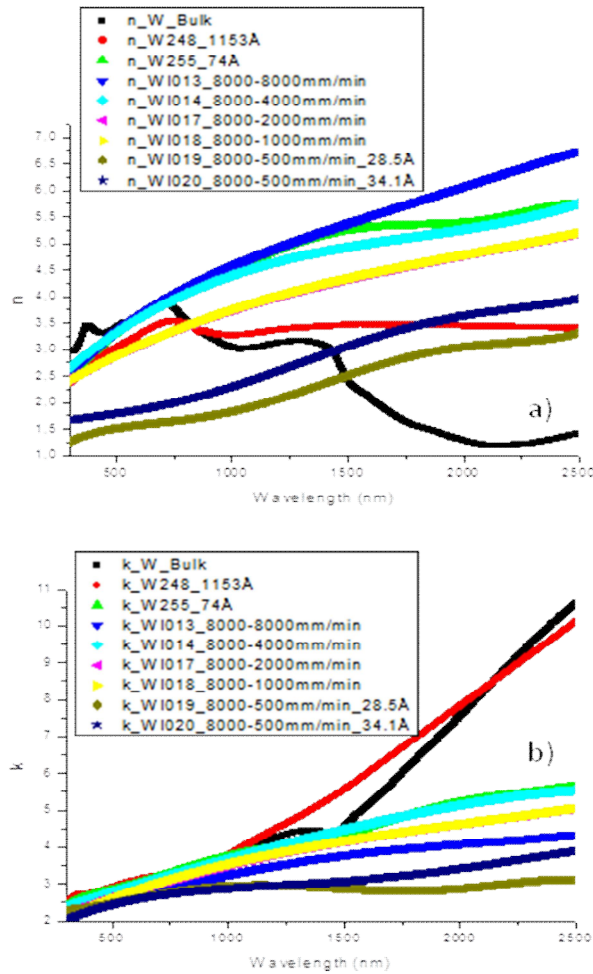


Figura 5. Indice di rifrazione (grafico a) e coefficiente di estinzione (grafico b) dei film di W realizzati con la tecnica IBAF in modalità alternata a confronto con parametri ottici del Tungsteno di riferimento e dei film di Tungsteno dei campioni W_248 e W_255 ottenuti senza l'assistenza del cannone ionico

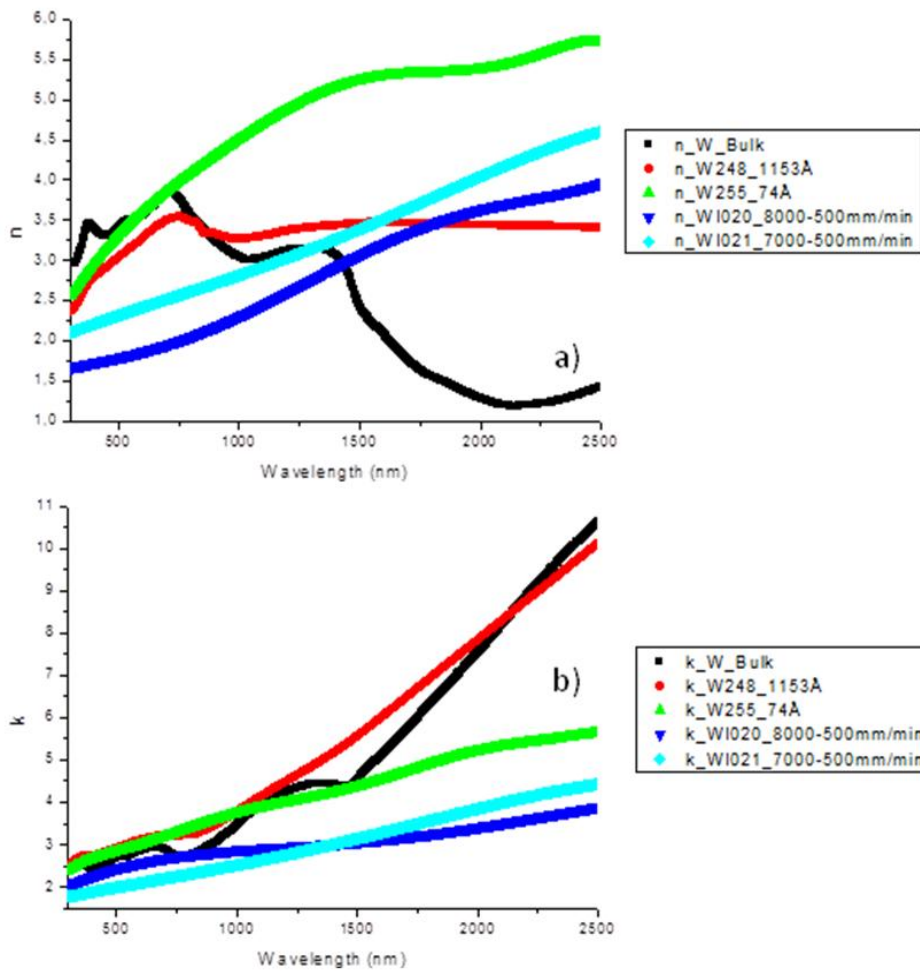


Figura 6. Indice di rifrazione (grafico a) e coefficiente di estinzione (grafico b) dei film di W realizzati a diverse velocità di traslazione davanti al target di Tungsteno con la tecnica IBAD in modalità alternata a confronto con parametri ottici del Tungsteno di riferimento e dei film di Tungsteno dei campioni W_248 e W_255 ottenuti senza l'assistenza del cannone ionico

Tabella 6. Velocità di deposizione dei film sottili di Tungsteno in modalità alternata al variare del potenziale applicato al cannone ionico

Campione	Potenziale del cannone ionico (V)	Cicli	Spessore (Å)	Velocità di deposizione (Å/ciclo)
W_255	0	4	74.4	18.6
WI_020	300	10	34.1	3.4
WI_022	250	10	50.6	5.1
WI_023	200	10	59.8	6.0
WI_024	150	8	88.3	11.0
WI_025	100	5	84.5	16.9
WI_026	225	12	69.4	5.8
WI_027	175	10	70.4	7.0

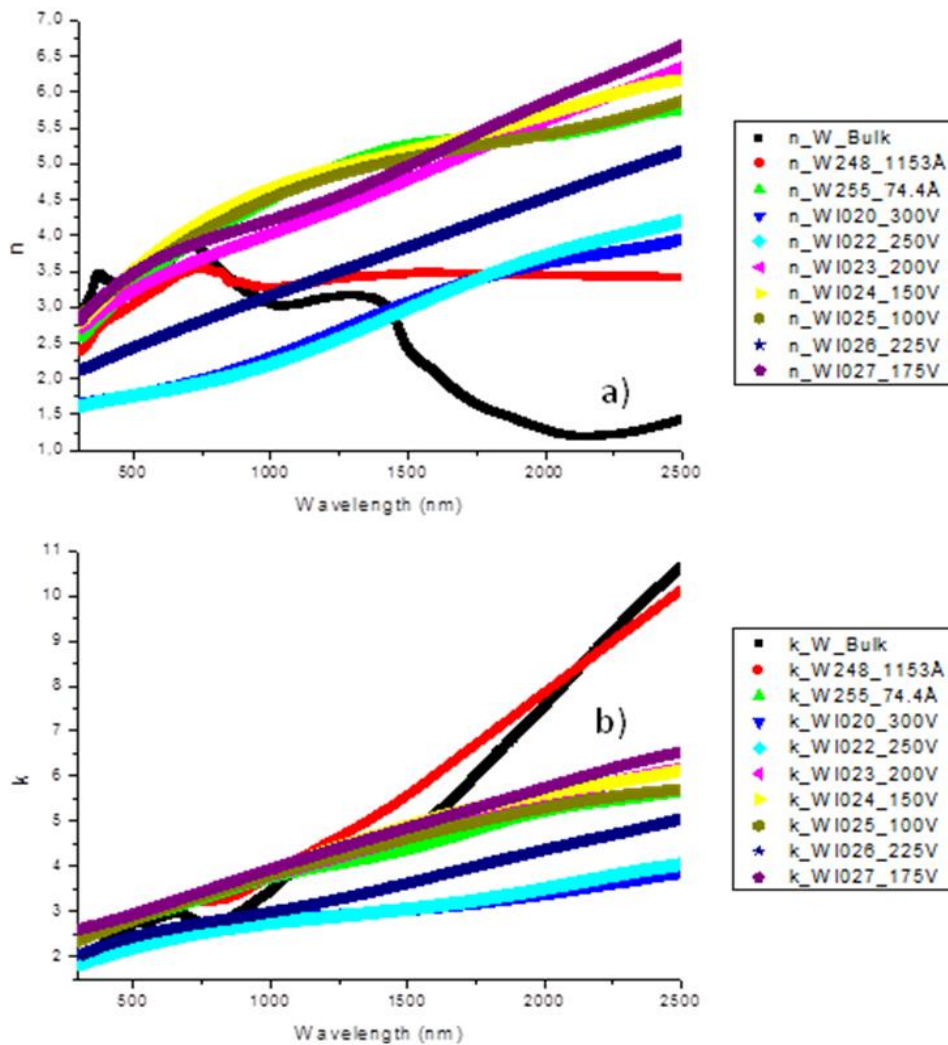


Figura 7. Indice di rifrazione (grafico a) e coefficiente di estinzione (grafico b) dei film di W realizzati a diversi potenziali applicati al cannone ionico in modalità alternata a confronto con i parametri ottici del Tungsteno di riferimento e dei film di Tungsteno dei campioni W_248 e W_255 ottenuti senza l'assistenza del cannone ionico

L'ulteriore tentativo effettuato è stato quello di depositare nuovamente il campione WI_027, questa volta però sottoponendo il substrato di vetro a dei pretrattamenti. In pratica, il substrato è stato sottoposto in sequenza a un plasma ionico, a un riscaldamento e, infine, a un plasma elettronico. La speranza era quella che i pretrattamenti potessero aiutare la crescita di una struttura cristallina termodinamicamente più energetica e, quindi, con proprietà metalliche migliori, ma purtroppo ciò non è avvenuto come si può vedere in figura 8 (campione WI_029).

A questo punto dell'attività sperimentale è stata presa in considerazione l'ipotesi che il fallimento dei test fin qui condotti fosse dovuto al tipo di substrato utilizzato, che avendo una struttura amorfa, non favoriva la crescita di un Tungsteno con una struttura cristallina ordinata ad alto impacchettamento. Per questo motivo è stato prodotto un campione con gli stessi parametri di processo del campione WI_027, ma questa volta depositando prima sul substrato di vetro un film sottile di AlN, che è un solido covalente che cristallizza nella struttura esagonale della wurtzite con 4 atomi nella cella unitaria. L'idea di base era quella di creare le condizioni per favorire la crescita di una struttura cristallina sin dalla deposizione dei primi strati monoatomici di Tungsteno. Questo campione dalla sigla WI_030 è stato caratterizzato otticamente e i risultati sono mostrati sempre in figura 8.

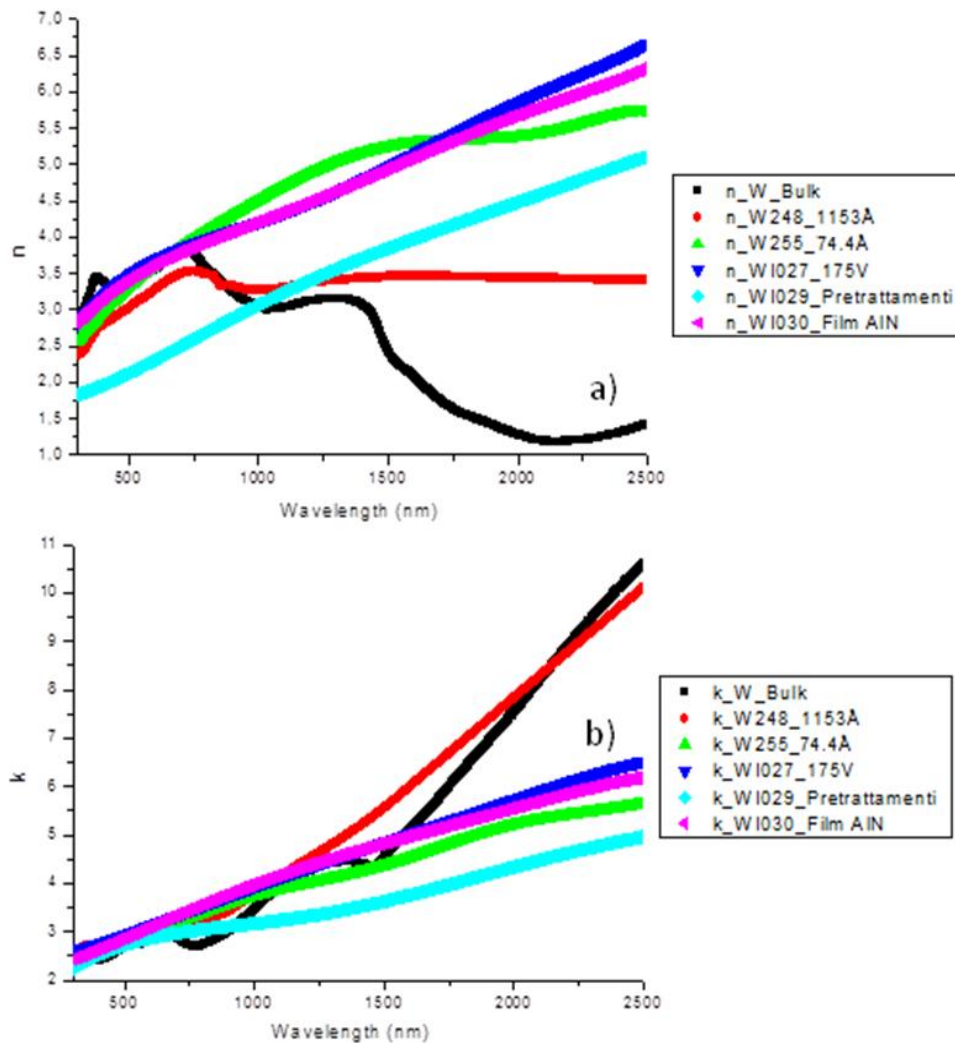


Figura 8. Indice di rifrazione (grafico a) e coefficiente di estinzione (grafico b) dei film di W realizzati come il campione WI_027 ma pretrattando il substrato o deponendo prima un sottile strato di AIN a confronto con i parametri ottici del Tungsteno di riferimento, del Tungsteno WI_027 e dei film di Tungsteno dei campioni W_248 e W_255 ottenuti senza l'assistenza del cannone ionico

La figura 8 mostra che anche in questo caso dal punto di vista delle proprietà ottiche non si sono avuti miglioramenti sperati. La presenza di un film di AIN non comportava assolutamente nessun miglioramento delle curve di n e k.

I test sperimentali condotti in modalità alternata hanno permesso di utilizzare il cannone ionico in maniera ottimale, in pratica, sono state esplorate tutte le possibili condizioni di deposizione, da quella ad alta energia, in cui l'interazione degli ioni Argon era talmente forte da causare prevalentemente l'etching del materiale depositato, a quella a più bassa energia, in cui l'interazione degli ioni era praticamente assente, e nonostante ciò, non si sono ottenuti miglioramenti significativi sull'impacchettamento del materiale. Questo risultato non lasciava nessun dubbio sul fatto che, per migliorare le proprietà metalliche di film sottili di Tungsteno, l'unica strada da seguire era quella di rendere disponibile l'energia degli ioni del cannone in simultanea con la formazione della struttura del film metallico. Pertanto, si è ritornati alla configurazione confocale intervenendo sia sulla geometria del sistema sia sui parametri di deposizione, in modo da promuovere condizioni più energetiche di processo. Riguardo al primo punto, il cannone ionico è stato collocato leggermente fuori dal suo alloggiamento in modo da avvicinarlo al substrato. La nuova configurazione è stata implementata in modo da avere ancora un fuori asse di 8 cm, e l'angolo tra l'asse di simmetria del cannone e la perpendicolare al substrato in questa nuova configurazione risultava pari a 62°.

con una distanza tra cannone elettronico e substrato uguale a 22 cm. Riguardo al secondo punto, l'unica strada percorribile per incrementare l'energia degli ioni emessi dal cannone ionico era quella di lavorare alla pressione di processo più bassa possibile, pertanto sono state fatte una serie di prove per individuare questa pressione che è risultata pari a 0.4 μbar . In tabella 7 sono riportati i parametri di processo e la velocità di deposizione utilizzate per realizzare il film sottile di Tungsteno senza l'assistenza del cannone ionico, mentre in figura 9 è riportata la sua caratterizzazione ottica.

Tabella 7. Parametri di processo e velocità di deposizione del film Tungsteno realizzati con la tecnica sputtering alla pressione di 0.4 μbar

Campione	Potenza di sputtering (W)	Flusso Ar al catodo (sccm)	Pressione (μbar)	Velocità di rotazione (rpm)	Velocità di traslazione (mm/min)	Cicli	Spessore (Å)	Velocità di deposizione (Å/ciclo)
W_258	2500	30	0.4	60	8000	7	116	16.6

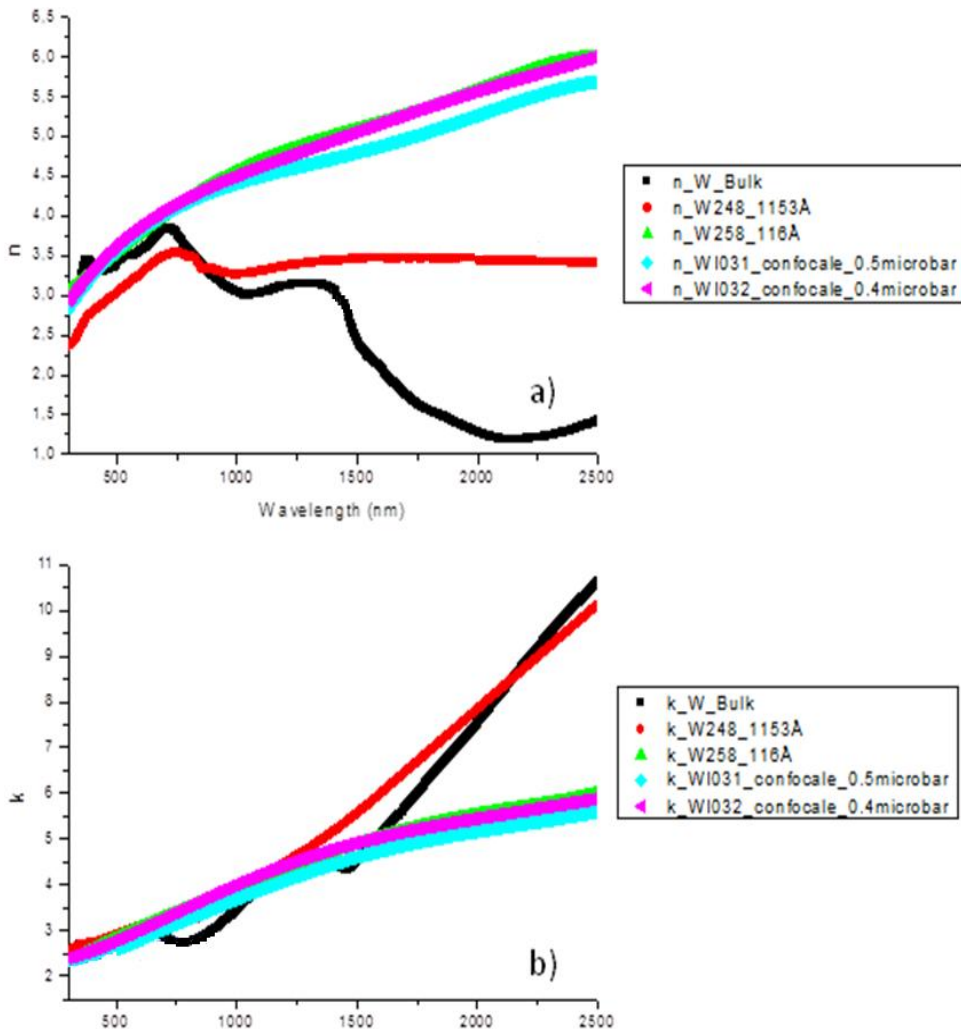


Figura 9. Indice di rifrazione (grafico a) e coefficiente di estinzione (grafico b) dei film di W realizzati a bassa pressione di processo con e senza l'ausilio del cannone ionico in modalità confocale a confronto con i parametri ottici del Tungsteno di riferimento e dei film di Tungsteno dei campioni W_248 e W_258 ottenuti senza l'ausilio del cannone ionico

In questa nuova configurazione confocale sono stati depositati due campioni con l'assistenza del cannone ionico il primo alla pressione di 0.5 μbar e il secondo alla pressione di 0.4 μbar , entrambi con un potenziale applicato al cannone di 300V (campione WI_031 e WI_032). L'obiettivo era quello di valutare la dipendenza dei parametri ottici dalla pressione di processo. In tabella 8 sono riportate le velocità di deposizioni di questi due processi, che risultano praticamente uguali a quella ottenuta senza l'assistenza del cannone ionico, a dimostrazione del fatto che l'energia degli ioni Argon non era sufficientemente alta da innescare un processo di etching significativo.

Tabella 8. Velocità di deposizione dei film sottili di Tungsteno realizzati in modalità confocale al variare della pressione di deposizione

Campione	Potenziale del cannone ionico (V)	Pressione (μbar)	Cicli	Spessore (Å)	Velocità di deposizione (Å/ciclo)
WI_031	300	0.5	4	67.3	16.8
WI_032	300	0.4	4	64.5	16.1

Le caratterizzazioni ottiche di questi campioni sono riportate in figura 9 insieme a quella del campione realizzato senza l'assistenza del cannone ionico. Ancora una volta gli n e k non mostravano alcun miglioramento rispetto a quelli del campione realizzato senza l'ausilio del cannone ionico. Per quanto invece riguarda la dipendenza degli n e k dalla pressione di processo, risultava che il campione realizzato a 0.4 μbar era leggermente migliore di quello realizzato a 0.5 μbar .

Poiché non c'era alcun beneficio apprezzabile abbassando la pressione di processo a 0.4 μbar si è cercato di abbassare ulteriormente la pressione portandola a 0.3 μbar . Per condurre il processo di sputtering con questo valore di pressione, si è dovuto abbassare la potenza applicata al target di Tungsteno. L'abbassamento di potenza è stato abbastanza consistente poiché si è passati da 2500 W a 400 W e, nonostante la potenza del processo di sputtering fosse così bassa, di tanto in tanto durante la deposizione del film si osservavano delle scariche. Infine, la velocità di traslazione è stata abbassata a 500 mm/min per compensare la riduzione della velocità di deposizione dovuta all'abbassamento della potenza di sputtering. A causa dell'instabilità delle condizioni di processo, è stato necessario verificare la riproducibilità dei film, pertanto, sono stati depositati due campioni, il primo, WI_033, effettuando 7 pendolamenti davanti al target di Tungsteno il secondo, WI_034, effettuando solo 3 pendolamenti. Le proprietà ottiche dei due campioni sono riportate in figura 10. Osservando questa figura risultano evidenti due cose: la prima è che ancora una volta non c'era stato alcun miglioramento delle proprietà ottiche dei film sottili di Tungsteno, la seconda è che il processo in queste condizioni era poco ripetibile a causa della pressione di processo che era troppo bassa. Riguardo al primo punto è stato possibile imputare l'insuccesso della prova all'inefficacia del cannone ionico, infatti, come risultava dai valori delle tensioni applicate al target di Tungsteno, le energie messe in gioco durante il processo di sputtering a 0.3 μbar erano addirittura superiori a quelle utilizzate nei processi a 0.4 μbar nonostante la potenza applicata in quest'ultimo caso fosse notevolmente maggiore. Riguardo al secondo punto, la scarsa ripetibilità del processo era evidente anche dalle velocità di deposizione, infatti, il campione WI_033 era stato depositato con una velocità di 34.6 Å/ciclo mentre il campione WI_034 era stato depositato con una velocità di 40.8 Å/ciclo. Nessun altro tentativo è stato condotto con questi parametri di processo poiché le condizioni di deposizione erano troppo instabili per procedere con ulteriori prove sperimentali.

Poiché in modalità confocale erano state testate tutte le possibili condizioni di deposizione per massimizzare l'energia del cannone ionico, compatibilmente con quelle che erano le caratteristiche funzionali del sistema di sputtering, il passo successivo è stato quello di modificare drasticamente la geometria del sistema di deposizione, infatti, l'unica cosa che si poteva ancora fare per migliorare l'efficienza del cannone ionico era avvicinare il più possibile il cannone al substrato. Per fare ciò il cannone è stato portato fuori dalla sua camera di alloggiamento e montato su un supporto fissato a metà strada tra il target di Tungsteno e la camera d'alloggiamento del cannone ionico. In questa nuova posizione, il fuori asse era di solo 2 cm e l'angolo formato dall'asse di simmetria del cannone e la perpendicolare al substrato era

pari a 60°, con una distanza tra cannone ionico e substrato uguale a circa 10 cm. Questa nuova configurazione presentava due grandi problemi, il primo è che il cannone ionico era esposto direttamente al bombardamento da parte del target di Tungsteno, il secondo è che il cannone risentiva fortemente dei flussi di Argon che interessavano il target di Tungsteno.

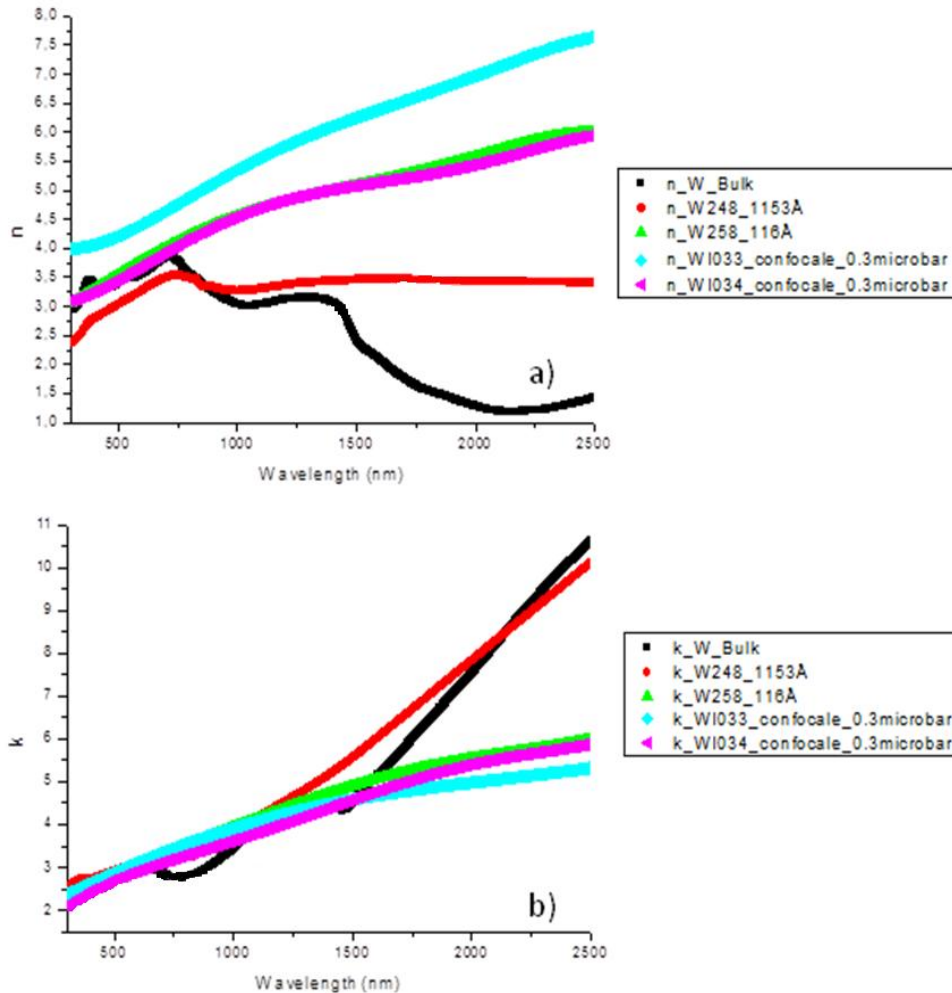


Figura 10. Indice di rifrazione (grafico a) e coefficiente di estinzione (grafico b) dei film di W realizzati a 0.3 μ bar con l'ausilio del cannone ionico in modalità confocale a confronto con i parametri ottici del Tungsteno di riferimento e dei film di Tungsteno dei campioni W_248 e W_258 ottenuti senza l'ausilio del cannone ionico

Il primo campione prodotto con questa nuova configurazione, il campione WI_035, è stato realizzato con una pressione di processo che oscillava tra 0.4 e 0.5 μ bar, una velocità di traslazione di 1000 mm/min e un potenziale del fascio ionico di 211 V. In questo caso non è stato possibile aumentare il potenziale del fascio ionico poiché il flusso di Argon in uscita dai distributori di gas del catodo di Tungsteno entrava in parte nel cannone ionico alzando la corrente e diminuendo il potenziale del fascio ionico. Il campione successivo, il WI_036 è stato realizzato nelle stesse condizioni del WI_035 con la differenza che per riuscire a portare il potenziale del cannone ionico a 300 V si è abbassato il flusso di Argon del cannone ionico da 5.4 a 2.2 scfm. La figura 11 riporta l'andamento dei parametri ottici di questi due campioni da cui si desume che il campione WI_036 presenta un leggero miglioramento delle proprietà ottiche ma ancora niente di significativo per le finalità del progetto. L'ultima prova di deposito è stata effettuata nelle stesse condizioni del campione WI_036 ma con velocità di traslazione di 8000 mm/min in modo da consentire al cannone di agire su spessori minori di metallo ad ogni oscillazione davanti al target. In questo caso si è ottenuto forse il campione con le proprietà metalliche migliori, come si può vedere in figura 11, ma si è ancora lontani

dall'averne un materiale con le proprietà ottiche adatte alla realizzazione di un filtro interferenziale ceramico-metallico. In tabella 9 sono riportati gli spessori e le relative velocità di deposizione dei film sottili realizzati in questa ultima configurazione.

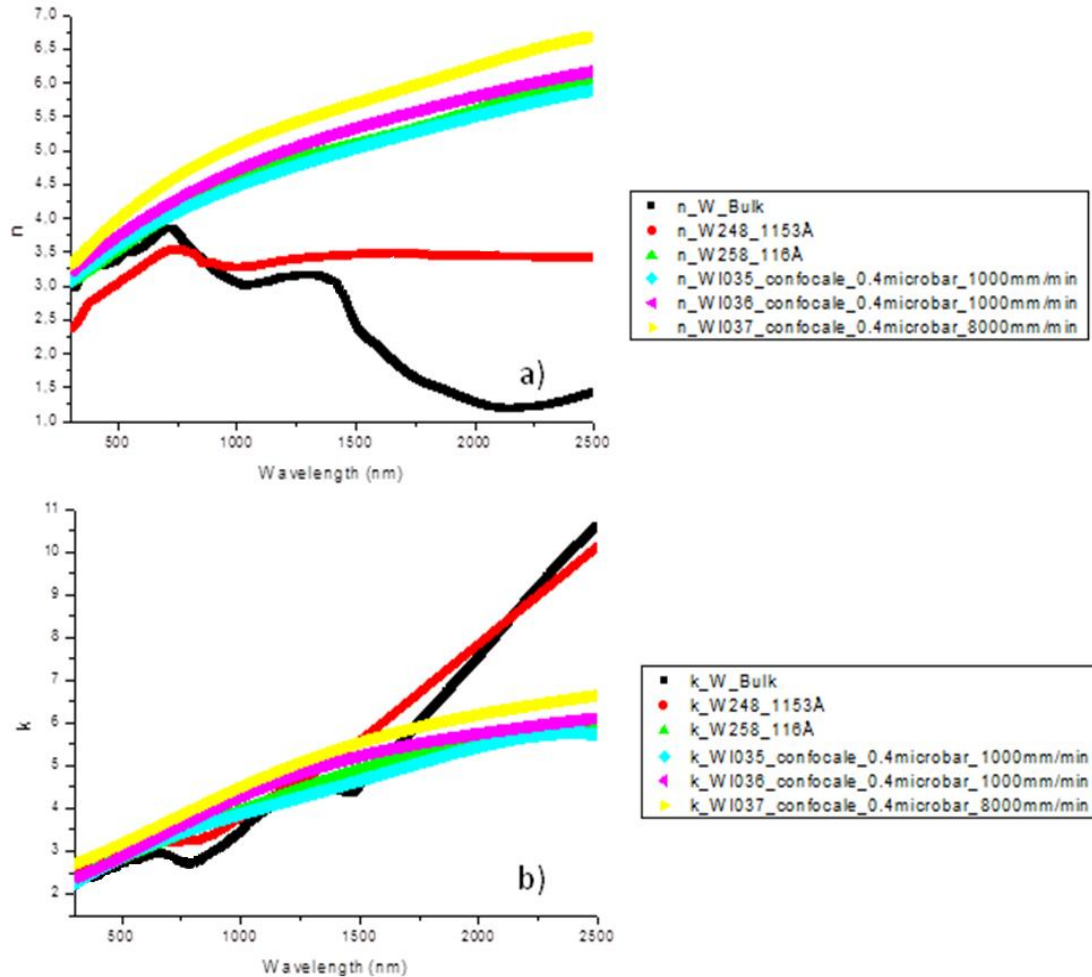


Figura 11. Indice di rifrazione (grafico a) e coefficiente di estinzione (grafico b) dei film di W realizzati in modalità confocale con il cannone ionico montato ad una distanza di 10 cm dal substrato a confronto con i parametri ottici del Tungsteno di riferimento e dei film di Tungsteno dei campioni W_248 e W_258 ottenuti senza l'ausilio del cannone ionico

Tabella 9. Velocità di deposizione dei film sottili di Tungsteno realizzati in modalità confocale con il cannone ionico montato ad una distanza di 10 cm dal substrato

Campione	Potenziale del cannone ionico (V)	Pressione (μbar)	Velocità di traslazione (mm/min)	Cicli	Spessore (Å)	Velocità di deposizione (Å/ciclo)
WI_035	211	0.4-0.5	1000	1	123.7	123.7
WI_036	300	0.4-0.5	1000	1	119.5	119.5
WI_037	300	0.4-0.5	8000	8	101.7	12.7

L'ultima considerazione da fare sulla configurazione con il cannone ionico fuori la sua camera d'alloggiamento riguarda l'affidabilità del processo di deposizione in queste condizioni. Il bombardamento a cui era sottoposta la sorgente ionica da parte delle particelle metalliche di Tungsteno causava il surriscaldamento della sorgente e l'impossibilità di accendere la sorgente dopo pochi processi di

deposizione a causa della perdita dell'isolamento tra le varie parti della sorgente. Bisogna dire che tra le varie raccomandazioni della casa costruttrice, vi era quella che riguardava il montaggio della sorgente nella camera di processo, da eseguire in modo da evitare che la sorgente fosse investita direttamente dal fascio di una qualunque sorgente nelle vicinanze. Pertanto, il montaggio della sorgente nell'angolo di vista del target di Tungsteno deve essere considerato una forzatura fatta a tuncum per valutare eventuali benefici sulle proprietà ottiche dei materiali.

A questo punto dell'attività sperimentale, tutti i test compatibili con caratteristiche tecniche e geometriche del sistema di deposizione erano stati condotti ma i miglioramenti poco significativi che mostravano i parametri ottici dei film realizzati, li rendevano inadatti agli scopi del progetto. Riepilogando, le cause che impedivano di realizzare un film sottile dalle proprietà ottiche desiderate potevano essere le seguenti:

- la geometria della camera di processo che non consentiva una disposizione del cannone ionico in confocale, tale da avere angoli e distanze adeguate ad ottenere urti efficaci al solo miglioramento delle proprietà ottiche del film sottile;
- l'incompatibilità della tecnica IBAD con la tecnica di deposizione del magnetron sputtering a causa della pressione di processo troppo alta della tecnica di sputtering che non consentiva di fornire l'energia sufficiente agli ioni Argon del cannone.

Per quanto riguarda il primo punto, allo stato di avanzamento del progetto, non era proponibile la realizzazione di una nuova camera di processo con una geometria più adatta agli scopi del progetto sia per i tempi di realizzazione sia per i costi da affrontare. Per quanto invece riguarda la possibilità di fornire più energia agli ioni Argon del cannone, si poteva acquistare un nuovo cannone capace di fornire un'energia maggiore agli ioni Argon e/o acquistare un catodo per lo sputtering capace di lavorare a più bassa pressione.

Riguardo al primo punto, l'incognita principale riguardava la possibilità di montare nella camera di processo una sorgente a energia più alta, infatti, maggiore è l'energia da fornire agli ioni, maggiori sono le dimensioni della sorgente ionica. Sembrava quindi più fattibile l'acquisto di un catodo per la bassa pressione, in ogni caso, qualunque scelta si fosse fatta, bisognava intervenire con degli investimenti economici per acquisire nuovi componenti. Una strada alternativa, che non richiedeva l'acquisizione di nuovi componenti ed aveva dei buoni margini di successo, era quella di sostituire film sottili di Tungsteno con film sottili di materiali metallici compositi. Nel paragrafo successivo saranno illustrati i risultati più interessanti ottenuti nella prima fase della sperimentazione di questi materiali metallici compositi.

2.2 I compositi metallici

I materiali metallici compositi sono stati realizzati sull'impianto di deposizione ENEA montando il target di Tungsteno e quello di Alluminio su due catodi posti uno di fronte all'altro e accendendo simultaneamente i due target (modalità co-sputtering), infatti, questa configurazione era l'unica che garantiva di disperdere un metallo dentro l'altro senza il rischio di realizzare strutture multistrato. Prima di iniziare a depositare i film sottili compositi in modalità co-sputtering, è stata stimata la velocità di deposizione dei due metalli in funzione della potenza applicata ai rispettivi catodi. Questo ha permesso di fissare di volta in volta le percentuali in volume dei singoli metalli che componevano il film sottile. A tal proposito sono stati depositati due film di W e due film di Al, uno a bassa potenza e l'altro ad alta potenza. I film sottili di Tungsteno sono stati depositati tramite un catodo Standard Magnetron alimentato da un generatore DC di 5 kW su cui era montato un target con larghezza ed altezza pari rispettivamente a 8 cm e a 38 cm. I film sottili di Alluminio sono stati invece depositati tramite un catodo Dual Magnetron alimentato da un generatore MF di 10 kW su cui erano stati montati due target con larghezza ed altezza pari rispettivamente a 7.2 cm e a 38 cm. I film dei singoli metalli sono stati depositati alla pressione di 10 μ bar, con una velocità di traslazione del porta-substrato di 6000 mm/min e con una velocità di rotazione di 60 rpm. I campioni sono stati tutti depositati su substrati di vetro e i loro spessori sono stati misurati meccanicamente

mediante un profilometro superficiale Tencor P-10. Le potenze utilizzate per realizzare i campioni di Tungsteno e Alluminio con le rispettive velocità di deposizione sono riportate in tabella 10.

Tabella 10. Potenze impiegate per realizzare i campioni di Tungsteno e di Alluminio con le rispettive velocità di deposizione

Campione	Potenza applicata (Watt)	Velocità di deposizione (Å/pass)
W_Bassa Potenza	1000	9.5
W_Alta Potenza	2500	19.9
Al_Bassa Potenza	1000	11.4
Al_Alta Potenza	2500	27.6

Tutte le altre velocità di deposizione sono state ricavate interpolando linearmente le due velocità di deposizione misurate sperimentalmente per ciascun metallo. La figura 12 mostra l'andamento delle velocità di deposizione in funzione della potenza di catodo per il Tungsteno e per l'Alluminio.

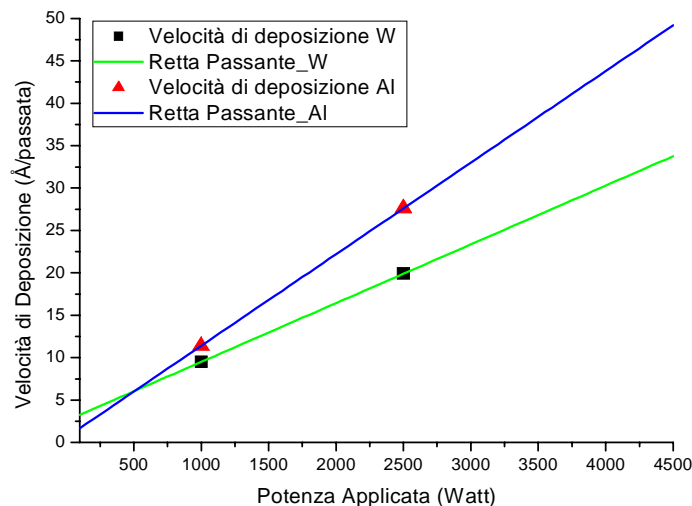


Figura 12. Velocità di deposizione in funzione della potenza applicata al catodo del Tungsteno e al catodo dell'Alluminio

In teoria, sono infinite le combinazioni di potenza che danno luogo a un rapporto volumetrico prestabilito tra i due metalli; si è pertanto deciso di operare fissando la potenza del metallo da disperdere a 1000 W, valore più basso utilizzato nella fase di valutazione delle velocità di deposizione dei due metalli, e si è calcolata mediante le curve in figura 12 la potenza per depositare la matrice metallica in modo da assicurare il rapporto volumetrico desiderato. Quest'approccio è stato seguito quasi sempre, ad eccezione dei casi in cui i rapporti volumetrici erano talmente squilibrati tra i due metalli, da obbligare a ridurre la potenza del metallo disperso in modo che la potenza richiesta per depositare la matrice fosse in specifica per l'impianto. Invece, per quanto riguarda lo spessore depositato per ogni pendolamento e la dimensione delle particelle disperse nella matrice metallica, si è giocato sulla velocità di traslazione e rotazione del porta-substrato davanti ai target metallici.

I primi due campioni sono stati realizzati con una velocità di traslazione del porta-substrati pari a 6000 mm/min, con una velocità di rotazione del tubo pari a 60 rpm e con una pressione di camera di processo di 10 µbar. Con questi parametri è stato prodotto il campione WAl_001 con il 65% di Tungsteno e il 35% di Alluminio in volume, e il campione WAl_002 con le percentuali volumetriche invertite dei due metalli. In tabella 11 sono riportate le potenze applicate ai catodi di W e di Al per ottenere le percentuali volumetriche desiderate e le velocità di deposizione dei materiali realizzati.

Tabella 11. Potenza applicata ai catodi di W e di Al per ottenere le percentuali volumetriche desiderate per i campioni WAI_001 e WAI_002e velocità di deposizione di questi campioni

Campione	Potenza del Tungsteno (W)	Potenza dell'Alluminio (W)	Percentuali volumetriche	Spessore (Å)	Cicli	Velocità di deposizione (Å/ciclo)
WAI_001	2700	1000	65%W/35%Al	96.5	3	32.2
WAI_002	1000	1600	35%W/65%Al	110.3	4	27.6

La stima dei parametri ottici n e k è stata effettuata attraverso la tecnica di inversione spettrofotometrica applicata alle curve di riflettanza e di trasmittanza dei campioni realizzati. Queste curve sono state misurate nell'intervallo spettrale 300-2500 nm con l'ausilio dello spettrofotometro a doppio fascio λ 900 della Perkin Elmer, equipaggiato con sfera integratrice di 15 cm di diametro. I valori di n e k sono mostrati in figura 13 e messi a confronto con gli n e k di un film di Tungsteno e di Alluminio che possono essere presi come riferimento (W_bulk e Al_bulk), la cui fonte bibliografica è [3].

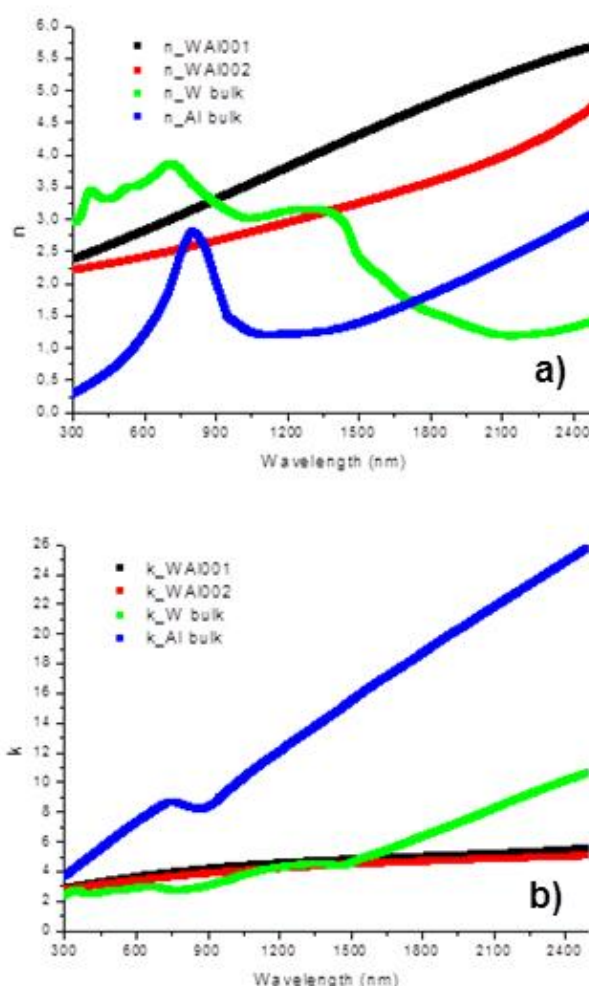


Figura 13. Indice di rifrazione (grafico a) e coefficiente di estinzione (grafico b) dei film metallici composti WAI_001 e WAI_002 a confronto con gli n e k di un Tungsteno e di un Alluminio di riferimento

Dalla figura 13 risulta evidente che entrambi i campioni nella regione del NIR avevano gli indici di rifrazione molto più alti rispetto a quelli dei singoli metalli. Discorso inverso per i valori del coefficiente di estinzione che invece erano molto più bassi di quelli dei metalli di riferimento. Entrambi i comportamenti sono caratteristici di materiali a bassa riflettanza nel NIR e, quindi, non adatti per realizzare filtri assorbitori solari

di tipo interferenziale. Le proprietà ottiche dei due campioni erano molto simili nonostante la diversa composizione volumetrica e, allo stesso tempo, molto diverse rispetto a quelle dei singoli metalli di riferimento, a dimostrazione del fatto che le condizioni di processo erano ancora molto lontane da quelle utili per realizzare un materiale composito. Con molta probabilità le condizioni di processo erano quelle per produrre una soluzione solida dei due metalli. Le attività sperimentali condotte negli anni dai ricercatori ENEA per fabbricare materiali compositi di tipo ceramico-metallico, avevano evidenziato che le dimensioni degli agglomerati di un materiale disperso in un altro, dipendevano fortemente dai tempi di permanenza del substrato davanti al target del materiale da disperdere. Pertanto, una volta fissate le potenze da applicare ai diversi materiali, le dimensioni delle dispersioni sono state variate modificando la velocità di traslazione e di rotazione del porta-substrato. Sulla base di queste considerazioni, sono stati realizzati una serie di campioni con le stesse percentuali volumetriche del campione WAI_002 (35% W e 65% Al) abbassando però la velocità di traslazione e di rotazione del porta-substrato davanti ai target. Sono state scelte le percentuali volumetriche del campione WAI_002 poiché il materiale composito doveva comportarsi otticamente come l'Alluminio nel NIR e nell' IR e come il Tungsteno nel VIS. La tabella 12 riporta le velocità di traslazione e le velocità di rotazione utilizzate per realizzare i compositi metallici con il 35 % di Tungsteno e il 65% di Alluminio in volume. In questa tabella sono riportate anche le velocità di deposizione dei campioni realizzati.

Tabella 12. Velocità di traslazione e di rotazione utilizzate per realizzare i compositi metallici con il 35 % di Tungsteno e il 65% di Alluminio in volume, e rispettive velocità di deposizione

Campione	Velocità di traslazione (mm/min)	Velocità di rotazione (rpm)	Spessore (Å)	Cicli	Velocità di deposizione (Å/ciclo)
WAI_003	6000	30	111.6	4	27.9
WAI_004	3000	15	113.8	2	56.9
WAI_005	3000	20	113.5	2	56.8
WAI_006	3000	10	134.3	2	67.15
WAI_007	1500	10	123.1	1	123.1
WAI_008	1500	6	116	1	116

Come si può vedere in tabella 12, man mano che si riduceva la velocità di traslazione davanti ai target, è stato ridotto anche il numero di cicli in modo da poter confrontare le proprietà ottiche di film sottili dagli spessori simili. Tutti i campioni realizzati sono stati caratterizzati otticamente e la stima dei parametri ottici è stata riportata in figura 14. In questa figura sono riportati anche i parametri ottici del campione WAI_002 in modo da valutare i miglioramenti ottenuti rispetto a questo campione.

La figura 14 mostra come all'aumentare del tempo di permanenza del substrato davanti ai catodi del metallo, si aveva un miglioramento delle proprietà ottiche rispetto a quelle del campione WAI_002, ed il miglior risultato si otteneva in corrispondenza del campione WAI_007 realizzato con una velocità di traslazione di 1500 mm/min e una velocità di rotazione di 10 rpm. Questo campione aveva un indice di rifrazione non molto diverso da quello del campione WAI_002, ma un andamento del coefficiente d'estinzione molto migliore, che s'impennava rapidamente all'aumentare della lunghezza d'onda.

Le condizioni operative utilizzate per realizzare il campione WAI_007 sono da considerarsi condizioni limiti, infatti, il campione WAI_008 realizzato con una velocità di traslazione di 1500 mm/min e una velocità di rotazione di 6 rpm, non effettuava un passaggio completo davanti ai due target. In pratica, anche se la figura 8 mostrava un deterioramento delle proprietà ottiche del film, il risultato ottenuto non era attendibile perché il processo di fabbricazione del campione non era ripetibile. Per rimediare a quest'inconveniente, si poteva abbassare la velocità di traslazione ma questo avrebbe comportato un inspessimento ulteriore del film depositato, rendendolo inadatto alla realizzazione di un filtro interferenziale ceramico-metallico. Bisogna, infatti, considerare che con una velocità di 1500 mm/min si depositava in un solo passaggio davanti ai target circa 100 Å di materiale, che è uno spessore già troppo grande per essere utilizzato nei filtri multistrati ceramico-metallico.

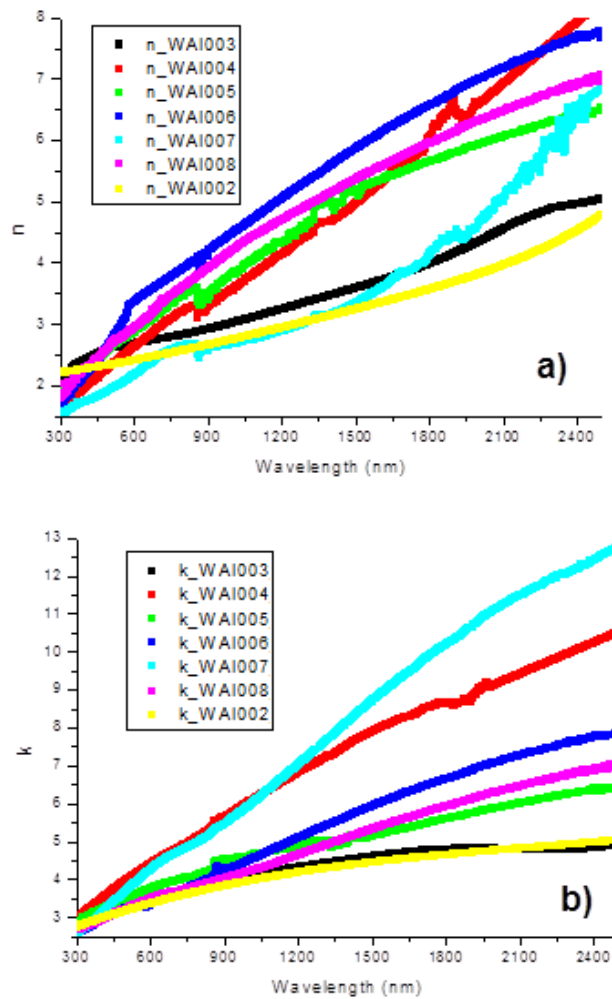


Figura 14. Indice di rifrazione (grafico a) e coefficiente di estinzione (grafico b) dei compositi metallici con il 35 % di Tungsteno e il 65% di Alluminio in volume realizzati a diverse velocità di traslazione e rotazione del porta-substrati

L'attività sperimentale fin qui condotta suggeriva alcune considerazioni sulle caratteristiche riflettenti del campione WAI_007. Come si può vedere dalla figura 15, il coefficiente d'estinzione di questo materiale si collocava a metà strada tra il coefficiente d'estinzione dell'Alluminio e quello del Tungsteno, mentre l'indice di rifrazione risultava maggiore di quello dei metalli di riferimento nella regione del NIR. Pertanto, nonostante il campione WAI_007 avesse un coefficiente d'estinzione maggiore di quello del Tungsteno, il suo potere riflettente era peggiore nel NIR a causa dell'alto valore dell'indice di rifrazione in questa regione. La seconda considerazione da fare riguardava il comportamento del campione WAI_007 nella regione IR. Sebbene non fossero stati stimati i parametri ottici del campione WAI_007 nella regione dell'IR, la minore velocità di crescita del coefficiente d'estinzione del campione WAI_007 nell'intervallo 300-2500 nm faceva prevedere l'esistenza di una lunghezza d'onda in corrispondenza della quale il coefficiente d'estinzione del Tungsteno superava quello del campione WAI_007. Pertanto, con molta probabilità, il potere riflettente del campione WAI_007 era inferiore a quello del Tungsteno anche nella regione dell'IR.

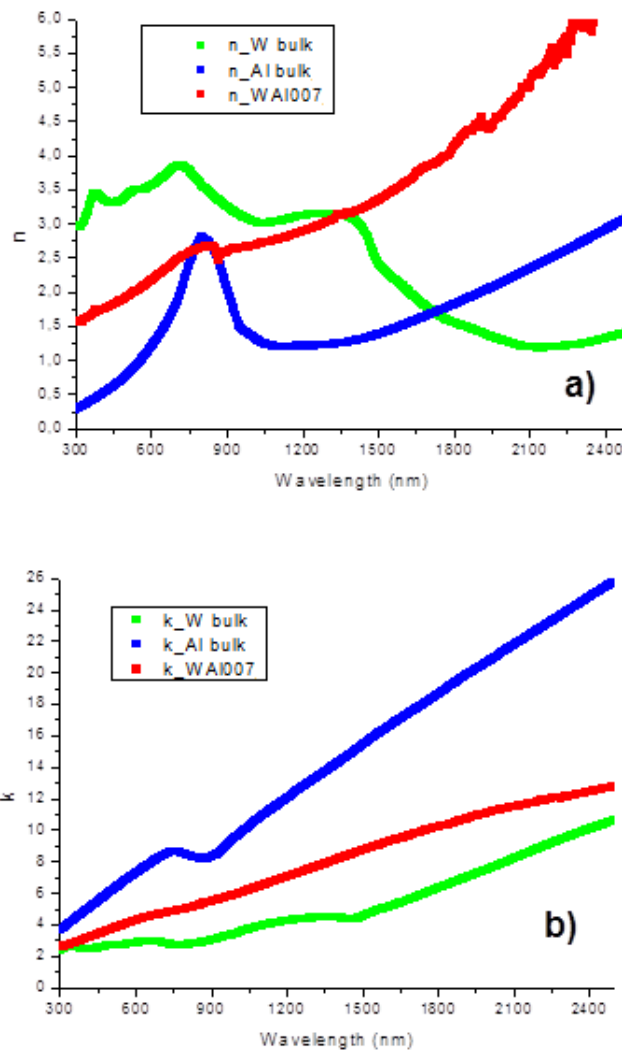


Figura 15. Confronto tra l'indice di rifrazione (grafico a) e il coefficiente di estinzione (grafico b) del campione WAI_007 e quelli del Tungsteno e dell'Alluminio di riferimento

A questo punto della sperimentazione, tra i materiali con il 35 % di Tungsteno e il 65 % di Alluminio in volume, è stato scelto quello che presentava il miglior comportamento riflettente e quello che presentava il peggior comportamento riflettente per essere analizzati con tecnica XRD. Lo scopo era quello di valutare le caratteristiche strutturali di questi materiali. Il campione con le caratteristiche riflettenti migliori era ovviamente quello depositato con la velocità di traslazione di 1500 mm/min e la velocità di rotazione di 10 rpm (WAI_007), mentre quello con le caratteristiche riflettenti peggiori era quello depositato con la velocità di traslazione di 6000 mm/min e la velocità di rotazione di 60 rpm (WAI_011). L'analisi XRD è stata eseguita usando un diffrattometro Philips X'Pert PRO MRD che operava con la radiazione $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0.154056$ nm). Essendo le strutture da analizzare a film sottile, è stata usata una configurazione ad angolo radente (GIXRD) per avere una più alta sensibilità durante la misura. L'angolo scelto per la configurazione di misura era pari a 0.5° . Gli spettri ottenuti dalle misure XRD sono mostrati nelle figura 16a, 16b e 16c.

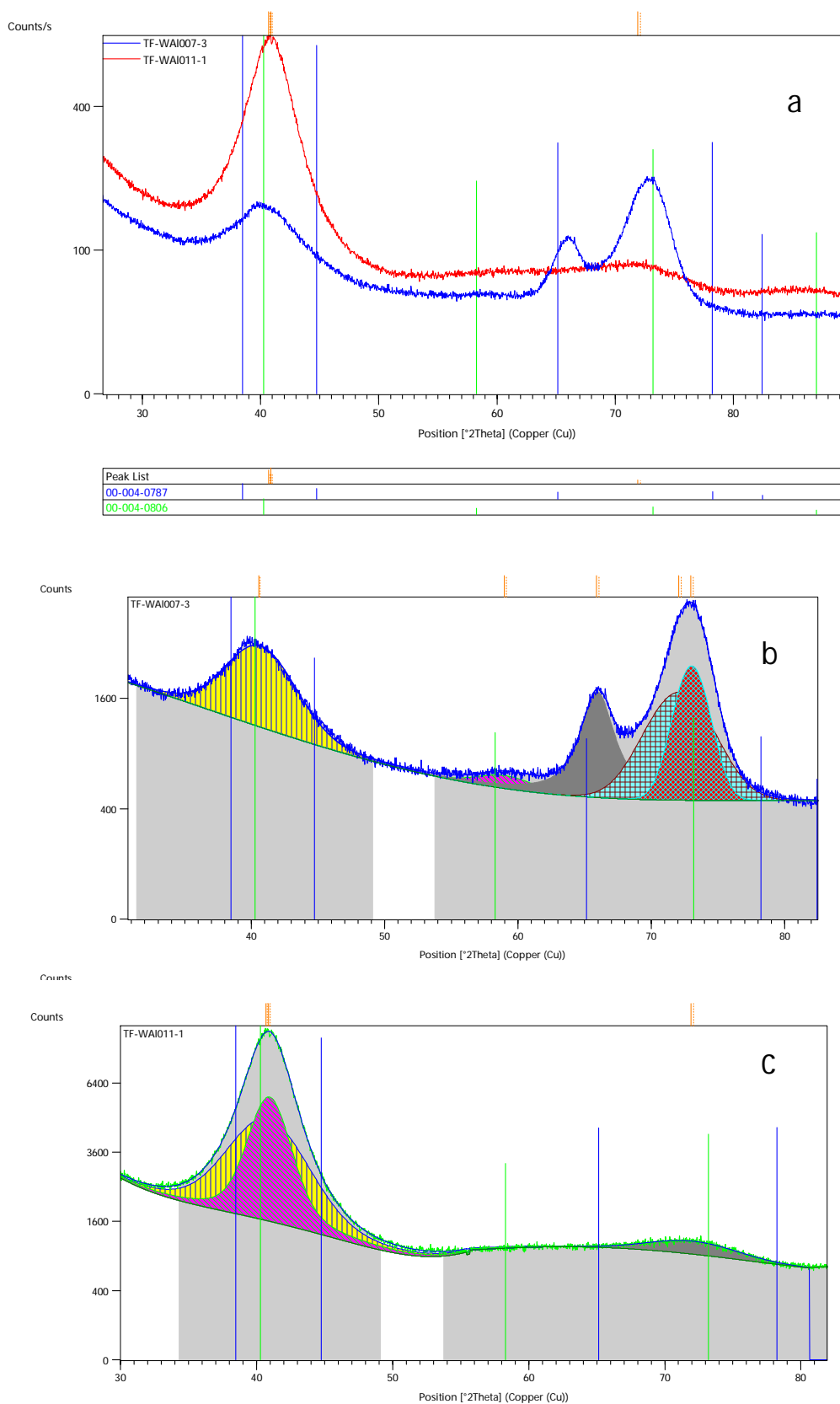


Figura 16. (a) Spettri XRD per il campione prodotto a bassa velocità di rotazione (WAI-007) e per quello prodotto ad alta velocità di rotazione (WAI-011). (b) Deconvoluzione dello spettro relativo al campione WAI-007. (c) Deconvoluzione dello spettro relativo al campione WAI-011

I grafici mostrano picchi abbastanza ben definiti, sia per il campione realizzato ad alta velocità di traslazione e alta velocità di rotazione, sia per quello a bassa velocità di traslazione e bassa velocità di rotazione, con la possibilità di identificare le fasi cristalline. Nel campione prodotto con le velocità alte (WAI-011) è possibile individuare sia picchi relativi alla presenza del reticolo cristallino del W con degli spostamenti dallo loro posizione originaria sia picchi relativi a fasi di lega W-Al. Questo indica una deformazione del reticolo cristallino proprio del W, che in pratica aveva solubilizzato gli atomi di Al formando una soluzione solida. Nel campione prodotto invece con le velocità basse (WAI-007) si individuano i picchi relativi alla presenza del reticolo cristallino sia del W sia dell'Al. Questi picchi non mostrano inoltre spostamenti tali da indicare forti deformazioni di reticolo. Pertanto, le analisi XRD confermano che il materiale metallico prodotto a bassa velocità di rotazione è di tipo composito, con la contemporanea presenza di W e di Al in forma cristallina.

Il passo successivo dell'attività sperimentale è stato quello di variare le percentuali in volume dei due metalli al fine di migliorare ulteriormente le proprietà riflettenti del materiale composito. Tutti i campioni sono stati realizzati con velocità di traslazione pari a 1500m/min e velocità di rotazione pari a 10 rpm e la tabella 13 riporta la lista dei materiali realizzati a diverse percentuali volumetriche e le rispettive velocità di deposizione

Tabella 13. Campioni realizzati a percentuali volumetriche diverse di Tungsteno e di Alluminio per studiare l'effetto delle diverse composizioni sulle caratteristiche ottiche dei materiali depositati

Campione	Potenza del Tungsteno (W)	Potenza dell'Alluminio (W)	Percentuali volumetriche	Spessore (Å)	Cicli	Velocità di deposizione (Å/ciclo)
WAI_008	1300	1000	40%W/60%Al	116.5	1	116.5
WAI_009	2000	1000	30%W/70%Al	145.5	1	145.5
WAI_010	3500	1000	20%W/80%Al	222.4	1	222.4

Di questi materiali è stata fatta la stima dei parametri ottici, e la figura 17 ne riporta gli andamenti in funzione della lunghezza d'onda. In figura 17 sono riportati anche gli n e k del miglior campione realizzato fino a questo momento, il campione WAI_007, al fine di valutare eventuali miglioramenti dei parametri ottici dei nuovi materiali. Com'era lecito aspettarsi, i parametri ottici del campione WAI_008, realizzato con una percentuale maggiore di W, erano peggiori di quelli del campione WAI_007, infatti, come si può vedere in figura 17, l'indice di rifrazione di questo campione era più alto di quello del campione WAI_007, mentre il coefficiente d'estinzione era più basso di quello del campione WAI_007. Viceversa, si ottenevano dei miglioramenti delle prestazioni ottiche quando diminuivano le percentuali volumetriche del Tungsteno. Infatti, sia il campione al 30 % di Tungsteno sia quello al 20 % di Tungsteno mostravano un n più basso di quello del campione WAI_007 e un k migliore sia in valore assoluto sia nel modo di crescere in funzione della lunghezza d'onda. Ovviamente, il campione WAI_010 che aveva la più bassa percentuale volumetrica di Tungsteno era quello che aveva le proprietà ottiche migliori. Questo materiale è risultato il più adatto per realizzare un filtro assorbitore solare a struttura multistrato ceramico-metallico. Infatti, il suo potere riflettente era ancora molto buono nella regione dell'IR, anche se inferiore a quello dell'Alluminio puro, ma allo stesso tempo non era tanto alto quanto quello dell'Alluminio puro nella regione del VIS. Il motivo che rendeva questo materiale inutilizzabile per la realizzazione dei filtri ottici interferenziali era la sua alta velocità di deposizione, come si può vedere dalla tabella 13. In pratica, si depositavano circa 200 Å a ogni singola passata davanti ai target dei metalli, spessore troppo grande per il primo strato di un filtro interferenziale multistrato ceramico-metallico.

Per ottenere dei film con le medesime caratteristiche ottiche, ma con spessori più bassi, non era sufficiente ridurre simultaneamente le potenze applicate ai catodi dei due metalli in modo da mantenere la percentuale volumetrica desiderata. Infatti, anche se si variavano le potenze in modo da conservare il rapporto volumetrico tra i due metalli, cambiava la dispersione di un metallo nell'altro, sia nel numero sia nella forma delle particelle, e, quindi variavano le sue proprietà ottiche. In figura 18 è riportato uno schema di principio che mostra come potrebbe cambiare la dispersione di un metallo in un altro dimezzando la

potenza applicata ai catodi dei metalli che partecipano alla formazione del materiale composito. E' banale intuire che, avendo dimezzato le potenze, si deposita una quantità minore di materiale nel tempo di permanenza del substrato davanti ai target e, quindi, le dimensioni delle dispersioni di un metallo in un altro saranno più piccole. Per eliminare ogni dubbio rispetto a questa questione, è stato realizzato il campione WAI_011 nelle stesse condizioni del campione WAI_007 ma dimezzando le potenze applicata ai catodi e facendo oscillare due volte, invece che una, il porta-substrati davanti ai target.

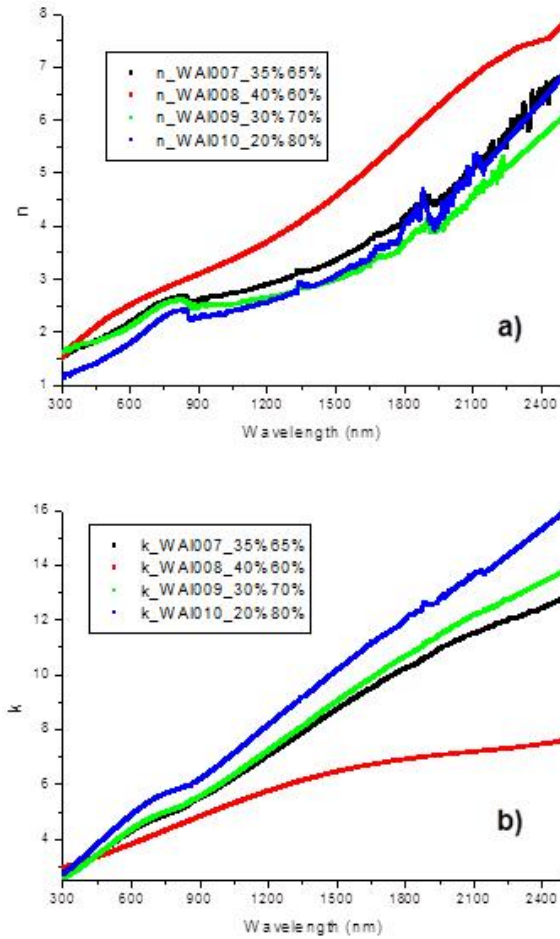


Figura 17. Indice di rifrazione (grafico a) e coefficiente di estinzione (grafico b) dei film metallici compositi WAI_008, WAI_009 e WAI_010 a confronto con gli n e k del campione WAI_007

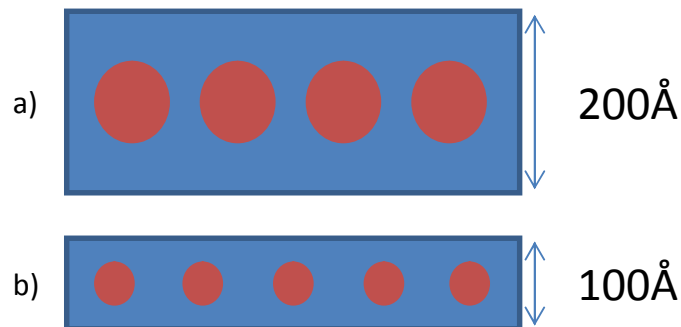


Figura 18. Schema di principio che illustra come potrebbe cambiare la dispersione di un metallo in un altro dimezzando la potenza ai catodi dei metalli che compongono il materiale composito

Lo spessore finale di questo campione è risultato pari a 124.7 Å, molto simile a quello ottenuto con un'oscillazione per il campione WAI_007, ma le proprietà ottiche dei due compositi sono risultate molto differenti come si può vedere in figura 19. Da questa figura risulta che, gli indici di rifrazione dei due materiali compositi non erano molto differenti, mentre valori completamente diversi avevano i coefficienti d'estinzione, a testimonianza del fatto che era molto diverso il modo di interagire del fotone con le due strutture realizzate.

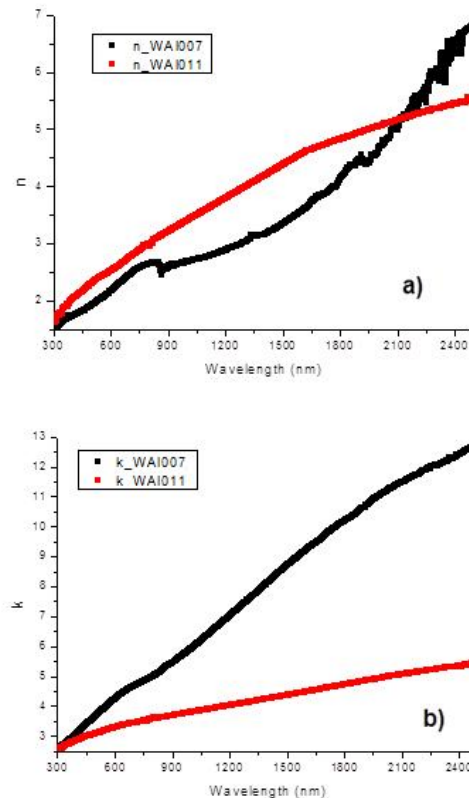


Figura 19. Indice di rifrazione (grafico a) e coefficiente di estinzione (grafico b) dei campioni WAI_007 e WAI_011

L'ultimo tentativo fatto per migliorare ulteriormente le caratteristiche ottiche dei materiali compositi è stato quello di modificare le pressioni di processo. Tutti i campioni erano stati realizzati con una pressione di processo di 10 µbar e per valutare l'effetto di questa pressione sulle caratteristiche ottiche dei materiali compositi, sono stati depositati altri due campioni con gli stessi parametri di processo del campione WAI_007, ma con pressioni di processo pari a 5 e 25 µbar. In realtà, poiché tra la realizzazione del campione WAI_007 e quella di questi nuovi campioni erano stati depositi molti altri campioni, si è preferito depositare nuovamente anche il campione WAI_007. In tabella 14 è riportata la lista dei nuovi campioni realizzati al variare delle pressioni di processo e le rispettive velocità di deposizione. Come era normale aspettarsi, la velocità di deposizione cambiava poco con la pressione e, il fatto che fosse leggermente inferiore a quella stimata per il campione WAI_007, era da imputare esclusivamente al consumo dei target dei due metalli.

Tabella 14. Campioni depositati per studiare l'effetto della pressione di processo sulle caratteristiche ottiche dei materiali realizzati e rispettive velocità di deposizione

Campione	Pressione di processo (µbar)	Spessore (Å)	Cicli	Velocità di deposizione (Å/ciclo)
WAI_012	10	109.5	1	109.5
WAI_013	25	107.9	1	107.9
WAI_014	5	112.3	1	112.3

I campioni realizzati a diverse pressioni sono stati caratterizzati otticamente e la figura 20 riporta gli andamenti dei parametri ottici.

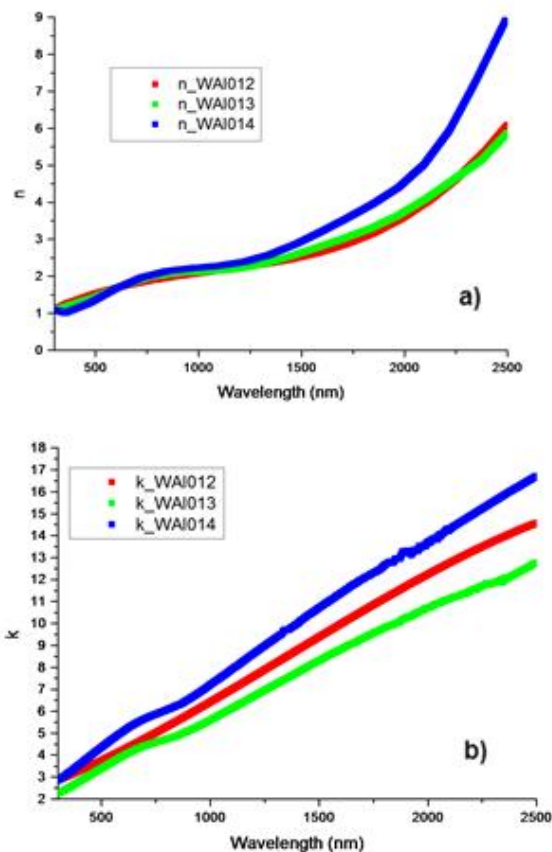


Figura 20. Indice di rifrazione (grafico a) e coefficiente di estinzione (grafico b) del campione WAI_012 realizzato con gli stessi parametri di processo del campione WAI_007, e dei campioni WAI_013 e WAI_014 realizzati con gli stessi parametri di processo del campione WAI_007 ad eccezione della pressione, che nel primo caso era pari a 25 μ bar e nel secondo caso era pari a 5 μ bar

I campioni WAI_012 e WAI_013 avevano gli indici di rifrazione molto simili nell'intervallo spettrale 300-2500 nm, mentre il coefficiente d'estinzione del campione WAI_012 non solo era sempre maggiore di quello del campione WAI_013 ma cresceva anche con una velocità maggiore. Pertanto, il campione WAI_012 esibiva un potere riflettente migliore del campione WAI_013 in tutto l'intervallo spettrale 300-2500 nm. Il campione WAI_014 aveva l'indice di rifrazione simile a quello del campione WAI_012 fino a 1200 nm ma, superato questo valore, l'indice di rifrazione cominciava a crescere molto più rapidamente di quello del campione WAI_012. Per quanto riguarda invece i coefficienti d'estinzione, i campioni WAI_012 e WAI_014 partivano da uno stesso valore di k a 300 nm, ma la velocità di crescita del k del campione WAI_014 era molto maggiore di quella del k del campione WAI_012. Quest'andamento dei parametri ottici si traduceva in un potere riflettente maggiore del campione WAI_014 fino a 1200 nm, ma, superato questo valore, il potere riflettente del campione WAI_014 era molto simile a quello del campione WAI_012, infatti, l'effetto benefico sul potere riflettente del k più alto del campione WAI_014, era completamente annullato dal valore più alto del n dello stesso campione. In conclusione, i risultati ottenuti consigliavano di depositare i metalli compositi a più bassa pressione poiché questi processi, essendo più energetici, favorivano la crescita di strutture cristalline più compatte e con meno difetti e, quindi, con un comportamento metallico migliore in tutto l'intervallo spettrale.

Un ultimo risultato molto interessante sui materiali metallici compositi è stato ottenuto confrontando le proprietà ottiche del campione WAI_007 e WAI_002 con quelle degli omologhi campioni realizzati con spessori 10 volte maggiori ($\sim 1000\text{\AA}$). In questo caso non è stato possibile ricorrere alla tecnica dell'inversione spettrofotometrica per caratterizzare otticamente i materiali essendo nulla la trasmittanza dei campioni realizzati a causa del loro spessore troppo grande. Pertanto, è stata utilizzata la tecnica ellissometrica per stimare i parametri ottici; lo strumento utilizzato è stato sempre l'ellissometro spettroscopico a modulazione di fase della Jobin-Yvon mod UVISEL™ operativo nell'intervallo spettrale 250-1700 nm, mentre il modello utilizzato per la costante dielettrica è stato sempre quello di Lorentz-Drude. Questo modello è stato utilizzato anche per estrapolare i valori degli n e k fino alla lunghezza d'onda di 2500 nm. In figura 21 è riportato il confronto tra gli n e k del campione WAI_007 e gli n e k del suo omologo spesso, mentre in figura 22 sono messi a confronto gli n e k del campione WAI_002 con quelli del suo omologo spesso. I materiali metallici compositi (campione WAI_007 e il suo omologo spesso) mostravano un'invarianza delle proprietà ottiche dallo spessore del film depositato, in pratica, la struttura cristallina si ripeteva nella stessa maniera ogni volta che si depositava un nuovo strato. Questa proprietà è molto utile nella fase di progettazione di un filtro interferenziale ceramico-metallico, infatti, anche se lo spessore degli strati metallici cambia in funzione della posizione occupata all'interno del filtro interferenziale, le loro proprietà ottiche non si modificano. Viceversa, questo comportamento non è stato riscontrato quando è stata realizzata una soluzione solida dei due materiali (campione WAI_002 e il suo omologo spesso), infatti, il materiale sembrava comportarsi nella stessa maniera di un metallo puro, con tutti gli svantaggi che si hanno nel avere un materiale che cambia le proprie proprietà ottiche in funzione dello spessore depositato.

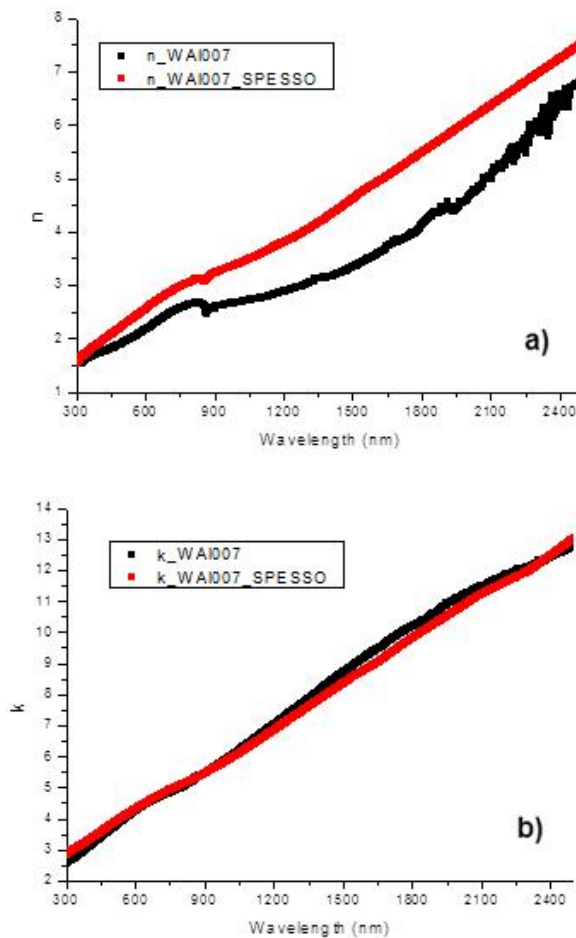


Figura 21. Confronto tra l'indice di rifrazione (grafico a) e il coefficiente di estinzione (grafico b), del campione WAI_007 e del suo omologo spesso nell'intervallo spettrale 300-2500nm

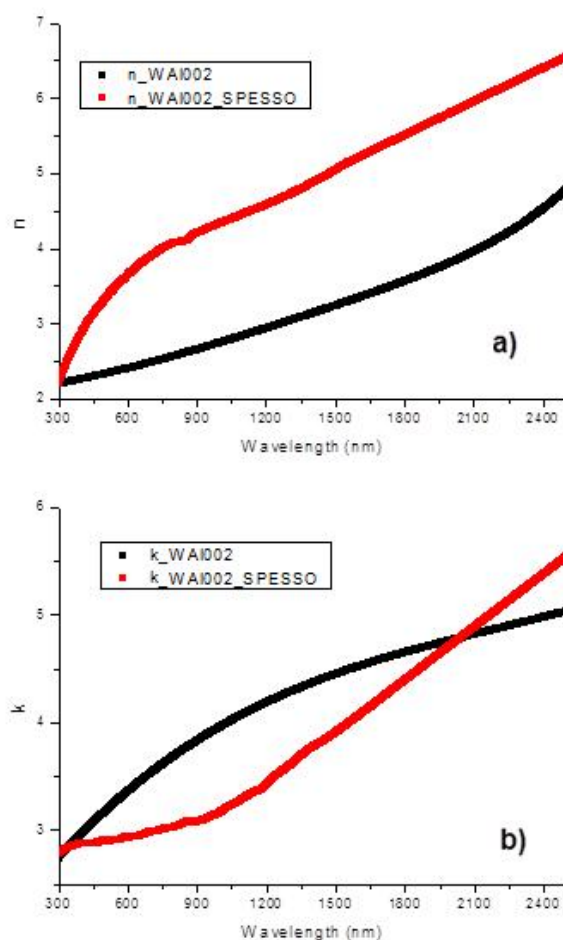


Figura 22. Confronto tra l'indice di rifrazione (grafico a) e il coefficiente di estinzione (grafico b), del campione WAI002 e del suo omologo spesso nell'intervallo spettrale 300-2500nm

A questo punto, siccome le proprietà ottiche dei materiali metallici compositi sono invarianti con lo spessore del film depositato, è stato possibile verificare quanto ipotizzato in precedenza riguardo il minore potere riflettente nella regione dell'IR del campione WAI_007 rispetto a quello del campione di Tungsteno di riferimento. Infatti, avendo realizzato un campione spesso del materiale WAI_007, era possibile ottenere una misura della riflettanza che dipendeva solo dalle proprietà ottiche del materiale composito e non anche dal substrato, come invece accadeva nel caso del campione sottile. Pertanto, è stata misurata la riflettanza del campione WAI_007 spesso nell'IR con uno spettrofotometro FTIR Equinox 55 della Bruker equipaggiato con una sfera d'integrazione d'oro di diametro pari a 75 mm, ed è stata messa a confronto con quella del campione di Tungsteno di riferimento calcolata mediante il programma di simulazione ottica Macleod. In figura 23 è riportato il confronto tra le due riflettanze, e come si può vedere, il materiale realizzato non era ancora performante come il W di riferimento. Infatti, la riflettanza del campione WAI_007 era più alta di quella del Tungsteno di riferimento, laddove avrebbe dovuto essere più bassa, cioè nella regione del Visibile, mentre era più bassa di quella del Tungsteno di riferimento, laddove avrebbe dovuto essere più alta, cioè nella regione dell'Infrarosso.

L'attività di sperimentazione condotta sui materiali metallici compositi a base di Tungsteno e Alluminio, è proseguita utilizzando il materiale WAI_007 per simulare il comportamento spettrale di strutture multistrato ceramico-metallico. La struttura sviluppata aveva lo stesso numero di strati della struttura ENEA ottimizzata per il 580°C, descritta in dettaglio nel rapporto RdS/2013/076, con la differenza che al posto del Tungsteno di riferimento vi era il materiale metallico composito WAI_007.

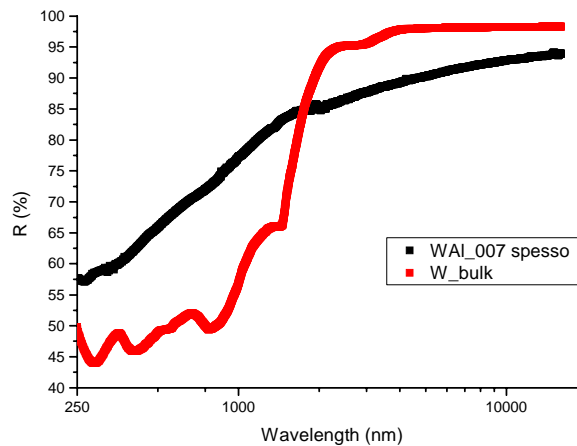


Figura 23. Confronto tra la riflettanza del campione WAI_007 spesso e quella del Tungsteno di riferimento

In tabella 15 è riportato lo schema della struttura ottimizzata per i 580°C, ottenuta utilizzando come metallo il Tungsteno di riferimento; l'assorbanza solare e l'emissività emisferica di questa struttura erano pari rispettivamente a 95.29% e 9.1%, valori da considerarsi di eccellenza per i rivestimenti operativi alla temperatura di 580°C. In tabella 16, è invece riportato lo schema della struttura ottenuta utilizzando come metallo il materiale composito WAI_007. Questa struttura è stata ottimizzata in modo da avere un assorbimento almeno pari a quello della struttura che utilizzava come metallo il Tungsteno di riferimento. In tabella 16 è riportato lo schema di questa struttura, la cui assorbanza solare era pari a 95.45 %.

Tabella 15. Schema della struttura multistrato ottimizzata per i 580°C utilizzando come metallo il Tungsteno di riferimento

Reference Wavelength (nm): 510 Incident Angle (deg): 0						
Layer	Material	Refractive Index	Extinction Coefficient	Optical Thickness (FWOT)	Physical Thickness (nm)	Geometric Thickness
Medium	Air	1	0			
1	SiO2 (palik)	1.4618	0	0.21510782	75.05	0.147152
2	AlN	2.134	0.00064	0.19178949	45.84	0.089873
3	W (palik)	3.43114	2.71371	0.04026293	5.98	0.011735
4	AlN	2.134	0.00064	0.1801937	43.06	0.084439
5	W (palik)	3.43114	2.71371	0.07212739	10.72	0.021021
6	AlN	2.134	0.00064	0.18961971	45.32	0.088856
7	W (palik)	3.43114	2.71371	0.10630506	15.8	0.030982
8	AlN	2.134	0.00064	0.24023219	57.41	0.112574
9	W (palik)	3.43114	2.71371	0.87460509	130	0.254902
Substrate	Air	1	0			
Total Thickness				2.11024337	429.18	0.841536

Tabella 16. Schema della struttura multistrato che utilizzava come metallo il materiale metallico composito WAI_007

Reference Wavelength (nm): 510 Incident Angle (deg): 0						
Layer	Material	Refractive Index	Extinction Coefficient	Optical Thickness (FWOT)	Physical Thickness (nm)	Geometric Thickness
Medium	Air	1.00000	0.00000			
1	SiO2 (palik)	1.46180	0.00000	0.20159541	70.33	0.137908
2	AIN	2.13400	0.00064	0.15731841	37.60	0.073719
3	WAI_007	1.93966	3.74599	0.01785900	4.70	0.009207
4	AIN	2.13400	0.00064	0.23138424	55.30	0.108427
5	WAI_007	1.93966	3.74599	0.02172444	5.71	0.011200
6	AIN	2.13400	0.00064	0.22525777	53.83	0.105556
7	WAI_007	1.93966	3.74599	0.03367746	8.85	0.017362
8	AIN	2.13400	0.00064	0.21936923	52.43	0.102797
9	W (palik)	3.43114	2.71371	0.87460509	130.00	0.254901
Substrate	Air	1.00000	0.00000			
Total Thickness				1.98279105	418.75	0.821081

In figura 24 è riportato il confronto tra le riflettanze delle strutture illustrate in tabella 15 e tabella 16.

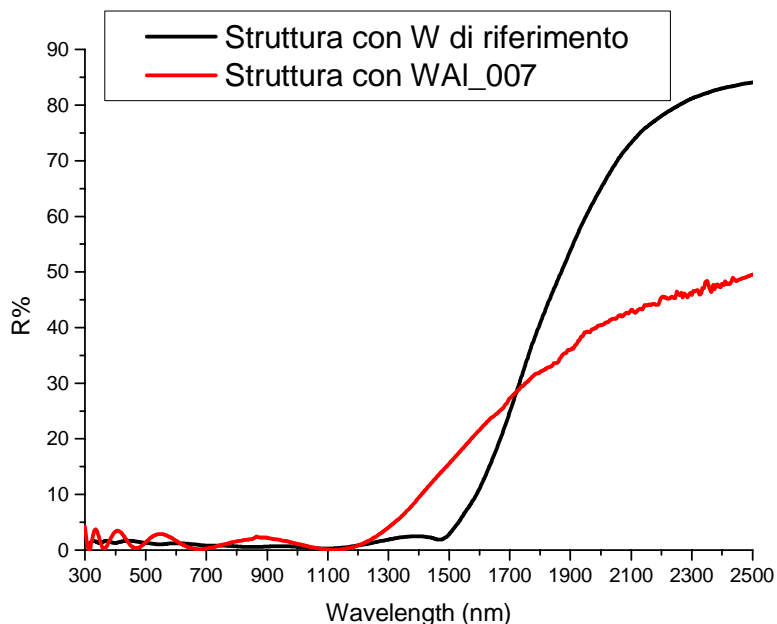


Figura 24. Riflettanza della struttura multistrato ottimizzata per i 580°C ottenuta utilizzando come metallo il Tungsteno di riferimento a confronto con la riflettanza della struttura ottenuta utilizzando il materiale composito WAI_007

Come si può vedere da questa figura, a parità di assorbimento solare, la riflettanza della struttura ottenuta con il materiale WAI_007 incominciava a salire prima della riflettanza della struttura ottenuta con il Tungsteno riferimento, ma aveva una velocità di crescita così lenta da non riuscire a garantire un valore accettabile dell'emissività emisferica. Erano quindi confermate le conclusioni a cui si era giunti in

precedenza confrontando il potere riflettente dei singoli materiali metallici coinvolti nelle simulazioni. In pratica, nella regione del Visibile, laddove il materiale composito era più riflettente del Tungsteno di riferimento, gli spessori degli strati di WAI_007 dovevano essere più piccoli di quelli degli omologhi strati del Tungsteno di riferimento per garantire un valore accettabile di assorbanza solare. Così facendo non si riusciva a soddisfare il requisito sull'emissività emisferica visto anche il minore potere riflettente dell'WAI_007 nella regione dell'IR. Se si approssiava la procedura di ottimizzazione in modo da soddisfare il requisito sull'emissività emisferica, non c'era nessuna soluzione al problema in quanto l'emissività emisferica del solo materiale WAI_007 spesso era pari al 10 %.

La situazione era ancora più critica se si teneva conto del fatto che lo spessore minimo che si riusciva a depositare del metallo composito era circa 12 nm. Infatti, imponendo uno spessore minimo di 12 nm a tutti gli strati di WAI_007 in tabella 16 il cui spessore era minore di 12 nm, ed ottimizzando la struttura risultante in moda da avere l'assorbanza più alta possibile, il valore dell'assorbanza solare risultava pari al 84.93 %. In tabella 17 è riportato lo schema di questa struttura mentre in figura 25 è riportata la sua riflettanza a confronto con la riflettanza della struttura ottimizzata per i 580°C ottenuta utilizzando come metallo il Tungsteno di riferimento e con quella della struttura ottenuta utilizzando il materiale composito WAI_007.

Tabella 17. Schema della struttura con strati metallici di WAI_007 spessi 12 nm ottimizzata per avere il massimo assorbimento solare

Reference Wavelength (nm): 510 Incident Angle (deg): 0						
Layer	Material	Refractive Index	Extinction Coefficient	Optical Thickness (FWOT)	Physical Thickness (nm)	Geometric Thickness
Medium	Air	1.00000	0.00000			
1	SiO2 (palik)	1.46180	0.00000	0.16331721	56.98	0.111723
2	AlN	2.13400	0.00064	0.19405423	46.38	0.090934
3	WAI_007	1.93966	3.74599	0.04563906	12.00	0.023529
4	AlN	2.13400	0.00064	0.31576772	75.46	0.147969
5	WAI_007	1.93966	3.74599	0.04563906	12.00	0.023529
6	AlN	2.13400	0.00064	0.23985829	57.32	0.112398
7	WAI_007	1.93966	3.74599	0.04563906	12.00	0.023529
8	AlN	2.13400	0.00064	0.10136354	24.22	0.047499
9	W (palik)	3.43114	2.71371	0.87460509	130.00	0.254901
Substrate	Air	1.00000	0.00000			
Total Thickness				2.02588325	426.37	0.836015

Questi risultati evidenziavano chiaramente, come l'attività sperimentale condotta sui materiali metallici compositi a base di W e Al, non era riuscita a mettere a punto un materiale in grado di essere utilizzato per realizzare un filtro interferenziale multistrato ceramico-metallico, pertanto, tra gli obiettivi futuri vi sarà quello di sperimentare altri metalli come possibili componenti dei materiali metallici compositi.

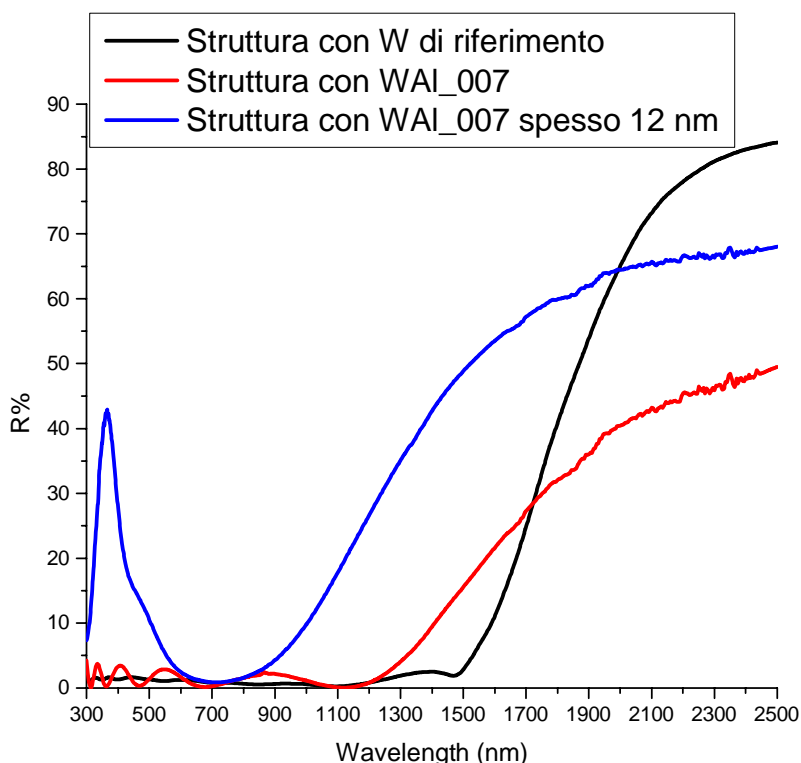


Figura 25: Riflettanza della struttura con gli strati di WAI_007 spessi 12 nm a confronto con la riflettanza della struttura ottimizzata per i 580°C ottenuta utilizzando come metallo il Tungsteno di riferimento e con quella ottenuta utilizzando il materiale composito WAI_007

3 Conclusioni

L'attività di ricerca e sviluppo descritta in questo documento aveva come obiettivo quello di realizzare film metallici molto sottili, dell'ordine di qualche nanometro, da impiegare in filtri interferenziali multistrato ceramico-metallico in modo da migliorare le prestazioni fototermiche dei tubi ricevitori di impianti solari termodinamici.

La prima tecnica sperimentata per depositare film sottili metallici è stata la tecnica del magnetron sputtering assistita da sorgente ionica (IBAD). Il compito della tecnica IBAD era quello di migliorare le proprietà metalliche di film sottili di Tungsteno. La tecnica IBAD è stata sperimentata sia in modalità alternata, dove il processo di sputtering e quello del bombardamento ionico si susseguivano nel tempo sia in modalità confocale che prevedeva l'azione simultanea del processo di sputtering e del bombardamento del cannone ionico.

L'attività sperimentale condotta in modalità alternata ha permesso di utilizzare il cannone ionico in maniera ottimale, in pratica, sono state esplorate tutte le possibili condizioni di deposizione, da quella ad alta energia, in cui l'interazione degli ioni Argon era talmente forte da causare prevalentemente l'etching del materiale depositato, a quella a più bassa energia, in cui l'interazione degli ioni era praticamente assente, e nonostante ciò, non si sono ottenuti miglioramenti significativi delle proprietà ottiche del materiale. Questo risultato non ha lasciato nessun dubbio sul fatto che, per migliorare le proprietà ottiche di film sottili di Tungsteno, l'unica strada da seguire era quella di rendere disponibile l'energia degli ioni del cannone in simultanea con la formazione della struttura del film metallico.

Anche l'attività sperimentale condotta in modalità confocale non ha dato i risultati attesi in termini di miglioramento dei parametri ottici dei film realizzati, ma in questo caso però non è stato possibile valutare a pieno le potenzialità della tecnica IBAD a causa dei vincoli imposti dalle caratteristiche tecniche e

geometriche del sistema di deposizione. I motivi che impedivano di sfruttare a pieno le potenzialità del cannone ionico erano essenzialmente due: il primo riguardava la geometria della camera di processo che non consentiva una disposizione del cannone ionico in confocale, tale da avere angoli e distanze adeguate ad ottenere urti efficaci al solo miglioramento delle proprietà ottiche del film sottile. Il secondo motivo era l'incompatibilità della tecnica IBAD con la tecnica di deposizione del magnetron sputtering a causa della pressione di processo troppo alta della tecnica di sputtering, che non consentiva di fornire l'energia sufficiente agli ioni Argon del cannone. In entrambi i casi, intervenire sull'impianto per apportare le modifiche necessarie, risultava tecnicamente ed economicamente oneroso. Tuttavia, risulta abbastanza chiaro che, con la geometria di camera di processo attualmente disponibile e con le pressioni di processo consentite, per il Tungsteno, come probabilmente per altri metalli di transizione di alto numero atomico, energizzare il processo di sputtering tramite IBAD non consente di ottenere la desiderata trasformazione da fase nucleativa del tipo multi-islands a quella del tipo layer-by-layer con conseguente miglioramento degli indici ottici. L'enorme mole di lavoro sperimentale condotto sul Tungsteno prodotto con tecnica IBAD è stata utile ad indicarci che la futura sperimentazione dovrà essere condotta con metalli a numero atomico più basso, quali il titanio, il Niobio ed il Molibdeno.

Come valida alternativa alla deposizione "energizzata" del singolo metallo di transizione, si è scelto di procedere sperimentando nuovi tipi di materiali. L'attenzione è stata quindi focalizzata sulla possibilità di combinare due metalli in modo da formare materiali compositi dalle proprietà metalliche adatte allo scopo di questo progetto. L'obiettivo era quello di realizzare film sottili di metallo costituiti da una matrice metallica in cui erano disperse particelle di un altro metallo. L'idea di base era di far prevalere nel NIR e nell'IR il comportamento metallico della matrice, che doveva pertanto essere un metallo alto riflettente in questa regione, mentre bisognava far prevalere nel visibile le proprietà ottiche delle dispersioni metalliche, che dovevano appartenere a un metallo basso riflettente in questo intervallo spettrale. I materiali scelti sono stati l'Alluminio per matrice metallica e il Tungsteno come metallo da disperdere nella matrice d'Alluminio. La prima serie di campioni è stata realizzata con una percentuale volumetrica di Alluminio pari al 65 % e di Tungsteno pari al 35 %. Una volta fissate le potenze per ottenere queste percentuali volumetriche, le dimensioni delle dispersioni sono state variate modificando la velocità di traslazione e di rotazione del porta-substrato. In questo modo è stato possibile individuare il campione con le proprietà metalliche migliori per essere impiegato in un filtro interferenziale multistrato ceramico-metallico. La velocità di deposizione di questo campione era pari a circa 100 Å/ciclo. Il passo successivo dell'attività sperimentale è stato quello di variare le percentuali in volume dei due metalli al fine di migliorare ulteriormente le proprietà riflettenti del materiale composito. I campioni realizzati mostravano un miglioramento delle prestazioni ottiche quando diminuivano le percentuali volumetriche del Tungsteno. Infatti, sia il campione al 30 % di Tungsteno sia quello al 20 % di Tungsteno, avevano un n più basso di quello del campione al 35 % di Tungsteno e un k migliore sia in valore assoluto sia nel modo di crescere in funzione della lunghezza d'onda. Il campione al 20 % di Tungsteno è risultato il più adatto per la realizzazione di un filtro assorbitore solare a struttura multistrato ceramico-metallico. Infatti, il suo potere riflettente era ancora molto buono nella regione dell'IR, anche se inferiore a quello dell'Alluminio puro, ma allo stesso tempo non era tanto alto quanto quello dell'Alluminio puro nella regione del VIS. Il motivo che rendeva questo materiale inutilizzabile per la realizzazione dei filtri ottici interferenziali era la sua alta velocità di deposizione, infatti, si depositavano circa 200 Å a ogni singola passata davanti ai target dei metalli, spessore troppo grande per il primo strato di un filtro interferenziale multistrato ceramico-metallico.

Una caratteristica molto interessante mostrata dai materiali metallici compositi riguardava l'invarianza delle loro proprietà ottiche dallo spessore del materiale depositato a dimostrazione del fatto che la struttura cristallina si ripeteva nella stessa maniera ogni volta che si depositava un nuovo strato. Questa proprietà è molto utile nella fase di progettazione di un filtro interferenziale ceramico-metallico, infatti, anche se lo spessore degli strati metallici cambia in funzione della posizione occupata all'interno del filtro interferenziale, le loro proprietà ottiche non si modificano.

L'ultimo passo è stato di utilizzare il miglior materiale composito al 35 % di Tungsteno e al 65 % di Alluminio in volume per simulare la riflettanza spettrale di un filtro interferenziale multistrato ceramico-metallico. La

struttura sviluppata aveva lo stesso numero di strati della struttura ENEA ottimizzata per la temperatura di 580°C, descritta in dettaglio nel rapporto RdS/2013/076, con la differenza che al posto del Tungsteno di riferimento vi era il materiale metallico composito. La struttura con il materiale metallico composito è stata ottimizzata in modo da avere lo stesso assorbimento solare della struttura con il Tungsteno di riferimento, ma così facendo non si è riusciti a soddisfare il requisito sull'emissività emisferica poiché il materiale realizzato non era ancora performante come il Tungsteno di riferimento. Infatti, la riflettanza del materiale composito era più alta di quella del Tungsteno di riferimento nella regione del Visibile, laddove avrebbe dovuto essere più bassa, mentre era più bassa di quella del Tungsteno di riferimento nella regione dell'Infrarosso, laddove avrebbe dovuto essere più alta.

La situazione era ancora più critica se si imponeva il vincolo sullo spessore minimo di materiale composito che si riusciva a depositare. In questo caso sia l'assorbimento solare sia l'emissività emisferica erano molto lontani dai valori desiderati. Il risultato della progettazione ottica, pur non avendo raggiunto i requisiti fototermici di progetto, ha indicato un incoraggiante miglioramento rispetto alla stratificazione interferenziale con componente metallico di solo Tungsteno.

In conclusione :

i) Constatato sperimentalmente che la fase nucleativa di crescita del Tungsteno mal si presta a modifiche sostanziali sotto l'effetto di ioni energizzanti la "surface mobility" degli "adatoms", per l'attività di ricerca e sviluppo condotta per migliorare le proprietà metalliche di film molto sottili di metallo mediante la tecnica IBAD, nella prossima annualità si prenderà in considerazione la possibilità di testare la suddetta tecnica su un metallo dal peso molecolare molto più basso di quello del Tungsteno (Titanio, Molibdeno, Niobio). In questo caso, dovendo gli ioni del cannone agire su particelle di minor peso, è probabile che l'energia fornita dagli ioni del cannone nell'attuale configurazione confocale sia sufficiente a migliorarne le proprietà metalliche. La finalità sarà sempre quella di valutare se la tecnica IBAD abbinata alla tecnica del magnetron sputtering sia in grado di migliorare significativamente le proprietà metalliche di film depositati con spessori molto sottili.

ii) Viste le risultanze del nostro lavoro sperimentale che mostrano chiaramente le interessanti potenzialità espresse dai materiali metallici compositi nel mantenere bassa la riflettanza nel visibile ed alta nell'intervallo NIR-IR, nella prossima annualità si procederà con lo sperimentare altre coppie di metalli (Molibdeno-Argento, Niobio-Argento, etc.) opportunamente scelte con la finalità di modificare ulteriormente l'andamento spettrale della riflettanza.

4 Riferimenti bibliografici

- [1] J. Bulíř, M. Novotný, J. Lančok, L. Fekete, J. Drahoukoupil, J. Musil, "Nucleation of ultrathin silver layer by magnetron sputtering in Ar/N₂ plasma", Surf. Coat. Technol. 228, (2013), S86-S90.
- [2] E. C. Kennedy, "High temperature solar selective coatings", International patent No. WO2009/051595 (2009).
- [3] Edward D. Palik, "Handbook of the Optical Constants of Solids I", Academic Press, 1985.