

**UNIVERSITA' DEGLI
STUDI DI PADOVA**

Facoltà di Scienze
Facoltà di Ingegneria

**ISTITUTO NAZIONALE
DI FISICA NUCLEARE**

Laboratori Nazionali di Legnaro

Con la Federazione Regionale degli Industriali Veneti

**Tesi di MASTER in
“Trattamenti di Superficie per l’Industria”**

**Deposizione di ricoprimenti protettivi Diamond-Like
Carbon (DLC) su Argento mediante sorgente ion gun di
tipo gridless**

Relatori: Prof. V. Palmieri
Dott. N. Patron

Candidato: **Dott. Baracco Riccardo**
N° Matr.: 886697

Anno Accademico 2005/06

INDICE

Introduzione	5
1 Capitolo 1 : Diamond Like Carbon	7
1.1 Scoperta del DLC.....	7
1.2 Proprietà	8
1.2.1 Proprietà meccaniche.....	8
1.2.2 Proprietà chimiche.....	9
1.2.3 Proprietà ottiche.....	10
1.2.4 Altre proprietà.....	10
1.3 Applicazioni dei films DLC	11
1.4 DLC drogati	12
1.5 Ibridizzazione $sp^2 - sp^3$	13
1.6 DLC e allotropi del Carbonio	14
1.7 DLC: Metodi di deposizione	16
1.7.1 Sputtering.....	17
1.7.2 Ion gun.....	18
Bibliografia.....	19
2 Capitolo 2: Plasma Ion Sources	20
2.1 Ionizzazione e fisica delle sorgenti	20
2.2 Tipi di sorgente	22
2.2.1 Multipli charged ion source	26
2.2.2 Highly charged ion souce	26
2.2.3 High current ion source	27
2.3 High current ion sources.....	27

2.3.1	Sorgenti a filamento.....	27
2.3.2	Multipole confinement sources.....	28
2.3.3	RF/Microwave sources.....	29
2.3.4	Gridded ion sources.....	32
2.3.5	Gridless ion sources.....	34
2.4	Multiply charged ion souce	37
2.4.1	Penning type ion source.....	37
2.4.2	Plasmatron ion source.....	39
2.4.3	Duoplasmatron ion source.....	41
2.5	Highly charged ion source	41
2.6	Sorgente utilizzata - griddless ion source	42
	Bibliografia.....	49
3	Capitolo 3: DLC depositato con Ion Source	50
3.1	DLC – Durezza e stress interno	51
3.2	Subimpiantazione di ioni	52
3.3	C+ su Argento	54
3.4	Metodi di caratterizzazione DLC	55
3.4.1	Risonanza magnetica nucleare (NMR).....	55
3.4.2	Elettron energy loss spectrometry (EELS)	56
3.4.3	Spettroscopia Raman.....	57
	Bibliografia.....	62
4	Capitolo 4: DLC su Argento - parte sperimentale	63
4.1	Obiettivo finale	63
4.2	Apparato sperimentale	65
4.2.1	Pannello di controllo.....	66
4.2.2	Pompe, gates e camera di deposizione.....	68

4.2.3	Alimentatori.....	70
4.2.4	Sorgente ion gun (IG1).....	72
4.3	Procedure.....	74
4.4	Deposizioni.....	76
4.5	Misure di Fotoriflettanza.....	76
4.6	Attacco chimico dei campioni.....	79
5	Capitolo 5: Conclusioni	83
	Ringraziamenti.....	84

Introduzione

Negli ultimi anni, l'uso di materiali trattati superficialmente al fine di migliorarne caratteristiche fisiche, chimiche ed applicative, ha presentato una crescente accelerazione. Questa crescita, guidata dall'interesse della grande industria e della ricerca, ha portato allo sviluppo di varie tipologie di trattamento superficiale: dalla semplice pulizia chimica ed elettrochimica al ricoprimento con film sottili. Un importante settore è riservato ai ricoprimenti di film duri (TiN, DLC, ecc.) o con proprietà chimiche, ottiche adatte all'applicazione industriale (Es. piccoli band gap; resistenza all'attacco chimico).

Tra questi, il DLC è un tipo di ricoprimento duro che combina in particolare proprietà d'elevata durezza e basso attrito, utili nel ricoprimento dei componenti dei macchinari e di microingranaggi (grazie alla proprietà d'essere autolubrificante). Inoltre presenta notevoli proprietà di resistenza all'attacco chimico e biocompatibilità: è quindi utile in gioielleria così come per applicazioni mediche.

In questa tesi, sarà trattato il DLC (Diamond like Carbon) quale tipologia di ricoprimento sottile utile all'applicazione industriale, in particolare nel settore della gioielleria. Verranno elencate le principali tecniche di crescita dei film DLC, le caratteristiche di questo materiale. Sarà descritta la tecnica di deposizione mediante plasma ion-gun, illustrando le varie tipologie di sorgenti di ioni che possono essere usate, nonché la fisica che sta alla base del processo di crescita.

Inoltre, sarà illustrato il sistema utilizzato per realizzare i ricoprimenti presso i Laboratori Nazionali di Fisica Nucleare - LNL (INFN) - dell'Università degli Studi di Padova, nell'ambito del "Master in trattamenti di superficie per

l'industria". Scopo del lavoro svolto è stato il raggiungimento di un elevato livello di protezione dei campioni d'argento posseduti, dall'attacco chimico e quindi dall'annerimento naturale del metallo prezioso, grazie alla creazione di un sottile strato DLC di poche decine di nanometri. Questo presenta caratteristiche di trasparenza e resistenza chimica tali da poter essere usato come materiale protettivo sull'argento.

Il capitolo 1, descrive dunque le caratteristiche del DLC, le sue applicazioni ed i metodi di deposizione standard.

Il capitolo 2 sarà dedicato alla descrizione delle sorgenti di ioni, le caratteristiche fisiche, tecnologiche e costruttive.

Nel capitolo 3, si passerà a descrivere le caratteristiche del DLC depositato con ion-gun, con simulazioni d'impianto ionico e cenno alle principali tecniche di analisi dei film cresciuti.

Il quarto capitolo tratterà la parte sperimentale della tesi di master, con la descrizione dell'apparato sperimentale utilizzato, dei procedimenti seguiti e dell'analisi dei campioni ricoperti parzialmente da film DLC e loro caratteristiche, prima e dopo l'attacco chimico.

Nel quinto si trarranno le conclusioni del lavoro e dei risultati ottenuti con tale tecnica di deposizione su argento, indicando le prospettive future in questo campo.

Capitolo 1

Diamond Like Carbon (DLC)

1.1 Scoperta del DLC

Nel 1970 si hanno le prime notizie della realizzazione da parte di S.Aisenberg [1], di films sottili di carbonio depositati su substrato di silicio cristallino, così come su acciaio inox e vetro, aventi notevoli proprietà paragonabili a quelle del diamante, e per questo denominato “Diamone-like Carbon” o “DLC”.

S.Aisenberg descrive la realizzazione di questo film di Carbonio amorfo, mediante l'utilizzo di un sistema ad ion-gun, una sorgente di ioni accelerati sul substrato da ricoprire.

Le caratteristiche che evidenzia il DLC sono:

trasparenza; indice di rifrazione superiore a 2 (Diamante = 2.4); resistenza ad attacco chimico (HF per più di 40h); altamente isolante ($\rho = 10^{11}$ W cm)esistenza a diffusione degli ioni sodio; parzialmente cristallino

Questo primo lavoro getta le basi per lo studio successivo del nuovo tipo di materiale, arrivando ad analizzarlo per le diverse tipologie di sistema di deposizione (ion-gun, sputtering, CVD,..).

Nel prossimo paragrafo si approfondiranno le proprietà principali del DLC.

1.2 Proprietà

1.2.1 Proprietà meccaniche

Una delle proprietà più importanti e che si prendono in maggior considerazione quando si parla di materiali e superfici soprattutto a fini applicativi, è la *durezza*, misurata secondo una scala convenzionale che può essere la Vickers od altra analoga.

Quando si vuole valutare la durezza di un ricoprimento di poche decine o centinaia di nm, si parla di “nanodurezza” del ricoprimento. Questa si basa sulla misura dell'impronta lasciata da un'indentatore a forma piramidale in diamante (del tipo usato per la misura Vickers), che penetra il film per pochi nm. In particolare fa riferimento all'analisi della curva di carico/scarico in cui il valore di carico applicato viene graficato in funzione della corrispondente area dell'impronta lasciata [4]. La nanodurezza si misura in GPa e si ricava dalla seguente formula

$$H_{IT} = \frac{F}{A(h_c)} \quad (1.1)$$

come pendenza della retta interpolante i punti $(A(h_c)_i, F_i)$ dove i rappresenta l'indice delle misure effettuate. F è la forza applicata ortogonalmente alla superficie, $A(h_c)$ l'area dell'impronta lasciata, rappresentata in Fig.1.1

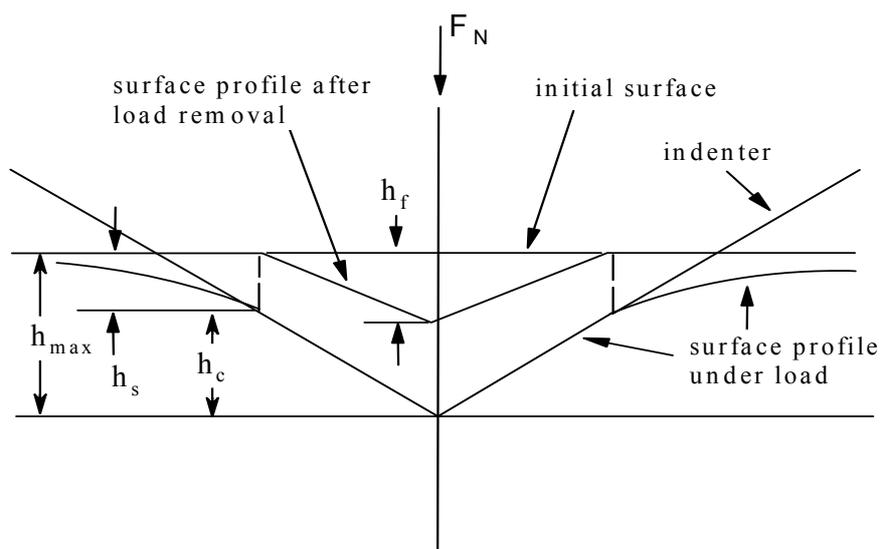


Fig.1.1 Misura della nanodurezza di film sottili mediante misura della pendenza della retta di carico/scarico. F_N è la componente normale della forza applicata; h_{max} la profondità massima raggiunta dall'indentatore durante una misura; h_f profondità dell'impronta dopo ogni misura; h_c altezza per la quale il materiale segue la forma dell'indentatore; $h_s = h_{max} - h_c$

Le misure fatte negli ultimi anni permettono di stabilire che i ricoprimenti DLC presentano valori di nanodurezza compresi fra 10 e 60 GPa finanche a 80 GPa per il ta-C, valori notevoli visto che il diamante è stimato attorno agli 100 GPa. Valori tipici dello *stress compressivo* di un film DLC, grandezza critica per eventuali effetti di rilassamento e delaminazione, sono valori da 0,7 fino a 6 GPa. Il coefficiente d'attrito è compreso tra 0,1 e 0,2. [5]

1.2.2 Proprietà chimiche

Altre caratteristiche notevoli sono evidenziate dall'interazione con agenti chimici: infatti, il DLC risulta inerte all'attacco chimico di acidi, basi, solventi. In aria, il DLC non dopato, brucia a 350 – 400°C.[5]

Nelle realizzazioni tecnologiche, si è notato un incremento di prestazioni per alcune applicazioni, nel caso il DLC venga drogato con un elemento chimico quale fluoro, azoto o silicio. In tal modo si è potuta ottenere ad esempio una miglior bagnabilità da sangue umano (e quindi maggiore biocompatibilità), per DLC drogato con Fluoro (Fluorinated DLC o F-DLC). Vedi Par.1.4.

La produzione di DLC richiede l'uso di precursori idrocarburi contenenti una certa percentuale d'idrogeno che comportano la formazione di films contenenti una quantità di H compresa tra il 10% ed il 40%, percentuale che condiziona le proprietà chimiche e fisiche del DLC. Questo aspetto verrà analizzato con maggior dettaglio al paragrafo 1.6.

1.2.3 Proprietà ottiche

I ricoprimenti DLC presentano indice di rifrazione (n) fra 1,8 e 2,4 e quindi molto elevato rispetto ai valori tipici inferiori a 1,5. Il coefficiente d'assorbimento (k) si misura compreso tra 0,02 e 0,7. Entrambi n e k aumentano aumentando l'energia d'incidenza degli ioni carbonio al substrato di crescita, cioè il film diventa progressivamente più scuro.

Il bandgap ottico è elevato (attorno a 2 – 2,5 eV) e dipende dalla frazione d'ibridi sp^2 presenti nel DLC.

1.2.4 Altre proprietà

I film DLC presentano tipicamente resistività elettrica elevata, compresa tra 10^6 e 10^{12} Ω cm e alta conducibilità termica, attorno ai 0,5 W/m cm [5]

1.3 Applicazioni dei films DLC

Le proprietà di durezza, trasparenza e resistenza all'attacco, così come le altre proprietà del DLC elencate nei tre paragrafi precedenti, fornisce un'ampio spettro di possibili applicazioni.

Ad esempio, il rivestimento protettivo delle lame per rasoio o delle testine degli Hard disk. Il fatto di poter realizzare un materiale avente caratteristiche simili al diamante ad un minor costo, ha reso praticabile l'uso di questi ricoprimenti a livello industriale. Il DLC presenta eccellenti qualità tribologiche, cioè un basso attrito e la caratteristica d'essere autolubrificante [6], quindi poter essere usato per ricoprire componenti soggetti ad usura o dove non sia possibile l'uso di lubrificazione convenzionale [7]. Il DLC viene usato nell'industria elettronica e in vari settori di applicazione come laser, fibre ottiche, gioielleria, ricoprimenti duri e protettivi [8,9]. Un'altra notevole proprietà che potrà essere sfruttata in maniera sempre più ampia negli anni futuri, è la biocompatibilità.

L'uso di rivestimenti biocompatibili in DLC per i componenti impiantati all'interno del corpo umano, potrà dare un ulteriore impulso nella ricerca ed applicazione di questo materiale.

1.4 DLC drogati

Il DLC è stato inizialmente concepito come un materiale composto solamente da carbonio amorfo contenente una certa percentuale d'idrogeno, generalmente inclusa come conseguenza del processo di crescita. Infatti un tipico processo di ricoprimento mediante subimpiantazione ionica, implica l'uso di gas di processo (idrocarburi), per cui l'idrogeno viene impiantato assieme al carbonio per dare il film DLC. Recentemente, si è cominciato a realizzare ricoprimenti contenenti anche piccole percentuali d'altri elementi quali silicio, azoto e fluoro.

Nel caso del Fluoro, si parla di Fluorinated-DLC. Come risulta dalla pubblicazione di T.Saito et al.[2], l'aggiunta di piccole percentuali di Fluoro durante la crescita del DLC, consente la realizzazione di un ricoprimento con minore bagnabilità da sangue umano rispetto al DLC normale. La Fig.1.2 evidenzia le differenze nel caso di Silicio, DLC ed F-DLC. L'angolo di contatto fra la goccia di sangue e il materiale da una misura della bagnabilità. F-DLC appare dunque un ottimo candidato per il ricoprimento di attrezzi chirurgici, organi artificiali e pacemakers.

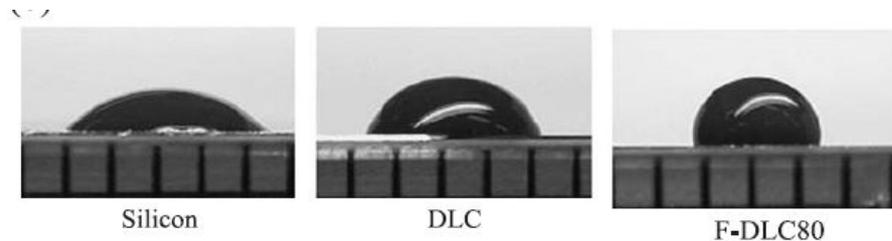


Fig.1.2 Misure dell'angolo di contatto di 10- μ l di sangue umano sulla superficie di 3 campioni (bagnabilità). I valori dell'angolo di contatto aumentano notevolmente incrementando la frazione di Fluoro dell' F-DLC.

Un altro dei motivi per cui in alcune applicazioni si preferisce l'aggiunta di droganti nel DLC, è la riduzione dello stress interno. Questo è un fattore che può portare alla delaminazione del film cresciuto, quando il medesimo supera un determinato spessore massimo. Nel lavoro di N.Capps et al.[3], l'aggiunta di silicio consente di ridurre questo stress e di ottenere spessori maggiori (fino a un micron e superiori) consentendo simultaneamente di migliorare le prestazioni del film così come il tempo di vita medio (usura). Una strategia analoga è la creazione di uno strato di Si-DLC compreso tra il substrato ed il DLC normale. Questo per assicurare maggior aderenza del film rispetto al substrato.

1.5 Ibridizzazione $sp^2 - sp^3$

Come visto, il Dimond-like Carbon è un materiale composto di carbonio amorfo che può contenere idrogeno a varie percentuali. Gli atomi di carbonio all'interno del film presentano orbitali ibridi di tipo sp^1 , sp^2 ed sp^3 Fig.1.3, dei quali l'ibrido sp^3 è quello caratteristico del diamante. Un film DLC presenta caratteristiche più vicine a quelle del diamante quando possiede un'alta percentuale di atomi di Carbonio ibridizzati sp^3 . Infatti, è proprio questa la proprietà che contraddistingue il diamante e le sue proprietà d'elevata durezza, conducibilità termica e resistenza ad attacco chimico. Gli atomi che presentano tale ibridizzazione, sono localmente distribuiti nel film ed alternati ad atomi che ne presentano una diversa, così da formare un materiale amorfo con vari tipi di legame fra i diversi orbitali ibridi. Questo fatto aumenta le caratteristiche di resistenza meccanica del film, grazie anche all'assenza di bordi di grano. Dunque, la percentuale di atomi di carbonio con orbitali ibridi sp^3 è un indice della qualità del film cresciuto. Tali orbitali sono dati dalla sovrapposizione di tre orbitali p ed uno s mentre quelli sp^2 da due p ed un orbitale s. Gli sp^2 sono caratteristici della grafite dove il piano grafítico relativo è definito dalla direzione dei due orbitali p mentre è possibile un debole legame π ortogonale a questi ultimi (la debolezza del legame π giustifica la facile delaminazione dei piani di grafite). Fig. 1.4 Piani della struttura della grafite (con orbitali ibridi sp^2).

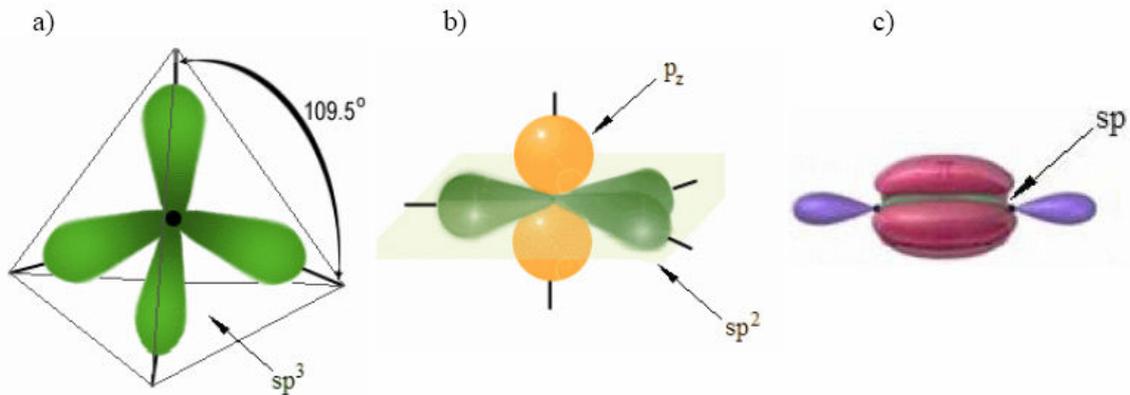


Fig.1.3 Orbitali ibridi del Carbonio. a) sp^3 b) sp^2 c) sp

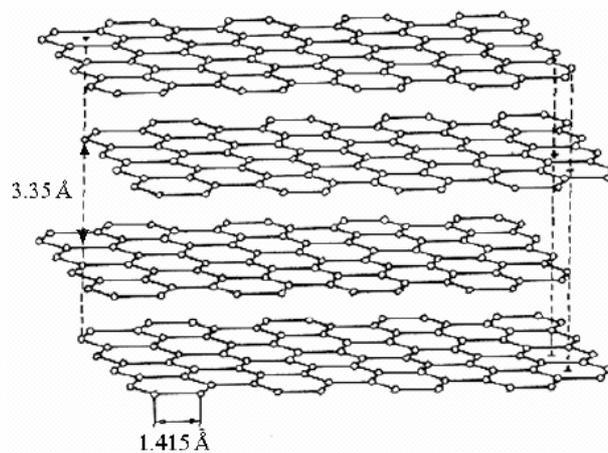


Fig.1.4 Struttura dei piani della grafite, con ibridizzazione sp^2

1.6 DLC ed allotropi del Carbonio

I film DLC possono mostrare proprietà molto variabili in funzione del contenuto d'idrogeno e della percentuale d'atomi di Carbonio ibridizzati sp^3 presenti. Così possono essere realizzati ricoprimenti morbidi o estremamente duri. La varietà del tipo di ricoprimenti realizzabili viene mostrata in Fig.1.5 dove vengono illustrate le diverse tipologie di film realizzabile.

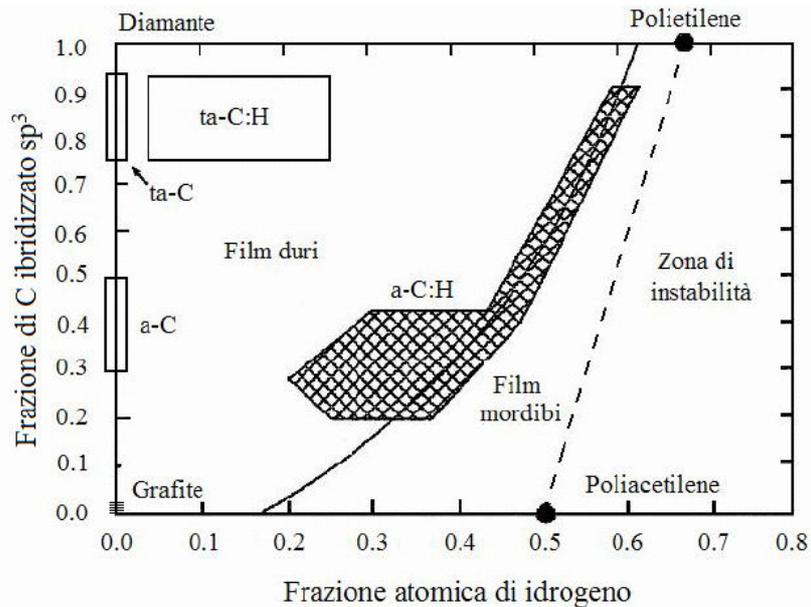


Fig.1.5 Grafico delle diverse tipologie di film di carbonio idrogenato e non [10]

In ascissa è riportata la frazione degli atomi d'idrogeno inclusi nel film, in ordinata la frazione di Carbonio con ibridizzazione sp^3 . L'origine delle coordinate rappresenta la grafite, avente 100% di Carbonio ibridizzato sp^2 . Il punto (0,1) rappresenta il diamante, avente ibridizzazione sp^3 e 0% d'idrogeno. La linea che congiunge i punti relativi a poliacetilene e polietilene, rappresenta il confine tra film stabili e non, mentre un'altra linea separa film morbidi e duri. La nomenclatura a-C indica il carbonio amorfo, a-C:H carbonio amorfo con idrogeno, ta-C:H e ta-C rappresentano film DLC con carbonio amorfo tetraedrico con e senza idrogeno incluso rispettivamente. L'ultimo è il film DLC più vicino al diamante, ed anche quello che manifesta migliori proprietà. Presenta una percentuale di orbitali sp^3 superiore al 70% e quelli sp^2 si comportano come difetti del reticolo.

I film a-C presentano una percentuale inferiore al 50% d'atomi di Carbonio ibridizzati sp^2

L'aumento del contenuto d'idrogeno si concretizza dunque generalmente in una diminuzione di durezza e rigidità, oltre a rendere più polimerico il film.

L'aumento del numero di orbitali ibridi sp^3 si concretizza invece in un aumento di durezza ed è proprio questa frazione che viene generalmente considerata come parametro per definire la qualità di un film DLC. Un'abbondanza relativa di tali orbitali ibridi avvicina il DLC al punto corrispondente al diamante. Inoltre, l'abbondanza di questi orbitali ibridi e relativi legami in una struttura amorfa e priva di bordi di grano, fa sì che il ta-C presenti un'elevata resistenza meccanica.

In Tab.1.1, si elencano le principali caratteristiche fisiche di vari film corrispondenti a differenti punti e settori del grafico di Fig.1.5

La tabella evidenzia la variazione di durezza con H e con il tipo d'ibridizzazione. Il band gap ottico dipende dai legami π dei siti sp^2 ed aumenta con la distorsione di questi legami. Il ta-C presenta elevato stress compressivo e quindi maggiore distorsione dei siti sp^2 e bandgap.

	sp^3 (%)	H (%)	Density ($g\ cm^{-3}$)	Gap (eV)	Hardness (GPa)
Diamond	100	0	3.515	55	100
Graphite	0	0	2.267	0	
C_{60}	0	0		1.6	
Glassy C	0	0	1.3–1.55	0.01	3
Evaporated C	0	0	1.9	0.4–0.7	3
Sputtered C	5	0	2.2	0.5	
ta-C	80–88	0	3.1	2.5	80
a-C:H hard	40	30–40	1.6–2.2	1.1–1.7	10–20
a-C:H soft	60	40–50	1.2–1.6	1.7–4	<10
ta-C:H	70	30	2.4	2.0–2.5	50
Polyethylene	100	67	0.92	6	0.01

Tab.1.1 Confronto di proprietà tra film DLC, diamante, grafite ed altri materiali contenenti carbonio [11]

1.7 DLC: Metodi di deposizione

Esistono varie tecniche di crescita DLC. Si possono dividere in tecniche PVD e CVD (fisiche e chimiche). Nel primo caso si tratta di tecniche a impianto

ionico o di tipo sputtering. Nel secondo, si ricorre ad una reazione chimica per indurre la crescita del film DLC su di un substrato, materiale su cui viene realizzata la deposizione.

Queste tecniche sono accomunate dall'uso di un plasma, un gas di ioni ed elettroni a carica totale nulla.

Il plasma più comunemente usato è del tipo a scarica a bagliore. Applicando un potenziale sufficiente elevato tra catodo ed anodo, si forma una scarica in cui il gas presente in camera viene parzialmente ionizzato e s'incontra in una situazione di equilibrio: il plasma resta acceso fintantoché permane la tensione applicata agli elettrodi.

All'accensione del plasma, è sufficiente la presenza di un solo elettrone libero in camera, che può venir creato ad esempio da un raggio cosmico. Il campo elettrico accelera l'elettrone verso l'anodo, cosicché esso può interagire con gli orbitali esterni degli atomi del gas eccitandoli o ionizzandoli. Il secondo canale d'interazione provoca una cascata di ioni ed elettroni liberi. A loro volta gli ioni possono produrre elettroni secondari collidendo con il catodo negativo, il che dà un ulteriore contributo alla corrente tra catodo ed anodo. La scarica si autosostiene se ogni elettrone prodotto può essere sostituito da almeno un elettrone secondario. Il potenziale a cui questo avviene dipende dal tipo di gas, dalla sua pressione e dalla distanza tra gli elettrodi.

1.7.1 Sputtering

Nello Sputtering, gli atomi del materiale con i quali si vuole crescere il film vengono emessi da un target affacciato al substrato di crescita. L'emissione avviene a causa del bombardamento ionico del materiale e l'interazione degli ioni con trasferimento di momento agli atomi che vengono scalzati via. Solitamente il gas usato nello sputtering è l'Argon.

Lo sputtering è un processo molto diffuso anche industrialmente. Spesso viene utilizzato congiuntamente a particolari configurazioni magnetiche per migliorare la resa degli atomi emessi (magnetron sputtering). In tal modo, gli elettroni percorrono traiettorie a spirale attorno alle linee di campo magnetico ionizzando maggiormente il gas e quindi aumentando il rate di sputtering.

1.7.2 Ion gun

Questo sistema di deposizione di DLC, sfrutta un plasma d'idrocarburo e una combinazione di campi elettrici e magnetici per estrarre un fascio ionico dal plasma. Questo fascio opportunamente accelerato, viene inviato sul substrato di crescita. Questo tipo di sistema verrà ampiamente discusso nel prossimo capitolo e nel successivo.

Bibliografia

- [1] S.Aisenberg and R.Chabot, *J.Appl.Phys.*,42,7
- [2] T.Saito et al., *Diamond Relat.Mater.* 14 (2005) 1116
- [3] N.Capps et al., Si-doped DLC, Advanced Energy Industries, Inc)
Adv.En.Ind. (1999)
- [4] A. Barone, seminario LNL, Durezza microdurezza e nanodurezza – LNL -
INFN 2006
- [5] F.M.Kimock et al., The evolution of ion beam DLC Technology, Diamonex,
Inc., Allentown, PA USA
- [6] A.P. Mousinho, R.D. Mansano, M. Massi, J.M. Jaramillo, *Diamond Rel.*
Mater. 12 (2003) 1041-1044.
- [7] Y.X. Leng, J.Y. Chen, P.Yang, H. Sun, G.J. Wan, N. Nuang, *Surf. Science*
531 (2003) 177-184.
- [8] R. Hauert, U. Müller, *Diamond Rel. Mater.* 12 (2003) 171-177.
- [9] D. Sheeja, B.K. Tay, S.M. Krishnan, L.N. Nung, *Diamond Rel. Mater.* 12
(2003)
- [10] Wilhelm Kulish, *Deposition of superhard materials*, Springer (1999)
- [11] J. Robertson, *Material Science and Engineering R* 37 (2002) 129-281.

Capitolo 2

Plasma Ion Sources

Le sorgenti ioniche presentano svariati campi d'applicazione, soprattutto a livello di ricerca dove possono essere usate per impiantazione ionica, trattamenti superficiali, separazione di massa, propulsione spaziale, acceleratori di particelle. Queste sorgenti possono essere usate in particolare per realizzare ricoprimenti DLC [6]. Ogni tipo d'applicazione necessita di un particolare tipo di sorgente, le cui caratteristiche saranno presentate nel presente capitolo, con particolare enfasi su quelle più importanti e con un paragrafo riservato a descrivere la sorgente utilizzata in questo esperimento.

2.1 Ionizzazione e fisica delle sorgenti di ioni

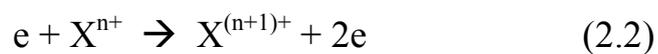
Le sorgenti ioniche sono sistemi che, oltre a favorire la ionizzazione del gas di processo, sfruttano la combinazione di campi elettrici e magnetici per ottenere un fascio di ioni quanto più collimato possibile e con una distribuzione delle energie compresa in un ΔE adeguatamente piccolo.

Ioni positivi possono essere prodotti grazie all'interazione con elettroni, fotoni, o con altri sistemi che forniscano l'energia sufficiente a strappare un elettrone all'atomo neutro. Considereremo qui solo il primo caso.

Un processo tipico d'interazione atomo-elettrone sarà quindi:



mentre nel caso di interazioni successive:



nel caso la ionizzazione avvenga a discapito della shell più esterna e si trascurino altri tipi di processo quali l'emissione Auger, ecc. [1]

Un plasma ha la caratteristica di possedere specie cariche positive e negative in percentuali pressoché uguali, insieme ad atomi non ionizzati che sono generalmente la percentuale maggiore del gas. L'uso di un plasma e di un meccanismo d'estrazione delle specie cariche, sembra essere il metodo più adatto alla realizzazione di una buona sorgente di ioni. Questo congiunto ad un'adeguata ottimizzazione della sorgente e del design costruttivo, al fine di ottenere una buona qualità ottica ed un'appropriata intensità di corrente del fascio ionico in uscita.

La ionizzazione mediante bombardamento elettronico permette di aumentare la densità del plasma. L'interazione degli elettroni altamente energetici con quelli appartenenti alle shell esterne degli atomi neutri del gas, permette a questi ultimi di passare a livelli metastabili o liberarsi lasciando l'atomo carico positivamente, nel caso l'energia dell'elettrone incidente sia pari o superiore a quella di ionizzazione.

In Fig.2.1 vengono riportate le energie di ionizzazione in funzione della carica per diversi stati di ionizzazione. In Fig.2 vengono riportate invece le sezioni d'urto di ionizzazione in funzione dell'energia degli elettroni incidenti e per

differenti stati di carica dell'argon. Come si vede in Fig.2.2, la sezione d'urto per un determinato stato di carica presenta valore massimo in corrispondenza di circa 3 volte il potenziale di ionizzazione. Inoltre essa decresce con l'aumentare dello stato di carica. Ne consegue che gli elettroni aventi energia 3 volte quella di ionizzazione dello ione, saranno anche quelli che dotati di maggior probabilità di ionizzare lo ione. Questo si traduce quindi in un'energia pari a circa 10-40 eV per singole ionizzazioni, alcune centinaia di eV per ionizzazioni multiple, alcune decine di keV per ioni altamente ionizzati.

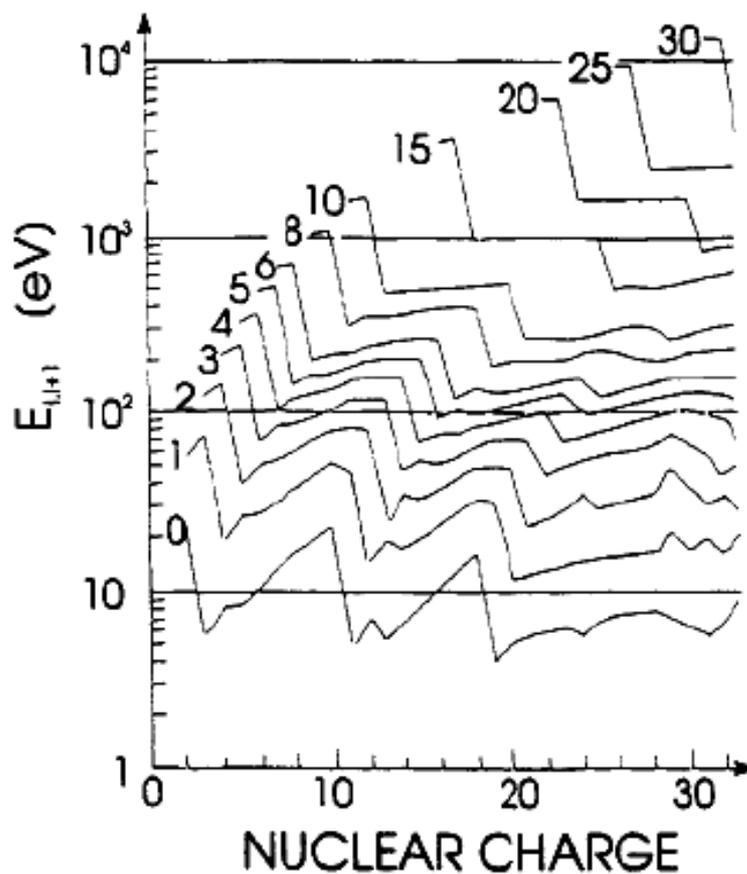


Fig.2.1 Energie di ionizzazione per elementi fino a carica nucleare pari a 30 (ogni processo di ionizzazione coinvolge l'espulsione di un singolo elettrone).

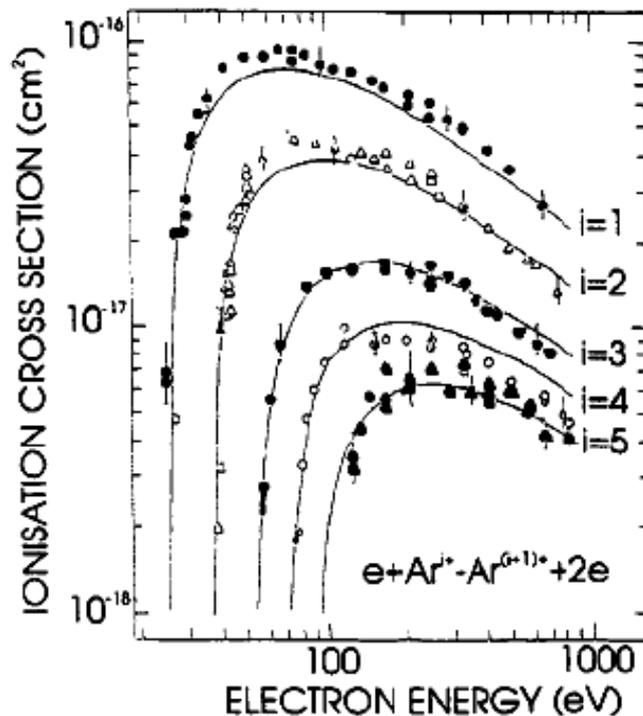


Fig.2.2 Sezione d'urto di ionizzazione in funzione dell'energia degli elettroni incidenti per diversi stati di carica degli ioni ottenuti

Lo stato di carica di un atomo ed il tempo che un atomo necessita per raggiungerlo dipendono dalla sezione d'urto di ionizzazione e dalla densità di corrente elettronica. Contemporaneamente alla ionizzazione, sono presenti altri processi concorrenti come la diffusione d'elettroni all'esterno del volume ionizzato, o lo scambio di carica tra neutri. La distribuzione dello stato di carica può essere calcolata con le equazioni seguenti:

$$dn_0 / dt = n_0 \sigma_{0,1} j_e \quad (2.3)$$

e

$$dn_i / dt = n_{i-1} \sigma_{i-1,i} j_e - n_i \sigma_{i,i-1} j_e - n_i / \tau_c(i) \quad (2.4)$$

dove

- n_0 = densità di atomi neutri
- n_i = densità di ioni con stato di carica i
- $\sigma_{i-1,i}$ = sezione d'urto del processo dallo stato di carica i ad $i-1$
- j_e = densità di carica elettronica
- $\tau_c(i)$ = tempo di vita media dello stato di carica i

La campana di distribuzione dello stato di carica degli ioni è influenzata principalmente da σ , e quindi dall'energia degli elettroni ionizzanti, così come dal prodotto $j_e t_c$ fra densità di corrente elettronica e tempo di vita media.

L'applicazione di opportuni sistemi di confinamento magnetico ed elettrico degli elettroni, permette di prolungare la vita media degli ioni (come avviene ad esempio in un magnetron, per aumentare il numero delle collisioni e dunque la permanenza dell'elettrone nella zona di ionizzazione) ed essa può quindi passare da pochi μs a centinaia di ms. A pressioni $10^{-6} - 10^{-7}$ torr, il tempo di vita si riduce ad alcune decine di ms.

Le equazioni (2.3) e (2.4) possono dare alcune informazioni, in particolare che:

- Per alti valori di σ_0 e di j_e si ottengono alte correnti ioniche ma bassi stati di carica (t_c piccolo)
- Alti stati di carica possono essere ottenuti in condizioni di alte energie elettroniche, basse pressioni e tempi di vita media lunghi.

In Fig.2.3 viene riportato un diagramma che rende più chiari i risultati dell'equazione differenziale.

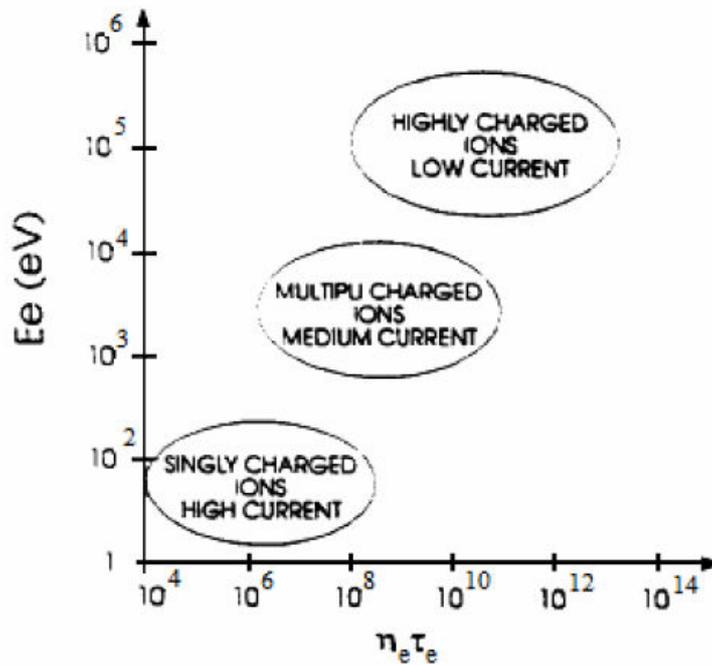


Fig.2.3 Energia elettronica in funzione del prodotto $n_e \tau_e$ tra densità elettronica e tempo di vita media dello stato di carica [1]

2.2 Tipi di sorgente

Così come si è evidenziato alla fine del precedente paragrafo e dalla Fig.2.3 del medesimo, le sorgenti di ioni al plasma possono essere classificate secondo una suddivisione che consideri il grado di ionizzazione ottenuto. Si parla quindi di *singly charged*, *multipli charged*, *highly charged ion sources*.

Il primo tipo è quello che consente di ottenere alte correnti in uscita (si parlerà di High current ion sources), mentre le altre permettono minori correnti del fascio.

High current ion source

Le sorgenti ad elevate correnti presentano un flusso di ioni a carica singola e le principali sorgenti con tale caratteristica sono:

- Sorgenti a filamento
- Multiple confinement sources
- RF / Microwave sources
- Gridded ion sources
- Gridless ion sources

Le caratteristiche fisiche e tecnologiche di tali sorgenti saranno brevemente presentate al paragrafo successivo (2.3).

2.2.1 Multipli charged ion source

Questo tipo di sorgente presenta corrente non molto elevata e vari stati di carica ionica nel flusso uscente, risultando adatto per quelle applicazioni ove non sia critica l'energia degli ioni uscente (giacchè ogni ione a carica +2,+3,+4 ecc, presenterà energia doppia, tripla, quadrupla rispettivamente, dell'energia di carica singola. Le più importanti di questa tipologia sono:

- Penning type ion sources
- Plasmatron / Duoplasmatron ion sources

Le caratteristiche fisiche e tecnologiche di tali sorgenti saranno brevemente presentate al paragrafo (2.4).

2.2.2 Highly charged ion source

Questo tipo di sorgente presenta corrente bassa ed elevati stati di carica ionica nel flusso uscente. Gli ioni uscenti presentano quindi energia molto elevata. Le sorgenti di questo gruppo sono:

- Electron Cyclotron Resonance (ECR) sources
- Laser Ion Sources

Le caratteristiche fisiche e tecnologiche di tali sorgenti saranno brevemente presentate al paragrafo (2.5).

2.3 High current ion sources

2.3.1 Sorgenti a filamento

Una sorgente di questa tipologia consta di un filamento catodico ad un potenziale V_A attorno al quale si trova un anodo cilindrico o cubico, mentre al lato opposto del filamento è presente un elettrodo B, il cui potenziale V_B può essere uguale a V_A , flottante o prossimo a quello del catodo, questo per riflettere indietro gli elettroni ed aumentare il grado di ionizzazione. Caratteristiche tipiche della sorgente, sono una pressione del gas di processo compresa tra 10^{-1} e 10^{-3} torr, un'ampia superficie dell'anodo, ciò che rende possibile ottenere elevate correnti in uscita, così come l'uso di 2 generatori separati per il plasma e l'estrazione del fascio dalla camera. Un esempio dello schema rappresentativo di una sorgente a filamento è presentato in Fig.2.3b.

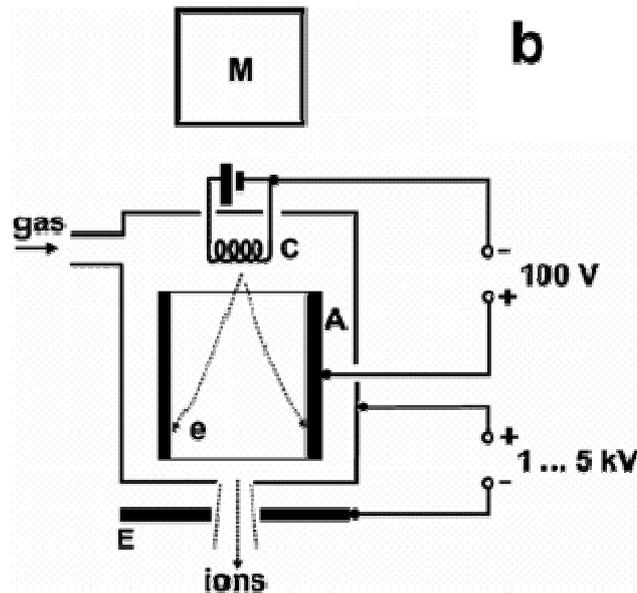


Fig.2.3b Schema di sorgente a filamento (alte correnti). Le pareti della camera possono avere potenziale flottante, anodico o prossimo al potenziale del catodo. [7]

2.3.2 Multiple confinement sources

Sono sorgenti analoghe a quelle a filamento, con l'aggiunta di un sistema di magneti permanenti che presentano segno opposto alternato affacciato alla parte interna della camera del plasma. In tal modo si crea una configurazione multipolare che presenta parametri d'innescio tipici ad una corrente di 20-150 A, tensione di 10-100 V. Questo tipo di sorgente permette di raggiungere correnti estratte intense (100 mA) Vedi Fig.2.4.[3]

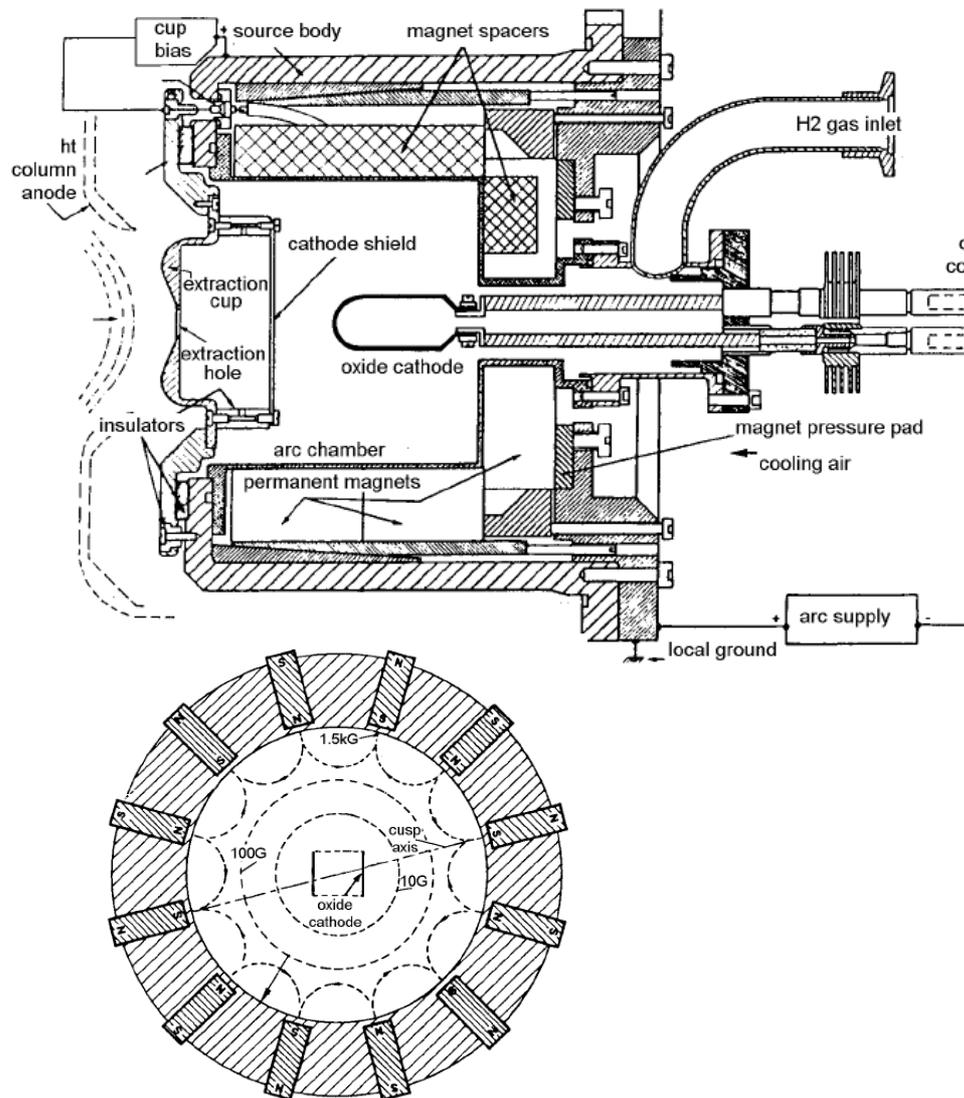


Fig.2.4 Sorgente a confinamento multipolare, multicuspide. [3]

2.3.3 RF/Microwave sources

Per aumentare la densità del plasma e quindi la corrente di estrazione, si può usare un sistema o circuito a radiofrequenza o alternativamente immettendo microonde congiuntamente all'utilizzo di appropriati campi magnetici. Ciò permette di evitare l'uso di un filamento per aumentare il grado di ionizzazione del plasma.

Nel caso delle sorgenti a radiofrequenza, la camera del plasma viene inglobata in un circuito oscillante ad una frequenza adatta all'accelerazione degli elettroni e quindi all'aumento della ionizzazione e densità del plasma.

Si distinguono sorgenti RF accoppiate induttivamente e capacitivamente. Nel primo caso, la camera del plasma è avvolta dalle spirali dell'induttanza del circuito risonante. Il campo magnetico generato risulta quindi parallelo all'asse della sorgente con verso oscillante alla frequenza del circuito. Gli elettroni seguono traiettorie a spirale concentriche all'asse della sorgente, contribuendo maggiormente alla ionizzazione. Vedi Fig.2.5

Nel secondo caso, il circuito oscillante LC presenta l'induttanza esternamente alla camera e due elettrodi che formano la parte capacitiva, all'interno della camera di plasma. Gli elettroni oscillano questa volta lungo l'asse della sorgente. L'effetto risultante è sempre un aumento della ionizzazione. Vedi Fig.2.6

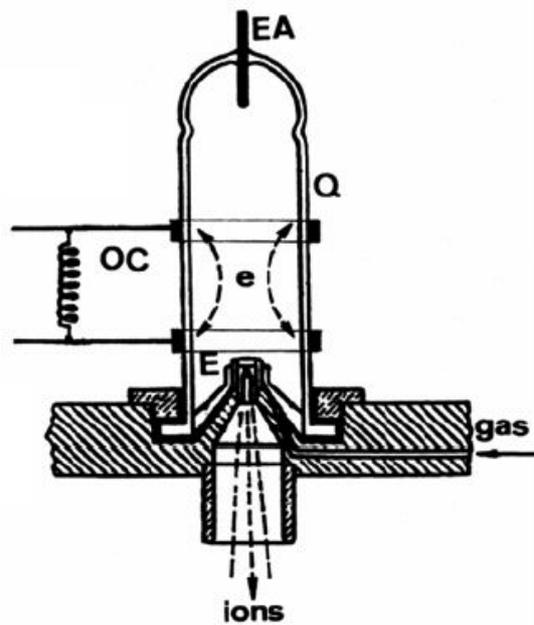


Fig.2.5 Inductively coupled RF source – gli elettroni oscillano alla frequenza del circuito in traiettorie circolari, ionizzando il plasma. Parte degli ioni positivi prodotti nel plasma vengono estratti ed emessi verso il basso.

Legenda: E = extraction electrode, EA = extraction anode, OC = oscillation circuit, Q = discharge vessel, e = electrons).[7]

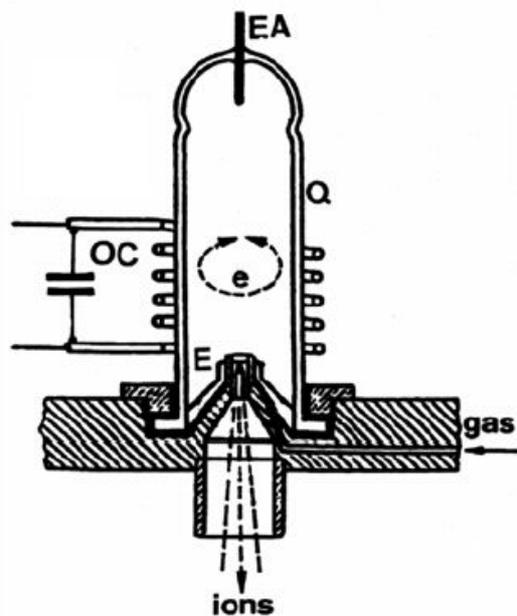


Fig.2.6 Capacitively coupled RF source - gli elettroni oscillano alla frequenza del circuito in traiettorie circolari, ionizzando il plasma. Parte degli ioni positivi prodotti nel plasma vengono estratti ed emessi verso il basso. [7]

Nel caso delle microonde, queste possono lavorare in modalità ECR (vedi paragrafo 2.5) oppure a pressioni sufficienti a che la densità di corrente estraibile sia proporzionale al prodotto $n_e T_e$, dove n_e è la densità elettronica e T_e rappresenta la temperatura elettronica. n_e e T_e sono dunque proporzionali alla potenza della radiazione introdotta in camera.

Tipicamente, la frequenza delle microonde utilizzata si aggira attorno ai 2.45 GHz e vengono introdotte in camera con cavo coassiale o finestra trasparente alle microonde. Queste sorgenti permettono di ottenere fasci ionici ad elevata corrente, maggiore di quella delle RF sources, ed energia più bassa delle RFs.

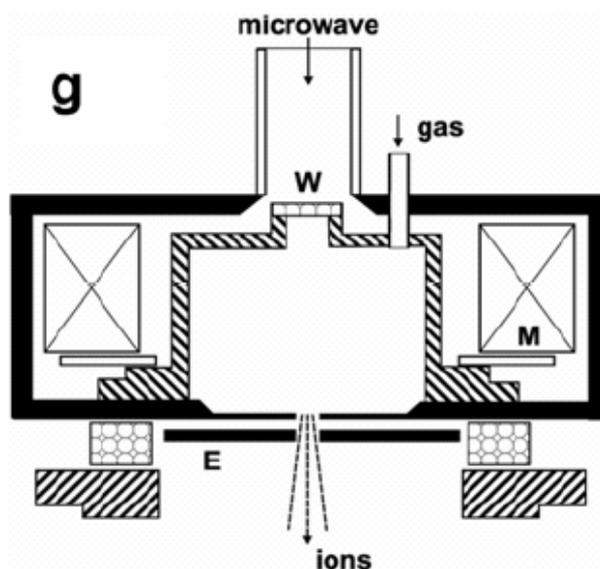


Fig.2.7 Esempio di sorgente ionica a microonde [7]

2.3.4 Gridded ion sources

Una semplice tipologia di sorgente di ioni è la sorgente Kaufman, vedi Fig.2.8. Questa sorgente è costituita da una semplice camera contenente il filamento

emettitore di elettroni e con una parete della camera costituita da una griglia oltre la quale gli ioni vengono accelerati da una seconda griglia (estrattore) a formare il fascio ionico uscente.

Eventualmente, a valle dell'estrattore può essere presente un neutralizzatore del fascio, costituito da un secondo filamento emettitore di elettroni che vanno a ricombinarsi con gli ioni del fascio. La neutralizzazione del fascio è utile a limitare effetti di defocalizzazione o allargamento del fascio a causa della carica repulsione intrinseca degli ioni, o effetti di caricamento dei substrati isolanti. Infatti, se il fascio non è neutralizzato, il caricamento del substrato sul quale il fascio prodotto da tali tipi di sorgente può essere diretto, può falsare l'esperimento o rendere disomogeneo il film di materiale voluto.

Uno svantaggio delle sorgenti gridded, è la necessità di sostituire ciclicamente la griglia a causa della normale usura

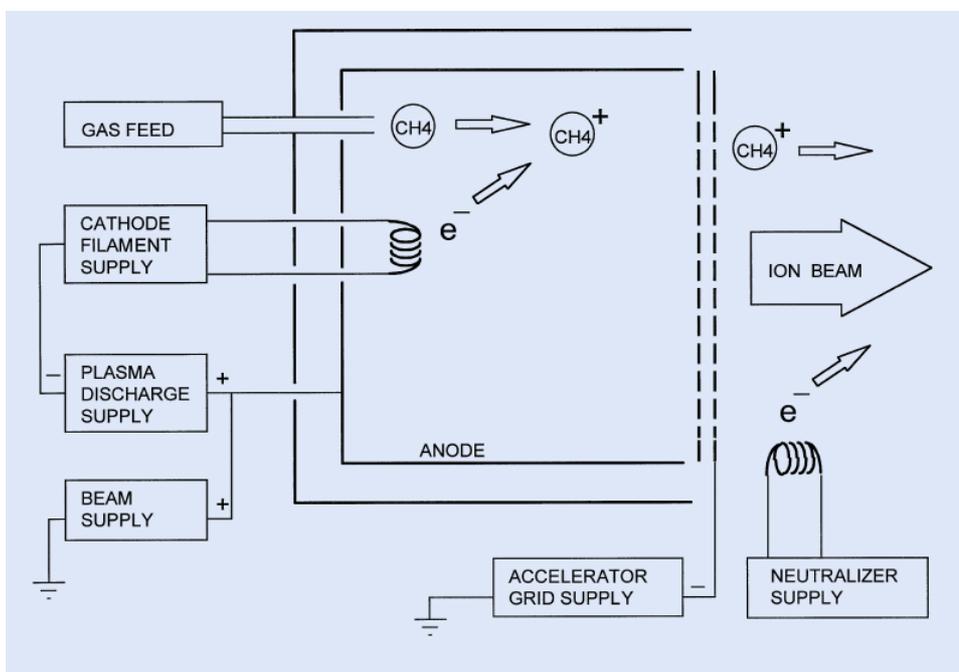


Fig.2.8 Schema di una sorgente Kaufman (gridded ion source) con neutralizzatore del fascio in uscita [4]

2.3.5 Gridless ion sources

Le sorgenti gridless permettono di raggiungere alte correnti del fascio senza necessitare particolare un mantenimento particolare e non soffrono di problemi dovuti a carica spaziale come nel caso precedente.

Tra queste, una tipica sorgente gridless è la sorgente a catodo freddo (Cold Cathode gridded ion source) Fig.2.9.[2]

Essa è costituita essenzialmente una camera d'alluminio con all'interno un magnete cilindrico ed un anodo anulare di molibdeno. La sorgente è raffreddata ad acqua mentre nella zona d'estrazione è presente un filamento neutralizzatore in tungsteno. La sua sostituzione risulta molto più semplice di quella della griglia di una Kaufman. Viene altresì richiesta la rimozione del materiale depositato sulle superfici interne durante l'utilizzo. Per il funzionamento, questa sorgente richiede l'uso di tre alimentatori, uno in corrente per il filamento, uno in tensione per la scarica e un eventuale terzo per la polarizzazione della sorgente. In buona approssimazione, questa sorgente ha una corrente di innesco che varia linearmente con la densità di corrente del fascio.

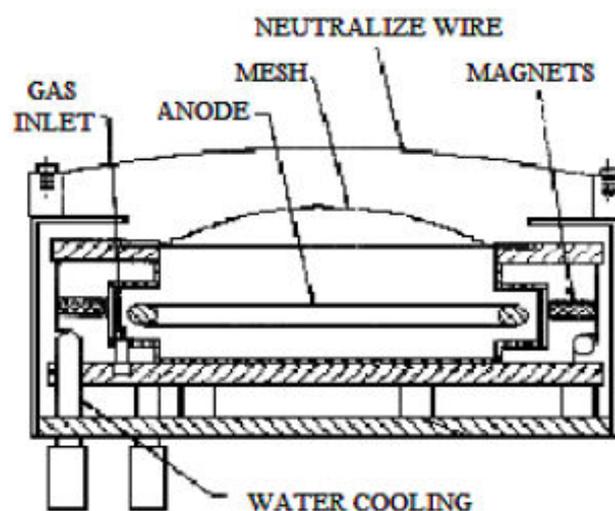


Fig.2.9 Schema di una sorgente gridless Cold Cathode [2]

Un'altra sorgente gridless importante è la End-Hall source. Vedi la schematizzazione di Fig.2.10.

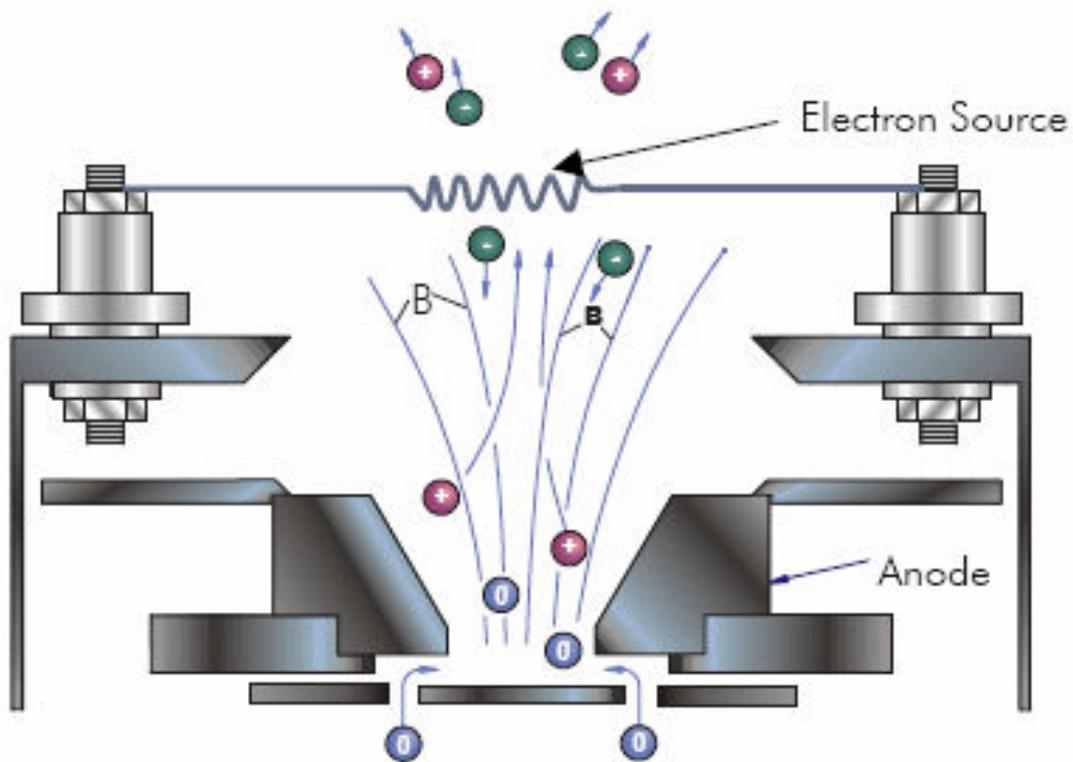


Fig.2.10 Schema di una sorgente gridless End-Hall. [6]

La scarica si ottiene applicando tensione molto alta all'anodo ed aumentando la ionizzazione con elettroni emessi dal catodo filamentare.

La sorgente end-Hall presenta molte analogie con la Cold Cathode, la maggiore differenza sta nella zona di espansione del gas, minore nel caso della End-Hall con conseguente diminuzione della pressione d'innesco. Con tali sorgenti si riescono ad ottenere film DLC con durezza fino a 25 Gpa, e velocità di deposizione pari a 700 Å/min. [6]

Altre schematizzazioni di sorgenti gridless sono rappresentate in Fig.2.11 e Fig.2.12. La prima figura evidenzia un funzionamento analogo a quello di un magnetron piano (con analogia configurazione delle linee di campo magnetico) con catodo forato per permettere la formazione del fascio ionico. La seconda,

presenta la regione di massima ionizzazione all'interno del foro del catodo ferromagnetico, attraversato dalle linee di campo magnetico che aumentano l'efficienza della ionizzazione.

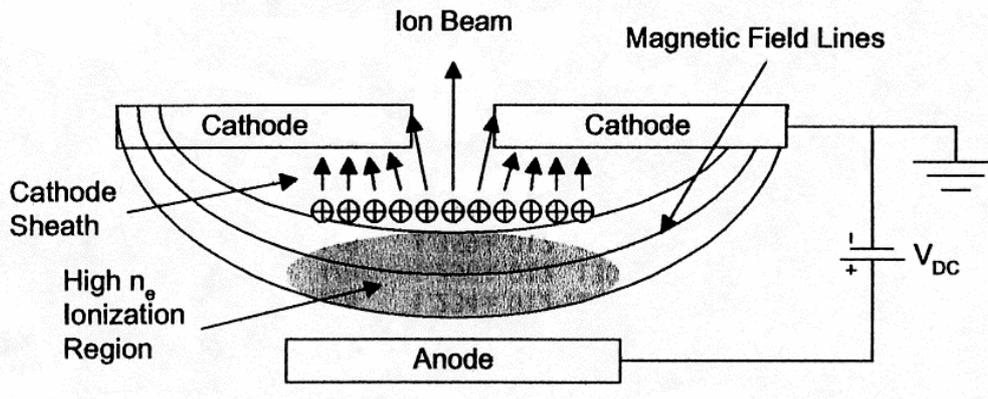


Fig.2.11 Schema di gridless ion source, con configurazione di tipo magnetron planare

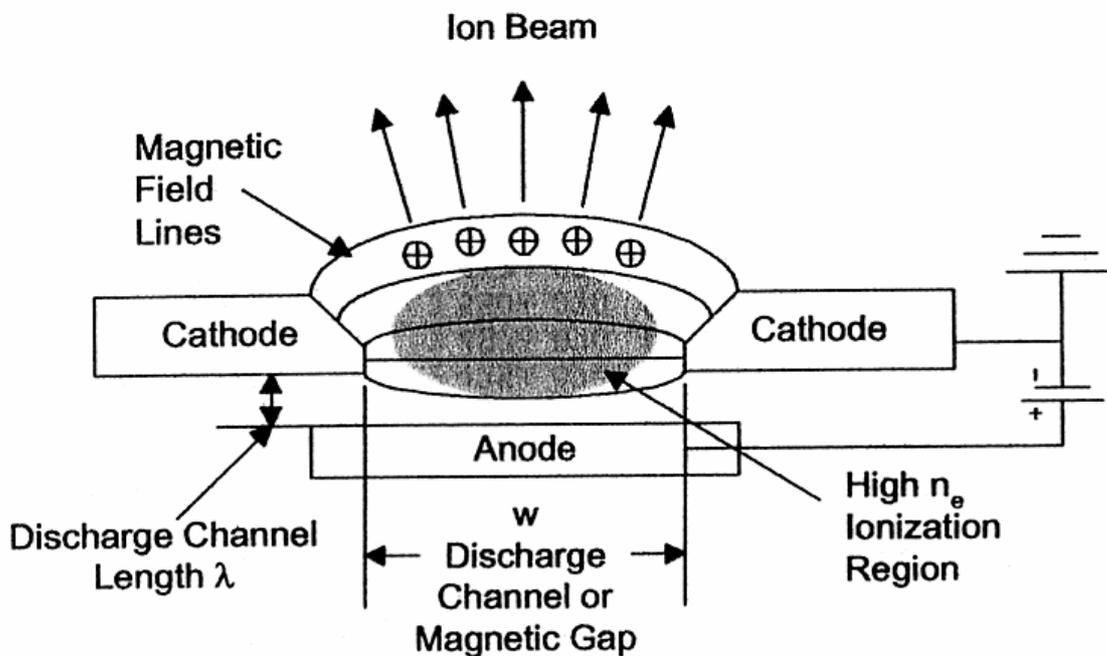


Fig.2.12 Schema di gridless ion source con catodo ferromagnetico forato

Di seguito in tabella 2.1 si presenta un confronto delle caratteristiche principali delle sorgenti gridded e gridless.

Kaufman	Gridded
Griglie fragili e costose, tempo di vita limitato dallo sputtering	Struttura robusta e semplice da revisionare
Bassi processi di contaminazione	Contaminazione causata dallo sputtering del catodo
Necessari diversi generatori di potenza per ottenere un preciso controllo dell'energia e della corrente	Necessario un unico generatore di potenza, a discapito del controllo dell'energia e della corrente ionica
Profilo di energia degli ioni ben definito	Profilo di energia degli ioni debolmente definito
Corrente ionica facilmente misurabile	Corrente ionica proveniente dalla sorgente deve essere dedotta
Difficile riscaldare dimensioni della sorgente	Sorgente riscaldabile a dimensioni molto maggiori

Tab.2.1 Confronto fra le caratteristiche di una sorgente tipica gridded (Kaufman) e gridless.

2.4 Multipli charged ion source

2.4.1 Penning type ion source

Questo tipo di sorgente consiste di due blocchi catodici ed un anodo cilindrico in un campo magnetico parallelo all'asse dell'anodo. Nelle sorgenti PIG gli elettroni vengono emessi da un catodo, seguono le linee di campo magnetico fino all'altro catodo e vengono quindi riflessi. Essi oscillano in questo modo alcune volte contribuendo ad incrementare la densità di corrente elettronica. Gli ioni possono venire estratti assialmente, attraverso un buco in un catodo, o radialmente attraverso un'apertura nell'anodo, usando quindi il campo magnetico anche per l'analisi di carica. [3]

Per ottenere il massimo valore della sezione d'urto di ionizzazione e quindi la massima produzione di ioni, l'energia degli elettroni dev'essere circa da tre a cinque volte l'energia di ionizzazione. Il riscaldamento di un catodo grazie ad un filamento, permette di controllare l'energia degli elettroni e quindi la ionizzazione. Questa sorgente permette correnti 100 volte più elevate di quelle prodotte da una Duoplasmatron (paragrafo 2.4.3) per stati di carica da +7 a +10.

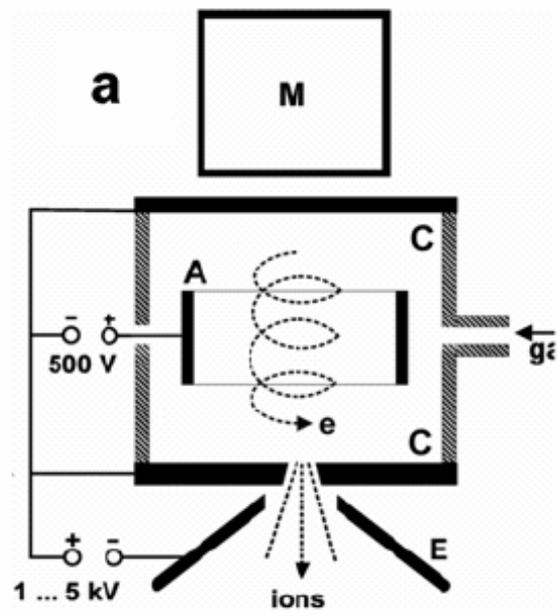


Fig.2.13a Sorgente PIG - Penning ion gouge source. Esempio a. [7]

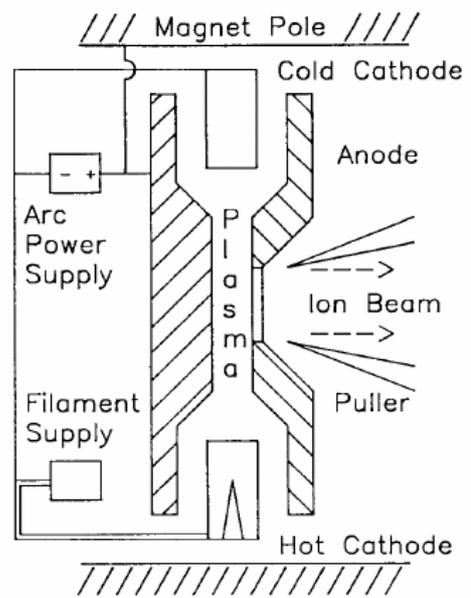


Fig.2.13b Sorgente PIG - Penning ion gouge source. Esempio b [3]

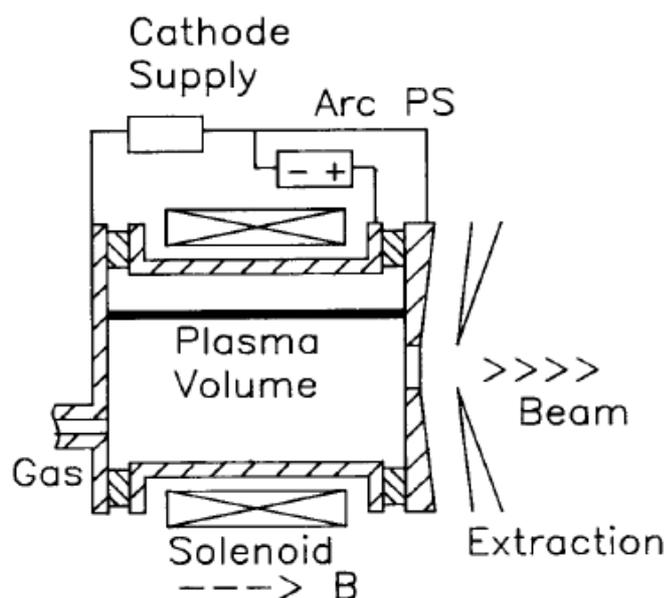


Fig.2.13c Sorgente PIG - Penning ion gouge source. Esempio c [3]

2.4.2 Plasmatron ion source

In una sorgente plasmatron, si cerca di ridurre il volume entro cui si genera la scarica, in modo tale da aumentare non solo la densità del plasma, ma anche l'energia degli ioni primari di ionizzazione. All'interno della struttura, viene introdotto un elettrodo intermedio ferromagnetico in prossimità del catodo filamentare. Oltre a ciò si ricorre anche a un intenso campo magnetico, regolando il quale, congiuntamente al potenziale, si ottimizza l'estrazione del fascio. Fig.2.14 schematizza una sorgente plasmatron, Fig.2.15 schematizza la sorgente ed il relativo potenziale misurato lungo l'asse. [1,3]

Le condizioni tipiche di lavoro sono una tensione di 250V con corrente di 20 A; densità di corrente pari a 100 mA/mm²; pressioni tra 10⁻² e 10⁻³ torr; Ionizzazione inferiore a 10⁺.

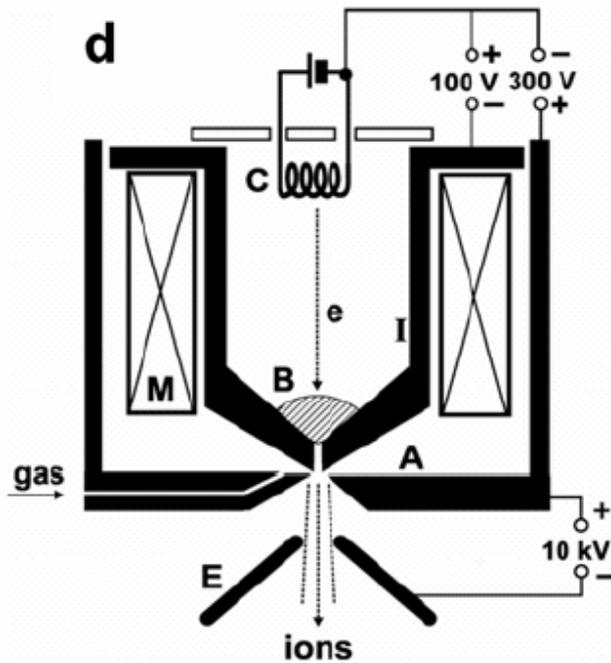


Fig.2.14 Plasmatron ion source. Schema di funzionamento

Legenda: A = anode, B = space charge layer, C = cathode, E = extraction electrode, I = intermediate electrode, M = permanent magnet or solenoid, e = electrons. [7]

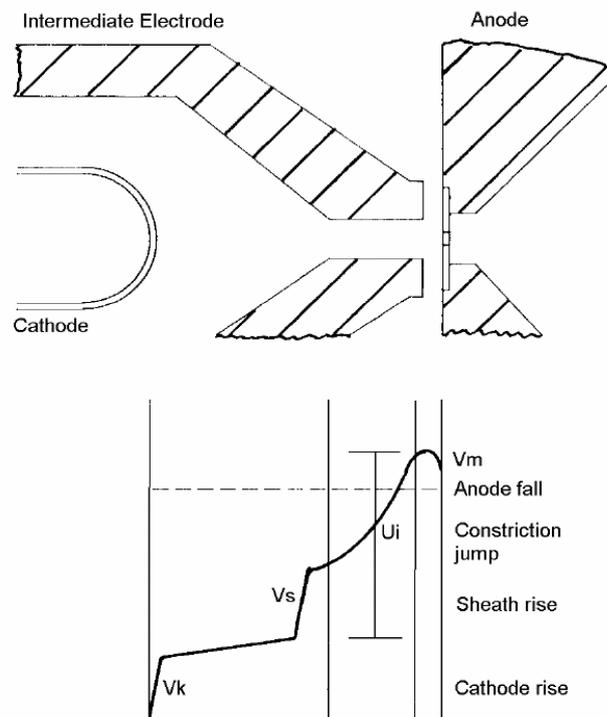


Fig.2.15 Plasmatron ion source. Schema e grafico del potenziale lungo l'asse della sorgente [1,3]

2.4.3 Duoplasmatron ion source

Analoga alla plasmatron ion source, salvo che il flusso del plasma viene lasciato espandere in una “expansion cup” per migliorare le proprietà ottiche.

2.5 Highly charged ion source

Tra queste sorgenti, si collocano le ECR – electro ciclotron resonance. Queste sorgenti, come nel caso di quelle descritte al Paragrafo 2.3.3, non usano filamenti emettitori di elettroni per aumentare la ionizzazione, bensì un forte campo magnetico e le microonde. Nella modalità ECR, le pressioni in gioco sono basse cosicché vengono prodotti ioni a carica multipla. Le altre caratteristiche sono analoghe a quelle già descritte precedentemente.

Gli elettroni presenti in camera percorrono orbite circolari con frequenza

$$\omega' = (E * B) / m \quad (2.5)$$

mentre le microonde in camera presentano campo elettrico in forma complessa del tipo

$$E = E_0 * e^{i\omega t} \quad (2.6)$$

di modo che quando $\omega' = \omega$, gli elettroni percorrono orbite in fase con il campo elettrico acquistando conseguentemente energia. Si produce un aumento della temperatura elettronica T_e del plasma e una maggiore ionizzazione: ionizzazioni multiple del plasma in regime di basse pressioni.

In Figura 2.16 viene schematizzata una sorgente ECR.

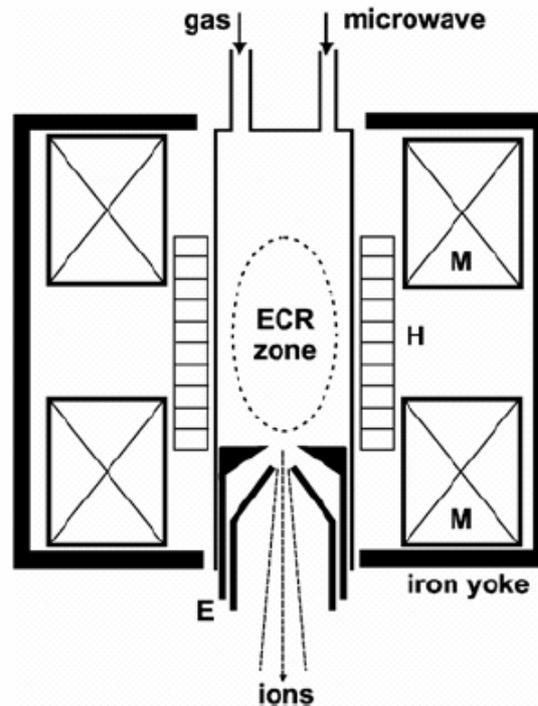


Fig.2.16 ECR - electro ciclotron resonance source. Schema [7]

2.6 Sorgente utilizzata - gridless ion source

Per l'esperimento di deposizione di film DLC su Argento e su substrati di prova, si è potuto disporre di una sorgente gridless ion gun, con il vantaggio di poter contare su di una velocità di deposizione relativamente alta, con una sorgente maneggevole e che non necessitava un particolare tipo di manutenzione durante l'esperimento, come ricambi di griglie o filamenti.

In figura 2.17 si presenta lo spaccato della sorgente IG1 utilizzata mentre in Fig.2.18 visualizza l'ingrandimento della zona d'estrazione del fascio.

In questo tipo di sorgenti, si utilizza un solo potenziale sia per generare il plasma, sia per accelerare gli ioni del fascio, per cui quest'ultimo risulta avere una distribuzione in energia piuttosto ampia. Questo perché gli ioni formati a

maggior distanza dall'anodo della sorgente, presentano minor potenziale accelerante (in modulo) rispetto a quelli prossimi all'anodo, acquistando minor energia rispetto a questi ultimi.

Per descrivere in dettaglio la sorgente, si presentano due sezioni della medesima (Fig.2.17 e Fig.2.18), ottenute dal disegno realizzato con Autodesk Inventor.

La sorgente è formata da tre parti principali che la compongono: un anodo anulare in acciaio inox a cui viene applicato un potenziale positivo (colore rosso), un catodo cavo senza filamento, in ferro ARMCO (colore azzurro) ed una bobina in rame che permette di avere il campo magnetico per ottimizzare il plasma (colore arancio).

La struttura del catodo viene completata dall'estrattore centrale in ferro ARMCO (colore blu) saldato sulla carcassa della sorgente.

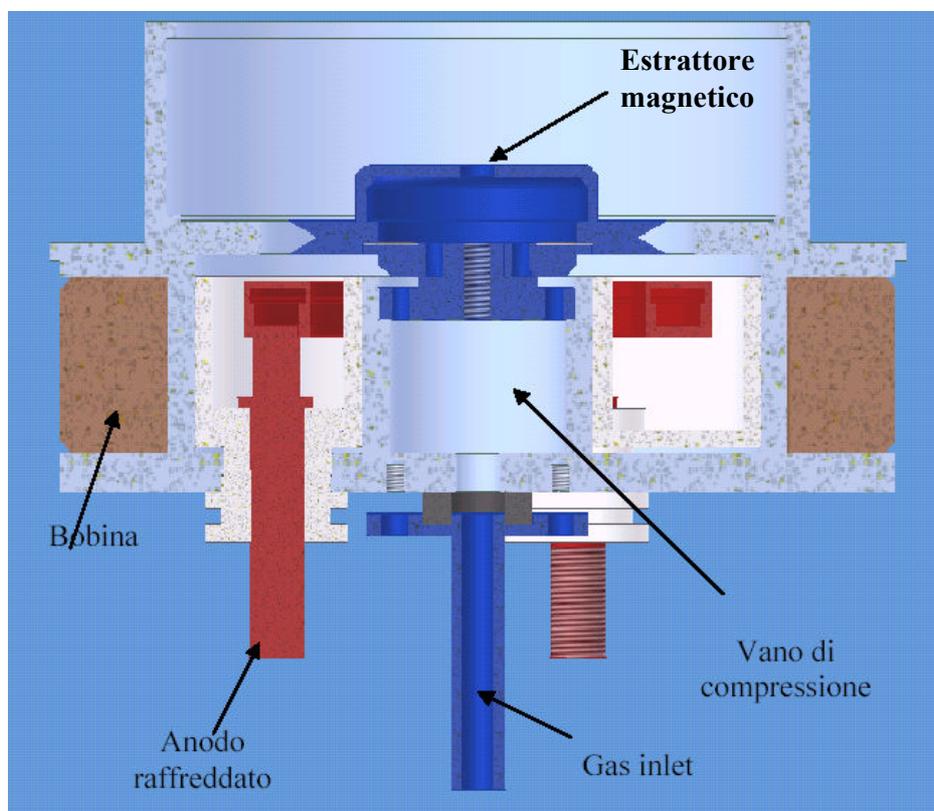


Fig.2.17 Spaccato della sorgente IG1

Il gas viene introdotto all'interno della sorgente attraverso l'inlet centrale che comunica con le linee del gas mediante una valvola a spillo. Prima di arrivare alla camera di accensione, il gas viene costretto entro un vano di stagnazione presente all'interno della sorgente. Il gradiente di pressione locale presente tra il vano centrale e la camera di accensione del plasma induce un'espansione adiabatica del gas attraverso la smusso presente sull'estrattore centrale, che garantisce il flusso di gas necessario all'innesco della scarica e all'estrazione del fascio. Il rapporto tra l'ampiezza della smusso e il diametro del vano è 0,1.

Nella fase di accensione della sorgente, gli elettroni forniti dal catodo cavo sono attratti dall'anodo carico positivamente. Durante il loro tragitto essi ionizzano il gas innescando il plasma. La configurazione delle linee del campo magnetico generato dalla bobina viene modificata dalla geometria del catodo, costituito da materiale ferromagnetico. In particolare la tipica forma a coda di rondine [8] dell'anello centrale dell'estrattore riesce a intensificare il campo magnetico nella regione di estrazione del fascio. Inoltre con questo accorgimento viene soddisfatta la condizione di ortogonalità del campo magnetico con il campo elettrico garantendo il confinamento degli elettroni in orbite circolari concentriche all'anello. In questo modo viene aumentato il grado di ionizzazione del plasma. Chiaramente gli ioni non sono pressoché influenzati dalla presenza del campo magnetico data l'enorme massa dello ione rispetto a quella dell'elettrone.

Se vengono applicate tensioni sufficientemente alte (unità di kV), gli ioni positivi nel plasma vengono respinti dall'anodo positivo fino a formare un fascio ionico. Gli elettroni provenienti dal catodo cavo, oltre a sostenere il plasma come detto sopra, neutralizzano il fascio in modo da diminuire l'aberrazione introdotta dalla carica spaziale.

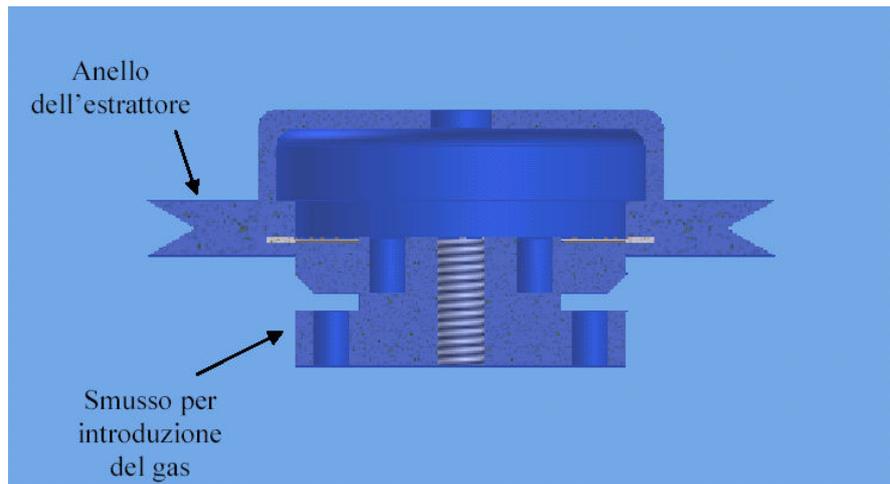


Fig.2.18 Ingrandimento estrattore della sorgente IG1

In realtà la maggior parte della superficie del catodo cavo viene coperta da materiale isolante in modo da comprimere il volume entro cui accendere il plasma, abbassando così la pressione e il potenziale d'innesco della scarica. Inoltre, data l'esigua distanza, circa 3 mm, tra l'anodo e il catodo estrattore si è provveduto a raffreddare l'anodo in modo da evitare surriscaldamenti dovuti al bombardamento elettronico. I parametri fondamentali per il funzionamento ottimale di queste sorgenti sono dunque la pressione del gas di processo in camera e la direzione ed intensità del campo magnetico all'interno della cosiddetta discharge gap, cioè del volume compreso tra l'anodo e l'apertura presente sul catodo.

Il plasma viene quindi formato e gli ioni estratti ed accelerati dalla differenza di potenziale applicata (vedi al Par.2.3.5) tra il potenziale del plasma (pari a circa V_{DC}) e quello del catodo (a terra), giacché la loro traiettoria non viene praticamente influenzata dalla presenza del campo magnetico. In prossimità dell'apertura sul catodo, viene a formarsi un fascio di ioni dotati di energia qV_{DC} , essendo q la carica dello ione. Ci si aspetta che, come nel caso del magnetron planare, la corrente ionica J^+ sia dipendente dalla tensione applicata

V_{DC} e dalla pressione del gas di processo. In particolare per le curve caratteristiche tensione-corrente di questa sorgente ionica, risulta giustificato utilizzare gli stessi modelli che tentano di descrivere la dipendenza della corrente misurata dalla tensione applicata nei magnetron.

Un primo modello, dovuto a Thornton [...] prevede un andamento descritto dalla funzione

$$I = aV^n \quad (2.7)$$

ove l'esponente n (compreso tra 5 e 10) è tanto maggiore quanto più efficace è il confinamento da parte del campo magnetico.

Il secondo prevede invece una curva caratteristica del tipo

$$I = a (V - V_0)^2 \quad (2.8)$$

ove V_0 è il potenziale di innesco del plasma.

Di seguito in Fig.2.19 vengono riportate le curve caratteristiche della sorgente ionica a varie pressioni del gas di processo Ar mantenendo il campo magnetico all'interno del *discharge gap* pari a 2745 G

In Fig.2.20 viene riportato l'indice di ionizzazione in funzione della pressione d'argon.

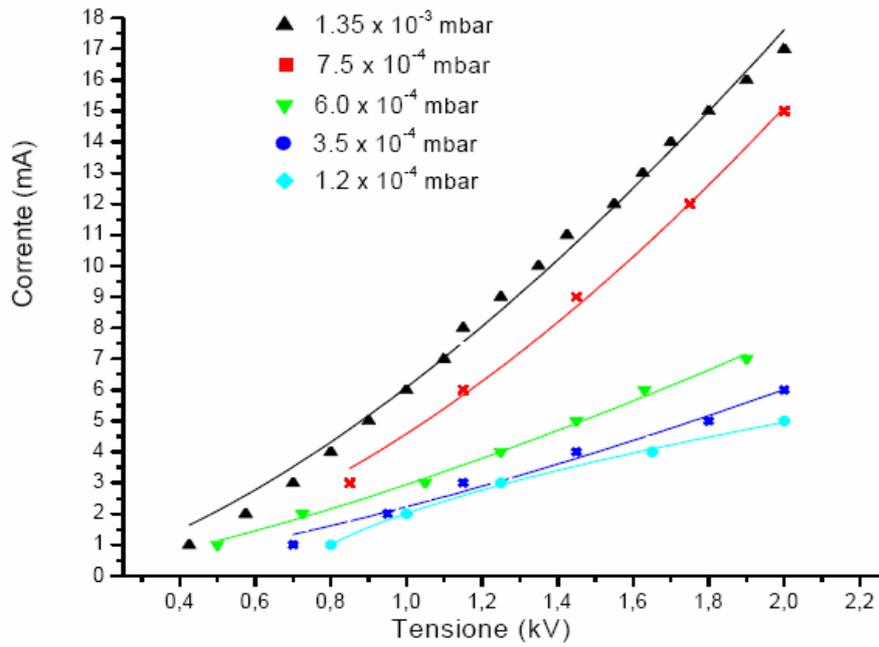


Fig.2.19 Curve caratteristiche di tensione-corrente della sorgente IG1 per varie pressioni d'argon, con interpolazioni mediante la (Eq.2.8)

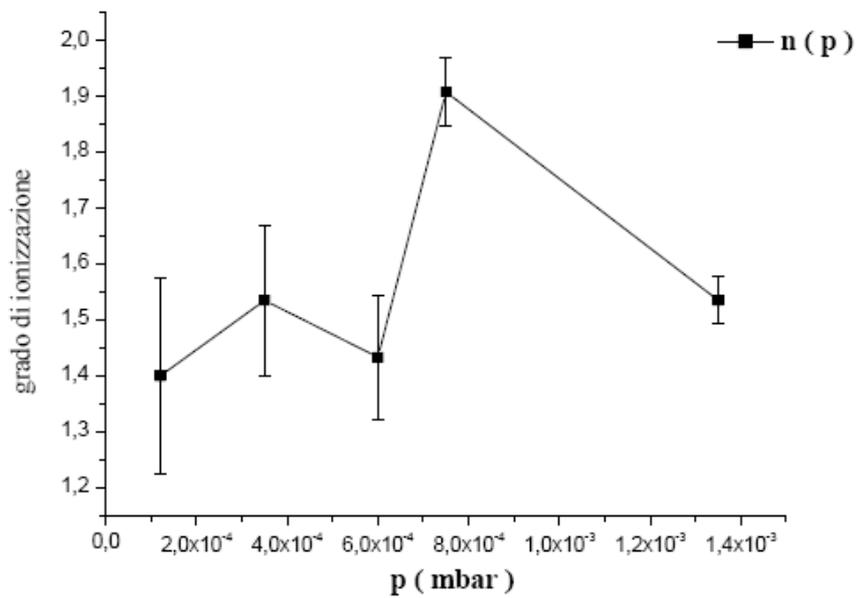


Fig.2.20 Indice di ionizzazione in funzione della pressione d'argon

L'indice di ionizzazione dell'argon è dunque compreso tra 1,3 e 2 per le pressioni considerate. Queste misure possono offrire un termine di paragone, con cui comparare i dati del plasma d'argon con quelli usati per deporre DLC.

Si nota in particolare che in presenza di un forte campo magnetico, la curva caratteristica assume l'aspetto a scalino della Fig.2.21 dovuto probabilmente alla variazione dell'indice di ionizzazione dell'Argon, con rapido aumento del numero di portatori di carica +2 e conseguente repentino aumento della corrente del fascio e variazione del colore del plasma (da blu a rosa). Questa transizione si verifica attorno ai 1,2 KeV.

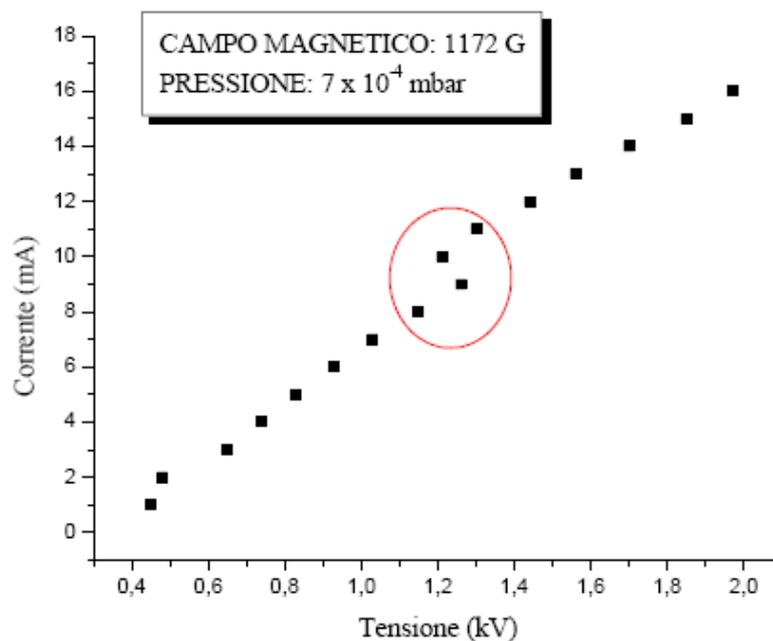


Fig.2.21 Curva caratteristica con evidenziato il probabile aumento dello stato di ionizzazione dell'argon

Bibliografia

- [1] N.Angert, Ion sources, GSI, Darmstadt, Germany 619 G
- [2] R.R.Willey, Improvement in Gridless Ion Source Performance, Willey Consulting, Melburne, FL
- [3] C.E.Hill, Ion and electron sources, CERN, Geneva, Switzerland
- [4] F.M.Kimock et al., The Evolution of Ion-Beam Diamond-Like Carbon Technology, Diamonex, Inc. , Allentown, PA, USA
- [5] N.Capps et al., Ion Source Applications: DLC deposition, Advanced Energy Industries, 1999
- [6] Veeco, Gridless Ion Source Technology and Application, www.sunnetsystems.com
- [7] Horst W Loeb, Plasma Phys. Control. Fusion 47 (2005) B565–B576
- [8] “*Handbook of ion sources*”, ed. By Bernard Wolf, Ph.D., Cap 4.

Capitolo 3

DLC depositato con Ion Gun

I film DLC sono caratterizzati dall'abbondanza d'ibridi sp^3 , che permettono ottenere film d'elevata durezza e aventi proprietà analoghe a quelle del diamante. Per ottenere abbondanza di questi, è necessario un aumento della pressione locale che permetta la loro formazione. Questo può essere fatto grazie all'impatto di ioni Carbonio sul film, come nel caso degli ioni accelerati da un sistema ion gun. In tal caso, la crescita del film avviene tramite un processo di subimpiantazione ionica.

In Fig.3.1 viene evidenziata la curva di Berman-Simon, che rappresenta la curva d'equilibrio termodinamico tra le due fasi del carbonio.[1]

La configurazione del diamante risulta favorita, e quindi più stabile, per punti superiori alla linea. Per i punti inferiori, risulta più stabile la forma grafitica.

Il meccanismo di crescita del film per ion gun è dunque la subimpiantazione ionica del carbonio [2]. Le caratteristiche di questo processo saranno illustrate nei paragrafi 3.2 e 3.3.

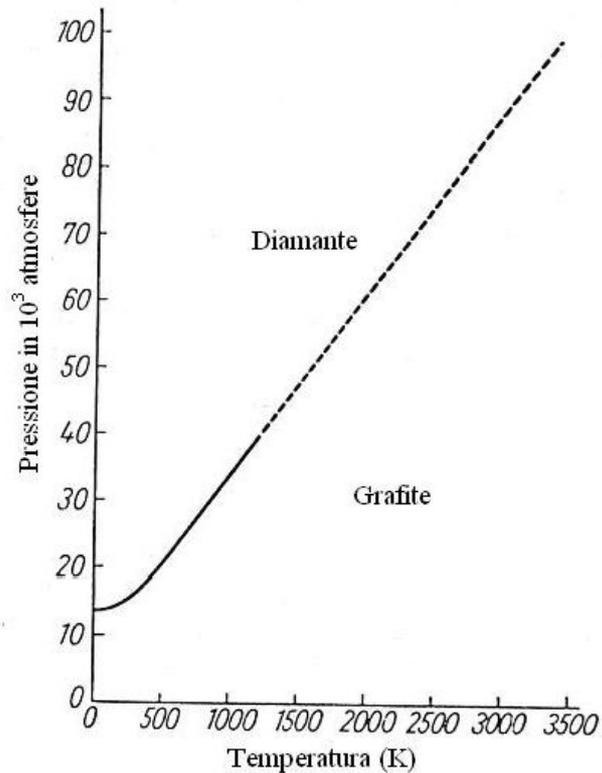


Fig.3.1 Curva di Berman-Simon [1]

3.1 DLC – Durezza e stress interno

La realizzazione sistematica di film DLC ha portato a ricercare quei valori di energia e configurazione della sorgente, tali da ottimizzare il processo e che consentissero massimi valori di durezza. Le misure fatte con vari idrocarburi [1] permettono una stima dell'energia degli ioni carbonio che è necessaria a realizzare film di elevata durezza. In Fig.3.2 e Fig.3.3 viene riportato quanto ottenuto dalla Diamonex, industria leader nella deposizione di film protettivi DLC [1], in queste stime.

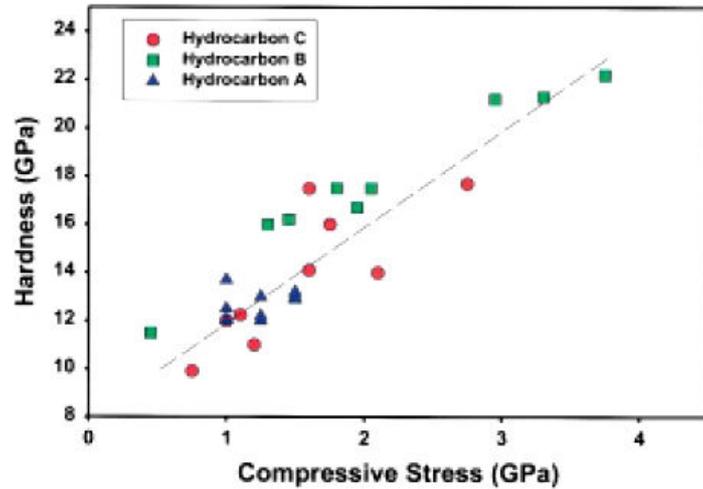


Fig.3.2 Durezza del DLC in funzione dello stress compressivo. [2]

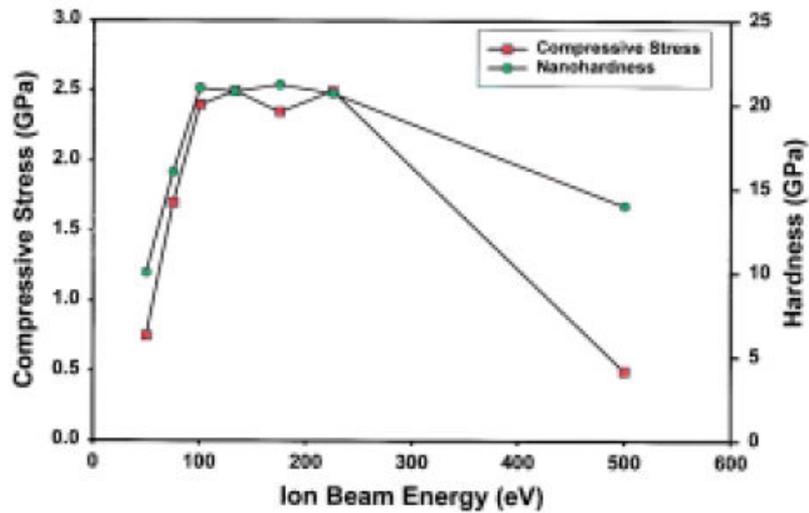


Fig.3.3 Stress compressivo e durezza derivata, in funzione dell'energia. [2]

Come si evidenzia dalle figure precedenti, lo stress compressivo segue una legge approssimativamente lineare rispetto alla durezza, per cui la Fig.3.3 si può leggere nelle due scale differenti di durezza e stress. Le misure Diamonex evidenziano una massima durezza dei film cresciuti per valori di energia del fascio ionico compresi tra 100 e 250 eV.

3.2 Subimpiantazione di ioni

Come accennato, il meccanismo di crescita del film è la subimpiantazione ionica. L'alta energia d'impatto ottenibile con sistemi ad ion gun (fino a 2 KeV e superiori) in contrasto con la bassa energia ottenibile da sistemi da sputtering ($<10\text{eV}$) è responsabile delle migliori qualità del film così ottenuti, come l'adesione del film e la rugosità. L'impatto e la crescita sottosuperficiale migliorano l'aderenza, ed allo stesso tempo consentono il desorbimento di contaminanti superficiali presenti nel substrato, che interferiscono con l'adesione ed influiscono negativamente sulle proprietà del film.[2]

Inoltre, l'impatto ionico dà luogo ad un'alta densità locale con conseguente creazione di legami che coinvolgono orbitali sp^3 in un meccanismo di crescita dove è minima la dipendenza dalla diffusione superficiale. Gli ioni vengono essenzialmente impiantati nei primi monolayer atomici presso la superficie, cosicché lo spessore del ricoprimento cresce grazie ad un processo chiamato appunto "subimpiantazione". Nel caso di ricoprimenti protettivi contro la corrosione, i sistemi ion gun si sono rivelati più performanti di quelli con sistema "sputtering": questi ultimi permettono la produzione di ricoprimenti meno continui e soggetti a corrosione superiore rispetto ai primi. I sistemi "ion beam" producono dunque ricoprimenti migliori a parità di spessore del film.

In dettaglio, il processo di subimpiantazione può essere distinto in tre fasi principali: la collisione, la termalizzazione ed il rilassamento. Dopo una prima fase d'aumento dell'ibridizzazione sp^3 , si può avere la diffusione verso la superficie degli ioni con conseguente rilassamento dello stress compressivo della struttura (aumentano ibridi sp^2). In una collisione con il film in crescita, se lo ione incidente ha energia superiore all'energia minima di penetrazione E_p (pari a 32 eV per il carbonio), questo penetra la superficie spendendo la propria energia nello spostamento degli atomi e sottoforma di calore.

Si hanno dunque le tre fasi elencate:

- 1) *collisione*: ioni che trasferiscono energia e momento, grazie ad una successione di collisioni binarie con aumento della pressione locale (durata media della prima fase: 10^{-13} s)
- 2) *termalizzazione*: gli atomi energetici che hanno partecipato alla collisione trasferiscono parte dell'energia per raggiungere l'equilibrio termico. (durata seconda fase: 10^{-11} s)
- 3) *rilassamento*: può verificarsi la diffusione di alcuni atomi di carbonio se questi possiedono l'energia sufficiente, cosicché si può ridurre lo stress compressivo locale (durata: 10^{-10} s).

La probabilità che uno ione riesca a penetrare la superficie può essere espressa dalla seguente relazione:

$$f = 1 - \exp\left(-\frac{E_i - E_p}{E_s}\right) \quad (3.1)$$

dove E_i è l'energia degli ioni incidenti, E_p l'energia limite di penetrazione, E_s un parametro legato alla distribuzione delle energie degli ioni incidenti.

La (3.1) da dunque una stima della frazione di ioni che penetra. Una simulazione Montecarlo di questo processo d'impianto ionico viene presentata nel prossimo paragrafo.

3.3 C⁺ su Argento

A seguire, si presenta una simulazione di un fascio di ioni carbonio a 600 eV incidente su di un substrato d'argento e relativo range d'impianto. Fig.3.4

La situazione è valida per i primi istanti, dopo un certo tempo si ha la formazione di uno strato intermedio costituito da un layer misto di Carbonio e Argento. Si ha una progressiva diluizione dell'argento in superficie fino ad avere una situazione di equilibrio.

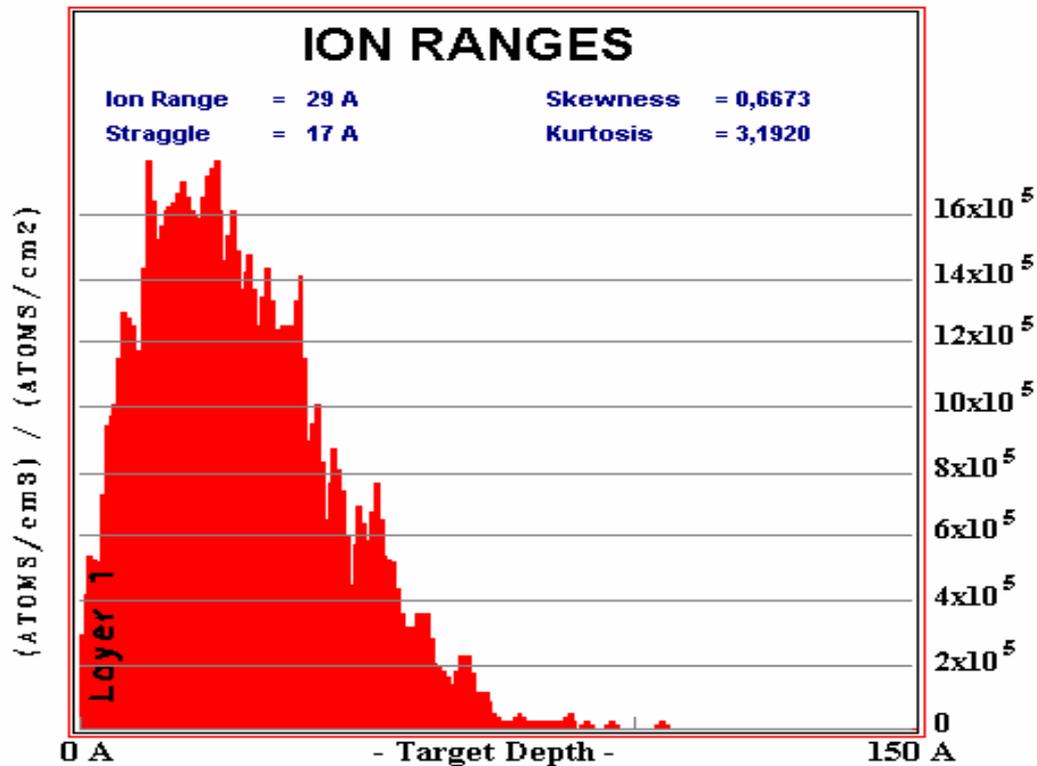


Fig.3.4 Simulazione Montecarlo dell'impianto di ioni C⁺ su Argento. In ascissa compare la profondità d'impianto, in ordinata la densità d'impianto; E = 600 eV ; ioni riflessi = 32%; rate di sputtering = 1,27 atomi/ione.

3.4 Metodi di caratterizzazione DLC

I vari metodi di caratterizzazione dei film DLC, cercano essenzialmente di stimare la quantità d'orbitali ibridi sp³ e la quantità d'idrogeno presente. Le seguenti tecniche sono le più usate:

- Spettroscopia NMR
- Electron energy loss spectrometry (EELS)
- Spettroscopia Raman
- Raggi X
- Spettroscopia IR

3.4.1 Risonanza magnetica nucleare (NMR)

La NMR del C^{13} è un metodo d'analisi che permette avere una misura diretta della frazione di atomi di carbonio ibridizzati sp^3 presente. Infatti, ogni ibridizzazione dà luogo ad un picco ben definito con un certo chemical shift. E' così possibile ricavare una stima della frazione sp^3 grazie al confronto con standard molecolari. Tuttavia, per avere una buona statistica di misura, sono necessarie grandi quantità di DLC per le quali si può avere però il problema della delaminazione dovuta allo stress.

In Fig.3.5 si mettono a confronto due spettri con diverse percentuali di ibridi sp^2 ed sp^3 , corrispondenti agli spettri NRA del ta-C ed a-C.

Il campione ta-C presenta più ibridi sp^3 rispetto all'altro campione a-C.

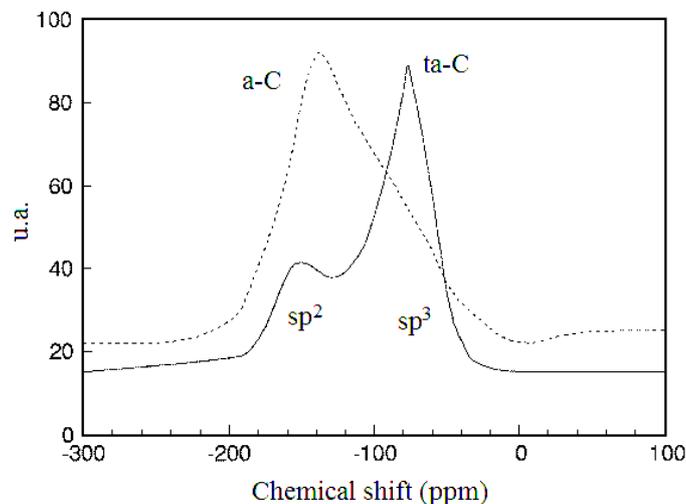


Fig.3.5 Spettro NMR di un campione “a-C” ed uno di “ta-C”. Il primo prodotto per sputtering, a basso contenuto di sp^3 ; il secondo ad alto contenuto.[5]

3.4.2 Elettron energy loss spectrometry (EELS)

Questo è il metodo più usato in ambito di ricerca per ricavare la frazione ibridizzata sp^3 . Si basa sull'interazione di un fascio di elettroni con il materiale da analizzare, in particolare sull'analisi della perdita d'energia degli elettroni che attraversano il film.

La perdita di energia è dovuta all'assorbimento dovuto alla promozione degli elettroni appartenenti ad orbitali atomici $1s$ (K-edge) in orbitali di antilegame π^* e σ^* . Analizzando la perdita di energia, è possibile risalire dunque ai legami atomici ed al tipo d'ibridizzazione presente. In Fig.3.6 sono riportati gli spettri EELS della grafite e del diamante. Il grafico evidenzia la presenza del picco corrispondente alla transizione $1s \rightarrow \pi^*$ possibile nella grafite ma proibito nel diamante, dove tutti gli orbitali p sono ibridizzati. Al contrario, il picco a più alta energia (290 eV) è dovuto all'eccitazione degli elettroni $1s$ verso gli orbitali di antilegame σ^* e deriva da siti sp^2 ed sp^3 .

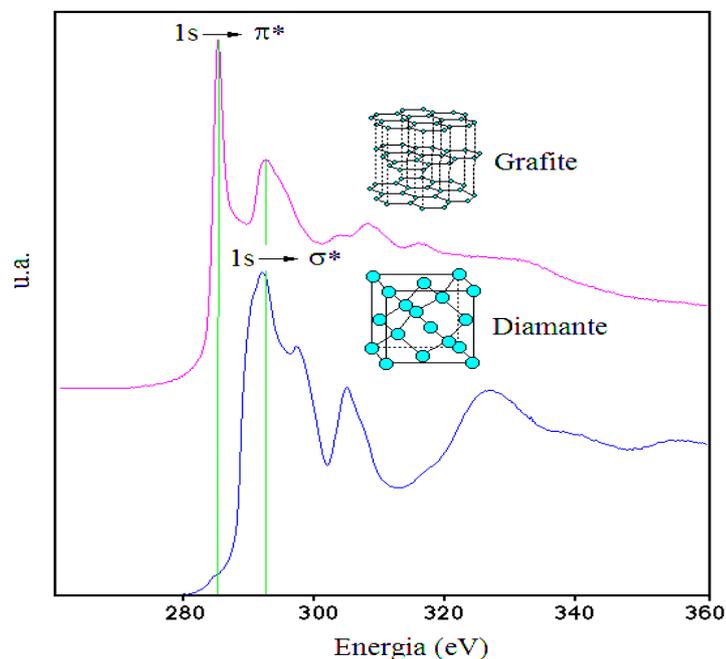


Fig.3.6 Spettro EELS della grafite e del diamante [5]

La stima del numero di atomi di Carbonio ibridizzati sp^3 presenti nel DLC, viene fatta grazie ad una deconvoluzione dei picchi e misura dell'area relativa, in particolare del picco a minor energia. Questa viene confrontata con la misura di uno standard di calibrazione.

Il principale svantaggio che presenta la tecnica, è la necessità di staccare il film dal substrato per eseguire la misura.

3.4.3 Spettroscopia Raman

Questa tecnica sfrutta l'interazione tra un fascio laser ed il materiale che si vuole analizzare. Oltre all'interazione elastica dei fotoni, si osservano componenti diffuse dal materiale a frequenze maggiori e minori della frequenza dell'onda elettromagnetica entrante. L'interazione sfrutta un fenomeno quantistico, in quanto lo scambio d'energia coinvolge stati quantici vibrazionali del mezzo. Lo spettro diffuso del fascio laser, presenta una banda centrale intensa elastica corrispondente alla frequenza ω_L del fascio entrante, ed una serie di segnali più deboli a frequenze $\omega_L \pm \omega(\mathbf{q})$, dove $\omega(\mathbf{q})$ sono le frequenze del fonone ottico. Questi segnali minori sono originati da interazioni inelastiche, quelli a segno + sono detti segnali Stokes, con segno - sono detti antistokes. La differenza di frequenza tra il picco Stokes o antistokes e la frequenza base, viene anche chiamato "Raman shift" del picco.

Esso indica la presenza di stati vibrazionali ad una certa energia, la cui presenza o meno può essere correlata al tipo ed alla quantità d'orbitali ibridi presenti.

In Fig.3.7 si vede lo spettro Raman del primo ordine del diamante, con il picco posizionato a 1332 cm^{-1} [3] molto stretto (ampiezza a mezz'altezza di 2 cm^{-1}).

La caratteristica degli spettri Raman del diamante è la banda a 1332 cm^{-1} riscontrata sia nel diamante naturale che policristallino naturale, sintetico o cresciuto mediante tecniche CVD.

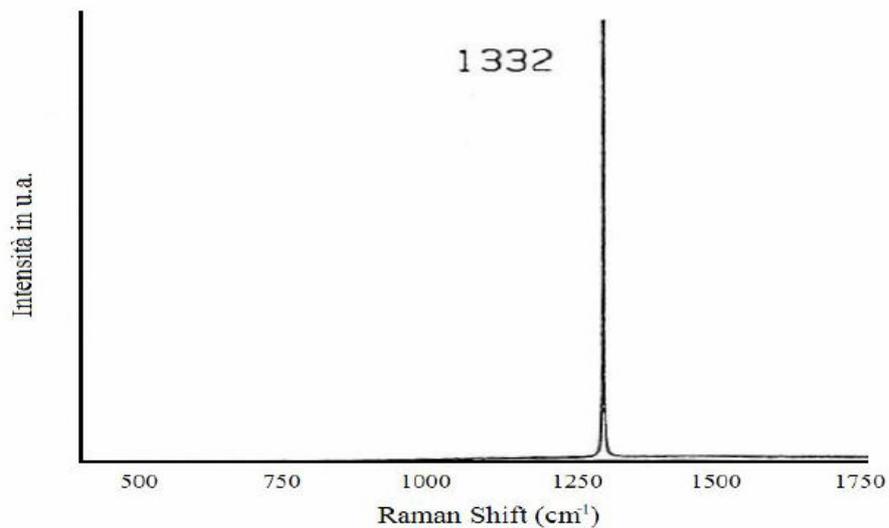


Fig.3.7 Spettro Raman del diamante (picco a 1332 cm^{-1}) [3]

La grafite presenta uno spettro Raman con un picco caratteristico a 1581 cm^{-1} , normalmente indicato come picco G, comune a tutte le diverse forme di carbonio che hanno atomi ibridizzati sp^2 , in quanto deriva dal modo di stretching tra atomi ibridizzati sp^2 .

Lo spettro della grafite del primo e secondo ordine (quest'ultimo a numeri d'onda superiori) è riportato in Fig.3.8

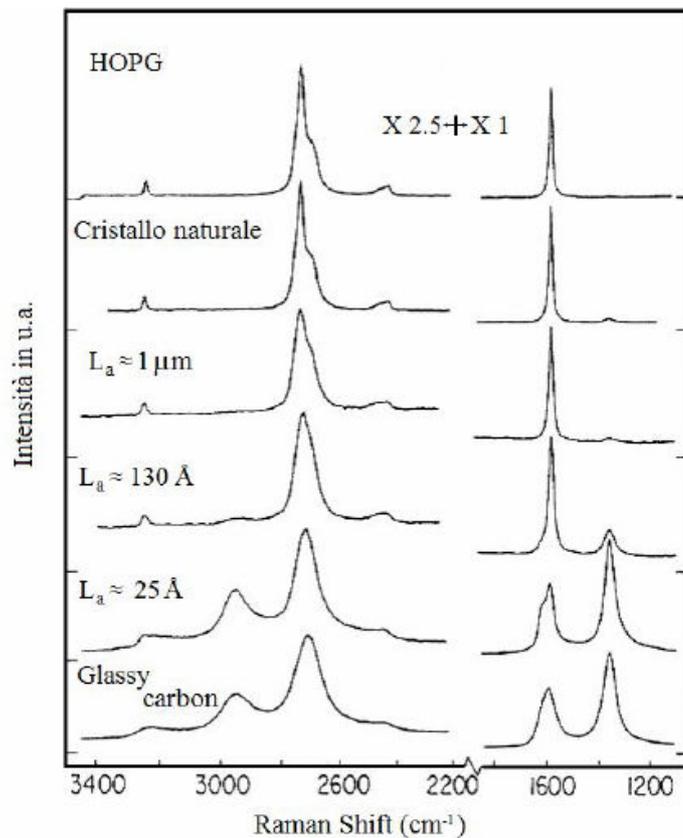


Fig.3.8 Spettri Raman di vari tipi di grafite (picco G a 1581 cm^{-1} e picco D supplementare a 1355 cm^{-1})

Il picco G può subire uno spostamento verso numeri d'onda maggiori all'aumentare della frequenza di vibrazione del legame C-C in conseguenza della diminuzione della dimensione dei grani. Il valore limite è stabilito dall'anello benzenico avente un picco Raman di 1584.8 cm^{-1} .

Inoltre esiste un secondo picco di minore intensità (detto picco D) attribuito ad un fonone di bordozona normalmente proibito dalle regole di selezione Raman per un cristallo infinito. L'attivazione di questo fonone è dovuto al rilassamento delle regole di selezione Raman $q=0$ in seguito alla perdita della simmetria traslazionale [4]. Questo segnale da quindi un indice della difettualità nella struttura della grafite.

In Fig.3.9, si mostra il confronto fra gli spettri di alcuni tipi di film Diamond-Like con gli spettri della grafite e del diamante. Lo spettro Raman di un film

DLC è una banda allargata che va dai 1100 ai 1700 cm^{-1} , somma dei due picchi D e G della grafite. Per il calcolo della percentuale di ibridi sp^2 ed sp^3 presenti nei campioni DLC, viene dunque eseguita una deconvoluzione delle gaussiane relative ai due picchi della grafite, correlate ai 2 modi caratteristici dei siti sp^2 .

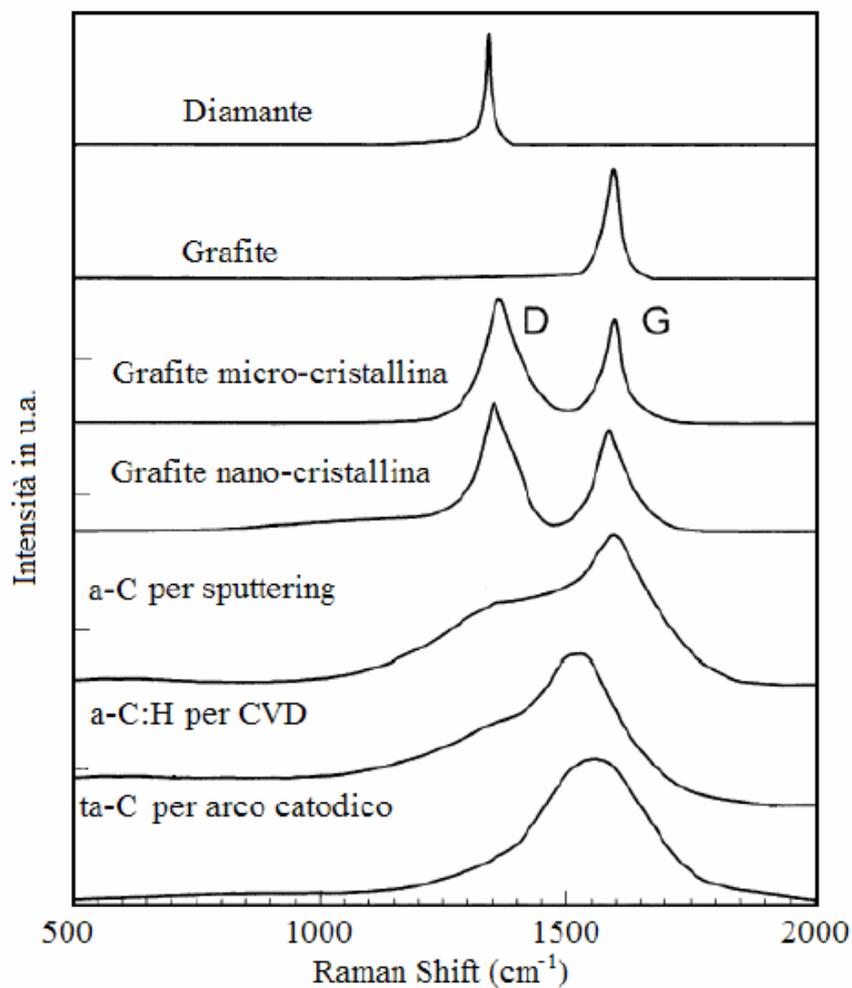


Fig.3.9 Confronto tra spettri Raman DLC con quelli del diamante e della grafite [6]

In Fig.3.10, si può osservare lo spettro Raman di un campione di ta-C la cui frazione di orbitali sp^3 misurata tramite tecnica EELS, è pari all'80%. La deconvoluzione delle gaussiane D e G indicate in figura, permette di ricavare un rapporto delle due intensità ed associarlo alla frazione d'ibridi sp^3 . La Fig.3.10 mostra un picco quasi simmetrico con predominanza della componente G, indice una piccola percentuale di sp^2 . Si vede grazie a misure EELS, che esiste una relazione lineare tra il rapporto delle intensità dei due picchi D e G, e la percentuale di siti sp^3 , come visualizzato in Fig.3.11, il che permette di stimare la percentuale di siti tetraedrici e di conseguenza la qualità del film ottenuto.

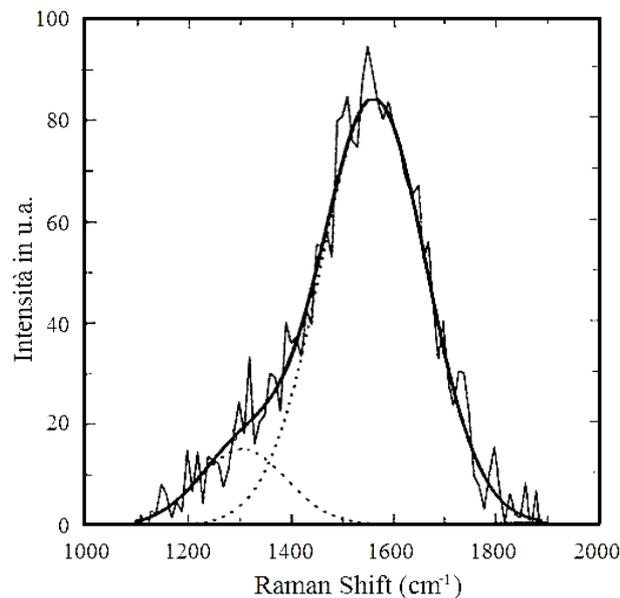


Fig.3.10 Spettro Raman di un campione DLC, con fitting delle gaussiane [7]

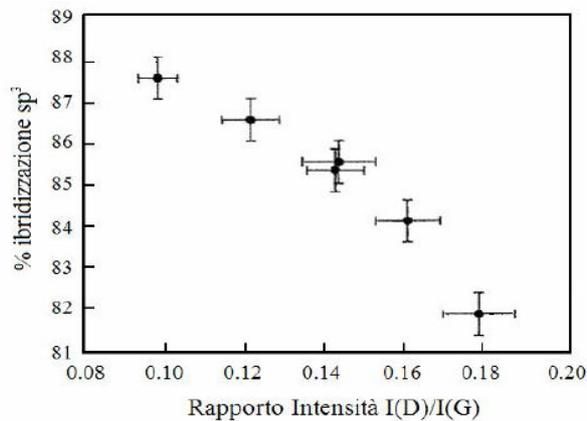


Fig.3.11 Frazione d'orbitali ibridi sp^3 (mediante misure EELS) [7]

Bibliografia

- [1] R.Berman, F.Simon, Z.Elektrochem, 59 (1955) 333
- [2] M.Kimock et al., The evolution of Ion-Beam Diamond-like-Carbon Technology, Diamonex, Inc., Allentown, PA, USA, www.diamonex.com
- [3] D.S.Knight, W.B.White, J. Mater.Res. Vol 4 N°2 Mar/Apr 1989
- [4] F.Tuinstra, J.Koenig, J. Chem.Phys. 53 (1969) 3
- [5] J.Robertson, Material Science and Engineering R 37 (2002) 129-281

Capitolo 4

DLC su Argento - parte sperimentale

In questo capitolo, verrà illustrata l'applicazione del DLC come ricoprimento protettivo dell'argento, quale metodo per annullare o diminuire il naturale processo d'annerimento derivante dalla solfurazione degli strati superficiali del materiale. L'Argento presenta infatti la caratteristica di creare legami chimici con lo zolfo, assumendo una colorazione scura.

L'idea è dunque quella di realizzare un sottile strato DLC trasparente mediante tecnica ion-gun, che possa preservare la lucentezza dei vari componenti ricoperti preservandoli dall'"invecchiamento".

4.1 Obiettivo finale

Scopo del protocollo d'esperimenti eseguiti sui vari componenti a disposizione, è la ricerca dei parametri di configurazione ottimali del sistema gridless ion gun a disposizione, per ottenere un ricoprimento DLC su argento adeguatamente trasparente e nello stesso tempo protettivo nei confronti dell'attacco chimico da solfuro.

Per far questo, oltre alla sorgente gridless IG1 presentata nel precedente capitolo e dei relativi alimentatori (Vedi Par.4.2), si è potuto disporre di vari campioni in Argento: tondi, piattini e brocche (Fig.4.1) aventi diametro entro pochi centimetri.



Fig.4.1 Foto dei campioni parzialmente ricoperti con DLC, successivamente ad attacco chimico.

Per realizzare i ricoprimenti DLC, si è dunque usata una sorgente ionica gridless con plasma d'idrocarburo; in questo caso si è deciso di utilizzare un idrocarburo-LNL.

La tensione per far avvenire la scarica è data da un alimentatore avente tensione massima di 2KeV. Nell'ion gun è presente una bobina che produce il campo

magnetico, e questa bobina è alimentata da un secondo alimentatore, ad una corrente costante di 2 A.

Nel prossimo paragrafo, si presentano alcuni dettagli dell'apparato sperimentale usato.

4.2 Apparato sperimentale

L'apparato sperimentale usato nella deposizione dei film sottili di DLC su Argento, consta dei seguenti componenti:

- Pannello di controllo
- Pompa primaria rotativa e pompa turbomolecolare
- Camera di deposizione con portacampioni
- Gates di apertura/chiusura tra pompa e camera
- Alimentatore dell'ion gun a $V_{\max} = 2 \text{ KeV}$
- Alimentatore della bobina a 2 A
- Gridless Ion gun (sorgente IG1) – (Vedi Cap 3)
- Cdro di espansione del gas di processo
- Tester per misura della corrente al substrato

In Fig.4.3 viene presentato il complesso dell'apparato montato per la deposizione.

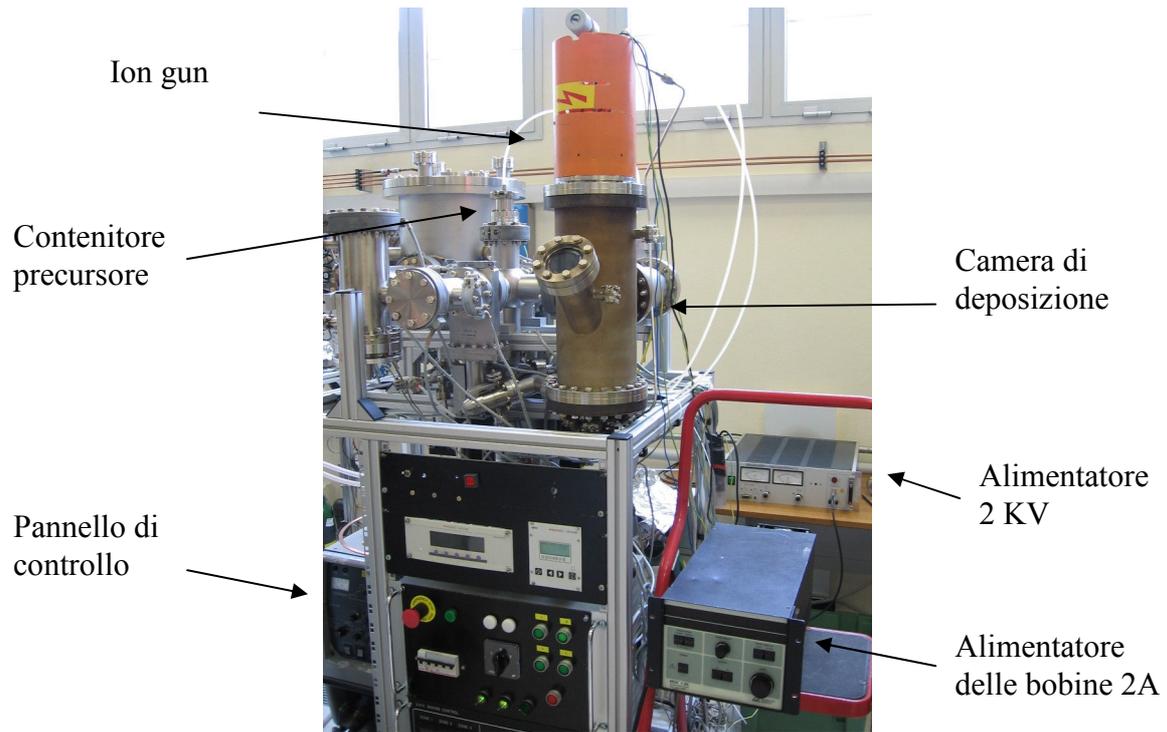


Fig.4.3 Apparato completo di deposizione, preparato per la deposizione

4.2.1 Pannello di controllo

Il pannello di controllo presente in basso, permette di aprire e chiudere le gates presenti tra camera e pompe così come di accedere al controllo della pompa turbomolecolare presente.

Il controllo consente principalmente accensione e spegnimento della pompa rotativa primaria e successivamente di quella turbomolecolare presente a monte della rotativa. L'accensione della pompa turbo avviene in maniera automatica quando la pressione in camera è sufficientemente bassa. Vedi Fig.4.4. Alimentatore bobina



Fig.4.4 Pannello di controllo

Come si vede dalla Fig.4.4, nel pannello in alto a sinistra è presente il gauge a sei canali Pfeifer Multigauge, necessario per la visualizzazione della pressione in camera; a destra si trova il controllo della pompa turbomolecolare, con possibilità di regolare la velocità di rotazione (durante la deposizione veniva ridotta dai 1500 giri normali ai 990 giri in stand-by); in basso a sinistra è presente l'interruttore di emergenza, a destra quattro interruttori verdi di gate (uno dei quali corrispondente a quello della camera utilizzata) ed un interruttore rosso corrispondente alla porta generale presente sopra la pompa turbo (vedi 4.2.2).

4.2.2 Pompe, gates e camera di deposizione

Le pompe usate sono: una preliminare rotativa, ed una turbomolecolare della Varian. (Fig.4.4b) La prima pompa si accende inizialmente, quando il sistema è

in pressione atmosferica fino a pressioni di 10^{-2} mbar, a partire dei quali si accende la seconda pompa turbo, che porta la camera a pressioni assai inferiori. Le conduttanze dei collegamenti tra pompe sono stabilite tali da ottimizzare la velocità di pompaggio. La pompa turbo è collegata ad una gate generale che la isola dai sistemi sotto vuoto in caso di necessità (in fase di “venting” o apertura del sistema, o in caso di blackout della corrente). A monte di questa gate, si trova una croce a quattro vie in ciascuna delle quali si situa una gate di blocco collegata a sua volta ad una di quattro diverse camere di processo. La camera usata per le deposizioni è una di queste. Essa si presenta come un tubo cilindrico di diametro interno pari a 200 mm, con un’apertura superiore per il posizionamento dell’ion gun, avente asse verticale e concentrico con l’asse della camera. Sotto, una flangia con passante ceramico a tenuta, permette di avere un supporto portacampioni all’interno della camera isolato dalla massa (Fig.4.5a), in modo da poter misurare la corrente che vi giunge dall’ion gun, potendo dare così una stima della quantità di ioni al secondo che arrivano sul substrato d’argento da ricoprire.



Fig.4.5a Interno della camera di deposizione (con portacampioni isolato da massa del sistema)



Fig.4.5b Esterno della camera di deposizione. La camera presenta un tubo obliquo saldato, con flangiato un oblò. Il pompaggio avviene attraverso il tubo visibile nella parte posteriore e collegato alla camera.

4.2.3 Alimentatori

Vengono usati due diversi alimentatori: il primo viene usato per alimentare la scarica nell'ion gun, è capace di erogare 2 mA a 2 KV. Durante le deposizioni, il potenziometro che regola la corrente viene sempre posizionato a fine corsa, in modo da eseguire un controllo solo in tensione, regolando il potenziometro delle tensioni al valore desiderato. La tensione viene prelevata dalla parte frontale dell'alimentatore attraverso un connettore BNC; sempre nella parte frontale sono presenti due lancette, indicanti la tensione e la corrente che sono erogate durante il funzionamento (Fig.4.6).

Il secondo alimentatore è collegato all'elettromagnete dell'ion-gun. Operativamente, viene programmato per erogare una corrente di 2 A ad una tensione di 12 V. (Fig.4.7)

4.2.4 Sorgente ion gun (IG1)

La sorgente, già descritta in maniera particolareggiata nel precedente capitolo 3, presenta alcuni ingressi nella parte superiore. Si tratta dei cavi d'alimentazione del plasma e della bobina, e i due tubi d'ingresso ed uscita del circuito dell'acqua di raffreddamento delle bobine. Fig.4.9b

La parte superiore con le connessioni è protetta da una barriera isolante per evitare che l'operatore possa toccare inavvertitamente i collegamenti in tensione così come i tubi dell'acqua che sono sempre in tensione (la caduta di potenziale dell'acqua fa sì che la tensione degradi rapidamente entro pochi centimetri di tubo). Nella parte frontale, è presente una valvola a spillo preceduta da una di apertura/chiusura del canale. Questa viene connessa al tubo per l'introduzione del gas di processo. Fig.4.9a

In ogni deposizione, la sorgente viene posizionata sopra l'apertura flangiata della camera e fissata tramite una serie di viti ed un o-ring in viton, o una guarnizione in rame.



Fig.4.9 (a) A sinistra, viene presentata una foto dell'ion gun, predisposto con pannello cilindrico protettivo (arancio), valvola dell'ingresso del gas, tubi di raffreddamento e collegamenti d'alimentazione. L'ion gun è montato sopra la camera per la deposizione. La valvola rotonda che si vede in alto serve alla regolazione del flusso del gas di processo inserito in camera

(b) Sopra, i circuiti di collegamento dell'alimentazione dell'ion gun e campo magnetico, ed i due tubi dell'acqua di raffreddamento.



Fig.4.9c Dettaglio della valvola per la regolazione del vapore di idrocarburo immesso nell'ion gun.

4.3 Procedure

Ogni deposizione fatta con il sistema a disposizione, prevedeva la seguente procedura :

- una pulizia preliminare dei substrati (eventuale lavaggio a ultrasuoni, e successiva pulizia chimica con i solventi acetone ed etanolo)
- copertura di una parte del campione con nastro di Kapton e/o foglio di alluminio adeguatamente puliti
- inserimento del campione in camera, sul portacampioni, attraverso l'apertura superiore ancora priva di iongun
- posizionamento dell'iongun e chiusura ermetica con viti, o-ring o guarnizione in rame
- pompaggio in camera per alcune ore, fino a pressioni base dell'ordine di 10^{-6} mbar con eventuale "purging" preliminare della linea d'ingresso del gas di processo
- connessione degli alimentatori e di un tester collegato al connettore ceramico del portacampioni, per la misura della corrente al substrato
- riduzione della velocità di pompaggio mediante la riduzione della velocità di rotazione della pompa turbo da 1500 a 990 giri/min (stato di stand-by)
- apertura della valvola "shut off" del gas-LNL, e progressiva apertura della valvola a spillo fino al raggiungimento della pressione di lavoro desiderata (dell'ordine di 10^{-3} mbar)
- apertura del circuito di raffreddamento ed accensione del campo magnetico (corrente bobine a 2 A, tensione ai capi di circa 13 V: potenza assorbita di circa 26W)

- accensione del plasma: l'alimentazione dell'ion gun viene impostata al valore di tensione desiderato, evitando la formazione di archi all'interno della sorgente.
- La tensione viene controllata durante tutto il periodo di deposizione.
- Spegnimento del plasma ed alimentatori, chiusura valvole idrocarburo e raffreddamento ad acqua.
- Fase di raffreddamento sotto vuoto (prevalentemente per irraggiamento) del substrato ricoperto. Tempo di attesa di una o più ore. E' fondamentale che il processo di raffreddamento sia lento per evitare la delaminazione del film in conseguenza dello stress termico
- "Venting" del sistema, spegnimento pompe ed apertura della camera con rimozione dell'ion gun
- rimozione del campione e del Kapton e/o alluminio di copertura

L'analisi di ogni deposizione, è stata fatta con un iniziale confronto visivo della parte ricoperta da DLC con quella non ricoperta, con un giudizio sulla trasparenza o imbrunimento più o meno marcato della prima.

Successivamente sono stati misurati gli spettri di fotoriflettanza della parte ricoperta rispetto a quella non ricoperta, per avere un indicatore della qualità del ricoprimento in DLC fatto, indipendentemente dalla capacità protettiva. Questa parte viene trattata in dettaglio al paragrafo 4.5.

La terza fase è consistita nel sottoporre i campioni ad attacco chimico, per verificarne la capacità protettiva con un giudizio visivo dell'annerimento della parte protetta e non protetta da film DLC. Questa parte sarà trattata al paragrafo 4.6

Nel prossimo paragrafo, sono elencate le deposizioni fatte con relative foto.

4.4 Deposizioni

Preliminarmente, è stata fatta una campagna di deposizioni di prova su fogli di alluminio e su alcuni substrati di zaffiro adeguatamente parzialmente ricoperti. Questo per avere un'indicazione dei parametri di tensione d'alimentazione e pressione dell'idrocarburo tali da ottimizzare il risultato della deposizione, prima di operare sull'argento (data la non elevata quantità di campioni disponibili).

Successivamente sono state fatte delle deposizioni su tondi e piatti d'argento aventi larghezza di pochi centimetri, coperti preliminarmente per metà da Kapton. Per ultime, sono state eseguite deposizioni su delle brocche. Per massimizzare il numero di deposizioni eseguibili su queste ultime, esse sono state ricoperte quasi completamente di alluminio e Kapton, lasciando uno spicchio libero d'essere sottoposto al fascio ionico della sorgente. Ogni brocca delle tre disponibili è stata quindi usata per più di una deposizione.

Di seguito, si riporta la tabella relativa alle deposizioni fatte su argento. In essa s'indicano: il nome della deposizione; tipo di substrato utilizzato; la pressione base p_0 raggiunta dal sistema prima dell'apertura della valvola del gas di processo; la pressione di lavoro p_{gas} usata per la deposizione; la tensione V dell'alimentatore e quindi di accelerazione del fascio ionico, la corrente I assorbita dall'iongun durante la deposizione e visualizzata sul pannello frontale dell'alimentatore, la corrente ionica I_{sub} che raggiunge portacampioni e substrato; la durata della deposizione.

Deposizione	substrato	p_0 (mbar)	p_{gas} (mbar)	V (KV)	I (mA)	I_{sub} (mA)	tempo
DLC_AG_04	film sottile	3,0E-06	4,1E-03	0,6	23	0,22	2h
DLC_AG_06	piattino	7,5E-07	3,5E-03	0,8	30	0,48-0,54	2h
DLC_AG_07	piattino	3,0E-06	4,0E-03	0,8	33	0,63	2h
DLC_AG_08	piattino	3,7E-06	3,1E-03	0,8	30	0,6	2h
DLC_AG_09	piattino	3,0E-06	2,9E-03	0,8	25	0,45	2h
DLC_AG_10	tondo	2,7E-06	3,1E-03	0,8	30	0,34-0,37	2h

DLC_AG_11	tondo	1,1E-06	3,3E-03	0,8	30	0,3	4h
DLC_AG_12	tondo	4,0E-06	1,0E-03	1,2	13	0,9-1	.
DLC_AG_13	brocca	5,0E-06	5,1E-03	0,5	27	0,4	2h
DLC_AG_14	brocca	1,5*10 ⁻⁵	7,5E-03	0,5	60	0,47	20 min
DLC_AG_15	brocca	5,0E-06	3,2E-03	0,65	30	0,76	30 min
DLC_AG_16	brocca	5,4E-06	3,2E-03	0,7	19	0,74	20 min
DLC_AG_17	brocca	5,0E-06	3,3E-03	0,7	10	0,43-0,50	7 min
DLC_AG_18	brocca	2,8E-06	3,3E-03	0,7	10	0,5-0,64	3min 30s
DLC_AG_19	brocca	1,0E-05	3,3E-03	0,7	10	0,49-0,56	4 min
DLC_AG_20	tondo	2,6E-06	5,0E-03	0,6	28	0,24-0,44	2h15m
DLC_AG_21	tondo	2,3E-06	4,1E-03	0,8	25	0,43	2h

Tab.4.1 Deposizioni di DLC su Argento mediante Gridless Ion Gun.

Come si può notare, tutte le deposizioni sono state fatte ad una tensione compresa tra i 0,5 KV ed i 0,8 KV, valori che permettono l'accensione del plasma senza la presenza d'archi eccessivi, a pressioni essenzialmente comprese tra $3 \cdot 10^{-3}$ e $5 \cdot 10^{-3}$ mbar.

Si può notare anche che i tempi di deposizione vengono accorciati notevolmente dalla deposizione DLC_AG_14 fino alla DLC_AG_19, mentre le ultime deposizione su tondo vengono ancora eseguite per un tempo lungo. Questo indica una probabile modifica del campo magnetico e quindi del flusso uscente dall'iongun, in quanto lo stesso livello d'imbrunimento viene ottenuto in pochi o decine di minuti anziché le 2 ore standard.

Le varie deposizioni hanno mostrato diversi livelli d'imbrunimento, alcuni più marcati di altri. In un caso, lo spicchio di una brocca ha subito un oscuramento molto evidente che ha portato anche alla delaminazione del film, a causa dell'eccessivo spessore e stress (la prima brocca ricoperta; motivo per cui si è dovuto diminuire drasticamente il tempo di deposizione).

Le ultime 2 deposizioni fatte, con i tempi standard di 2 ore, hanno consentito di ottenere un ricoprimento quasi totalmente trasparente come quello ottenuto nelle prime.

Nei paragrafi 4.5 e 4.6 saranno presentati i risultati delle misure di fotoriflettanza e dell'attacco chimico rispettivamente.

4.5 Misure di Fotoriflettanza

Queste misure permettono di dare una stima semi-quantitativa della qualità ottica del film depositato, misurando lo spettro della luce riflessa.

In Fig.4.10 si presenta lo spettro di fotoriflettanza misurato per alcuni ricoprimenti DLC, e confronto con la misura della riflettanza dell'argento privo di DLC.

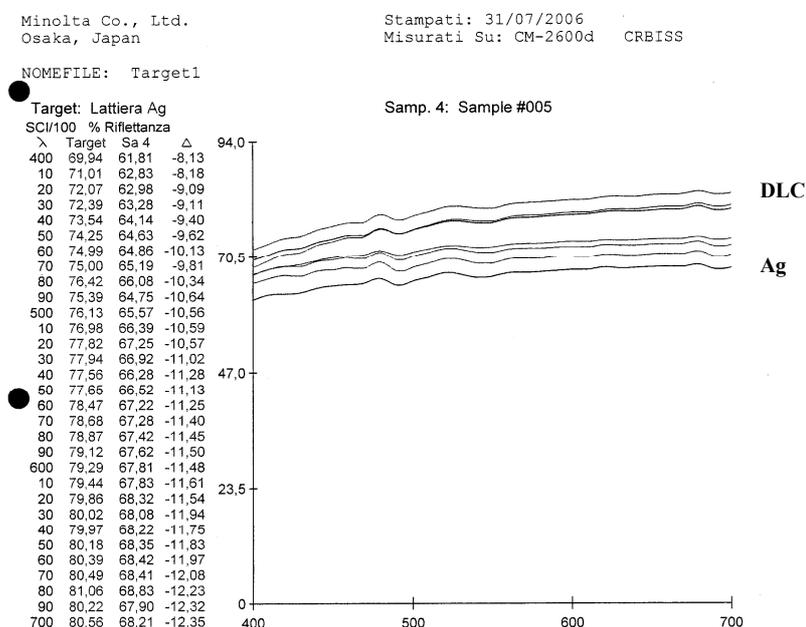


Fig.4.10 Spettro di fotoriflettanza di alcuni campioni d'argento (parti ricoperte da DLC e non.)

Come si vede in figura, l'intensità misurata in funzione della frequenza è sistematicamente più alta per le parti ricoperte di DLC rispetto a quelle non ricoperte indicando la buona qualità del film realizzato.

4.6 Attacco chimico dei campioni

Il passo fondamentale per determinare la capacità protettiva del film, è stata la prova d'attacco chimico dei campioni. Questo è stato realizzato immergendo ciascun campione parzialmente ricoperto da DLC, in una soluzione 1M o superiore di NaSO_3 (solfato di sodio), al fine di provocare la rapida solfurazione dell'argento superficiale non protetto da DLC e verificare l'eventuale parziale annerimento della parte coperta (e poter dare valutazione visiva della capacità protettiva).

In Fig.4.11 (a→g), viene mostrato come si presentano i campioni successivamente all'attacco chimico. In generale tutti presentano un deterioramento ed oscuramento, con la caratteristica che la parte DLC si presenta sistematicamente molto più chiara della corrispondente parte non rivestita.

In particolare gli ultimi due tondi fatti evidenziano un'ottima capacità protettiva della parte ricoperta da DLC (Fig.4.12): infatti, la differenza d'annerimento tra le due metà è molto marcata. Questo indica l'ottima capacità protettiva ottenuta per tali film e quindi dell'effettiva applicabilità dei rivestimenti DLC, quale sistema di protezione dall'annerimento dell'argento.

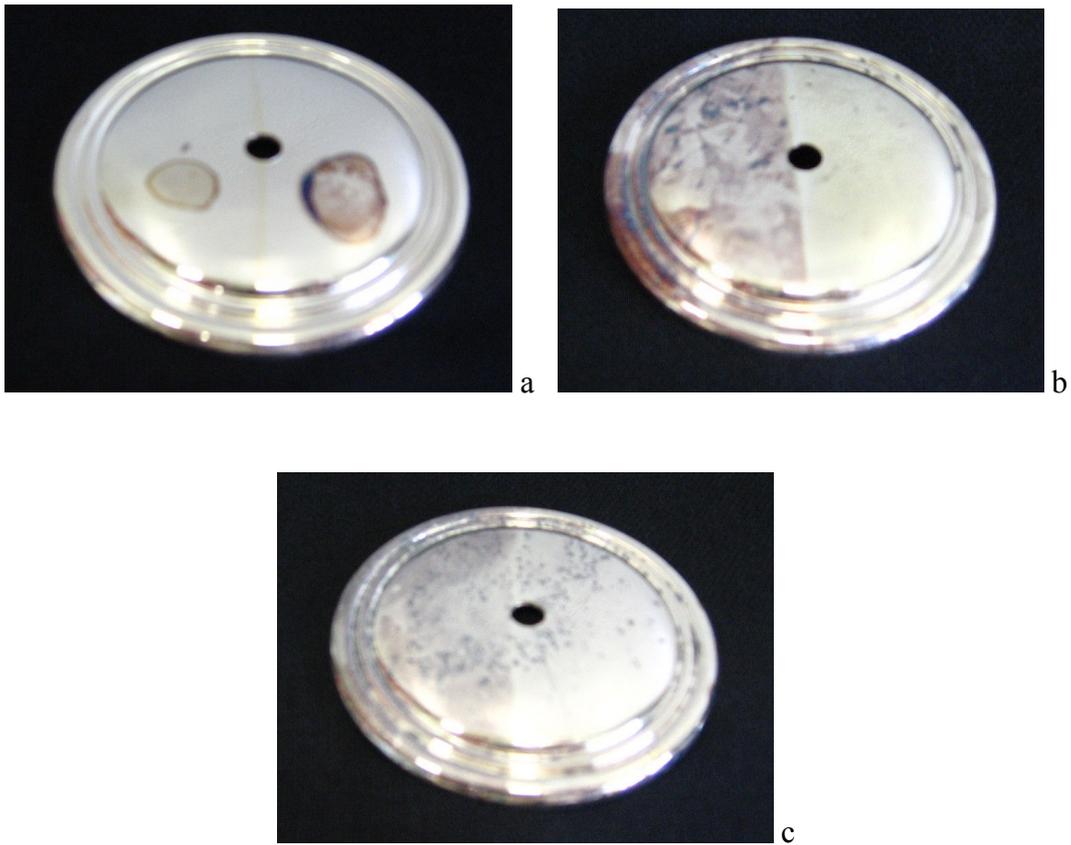


Fig.4.11 a,b,c Tondi ricoperti per metà di DLC e dopo attacco chimico (a) lato sinistro con DLC: viene lasciata cadere una goccia di soluzione di solfato sul lato destro e sinistro. La goccia della parte destra annerisce più della coperta da DLC (b,c) Lato sinistro privo di DLC: si annerisce maggiormente a seguito della solfurazione.



Fig.4.11d Foto dei campioni successivamente ad attacco chimico con solfato (d) piatti

I piatti, ricoperti per metà, presentano colorazione tendente al giallastro a causa del pesante attacco chimico usato. Le parti prive di ricoprimento presentano un colore giallo più marcato, mentre le parti ricoperte da DLC presentano un color grigio argento, con tendenza al giallo.



Fig.4.11 e,f Foto dei campioni successivamente ad attacco chimico con solfato
Foto di due delle tre brocche ricoperte. E' evidente il punto di separazione tra parte coperta e non. (e) A sinistra, la parte scura corrisponde a quella priva di DLC, e maggiormente annerita; la destra è di color argento



Fig.4.11g Brocca ricoperta parzialmente di DLC, con evidenza del punto di separazione tra le due zone. La parte scura è quella che ha subito l'annerimento da zolfo.

Le foto successive mostrano altri tre tondi realizzati, ricoprendoli solo per metà.



a



b

Fig.4.12 (a) Tondi ricoperti : a sinistra si trova la parte di solo argento, che risente maggiormente dall'annerimento (b) tondo con la miglior protezione (contrasto tra annerimento e parte protetta)

Capitolo 5

Conclusioni

In questa tesi sono state presentate alcune caratteristiche dei film DLC e dei metodi di deposizione standard, in particolare quello a fascio ionico. Sono state presentate le principali tipologie di sorgenti di ioni, con enfasi sulla Gridless ion gun, usata nella parte sperimentale per la realizzazione di film protettivi DLC su argento. E' stata fatta una descrizione del lavoro sperimentale eseguito: l'apparato sperimentale usato, le deposizioni eseguite su alcune parti di campioni in argento, adeguatamente preparati. Le successive misure di fotoriflettanza e l'analisi visiva dell'alterazione subita a seguito dell'immersione dei campioni in una soluzione di solfuro di sodio, hanno permesso di valutare la capacità protettiva dei film realizzati.

Si può dunque affermare che:

- il gridless ion gun è una tecnica di deposizione per subimpiantazione che può essere usata per depositare film DLC
- il DLC realizzato con tensioni alla sorgente comprese tra i 0,6, ed i 0,8 kV ed utilizzando l'idrocarburo-LNL si presenta quasi trasparente.
- le analisi di fotoriflettanza evidenziano che i depositi DLC presentano riflettività maggiore delle parti aventi di solo argento, indicando la buona qualità del rivestimento
- l'attacco chimico evidenzia una minore alterazione della parte DLC, dimostrando la buona capacità protettiva del film in generale. In

particolare gli ultimi due ricoprimenti mostrano chiaramente l'efficacia protettiva ottenuta.

Questi risultati consentono di segnare alcuni obiettivi futuri da raggiungere per migliorare le prestazioni dei ricoprimenti su argento:

- realizzazione di nuove deposizioni, che migliorino ulteriormente la qualità, riducendo eventuali porosità del film (che può causare il leggero annerimento anche della parte ricoperta) e aumentino la trasparenza.
- Uso d'idrocarburi differenti per verificare l'influenza della percentuale d'idrogeno impiantato.
- Revisione della sorgente e costruzione di una nuova analoga, ottimizzabile grazie alle informazioni ottenute.
- Eventuale uso di bias al substrato, per modificare l'energia d'impatto degli ioni e l'angolo d'impatto

Ringraziamenti

Questa tesi e tutto il lavoro sperimentale fatto durante il master, le conoscenze, le metodologie e le tecniche apprese, sono frutto dell'aiuto che ho ricevuto in questo anno da molte persone.

Innanzitutto ringrazio il Prof. V.Palmieri, per tutto l'aiuto ed i consigli, il supporto e la gestione dei progetti.

Grazie al Dott. Niccolò Patron, per l'aiuto, le informazioni e gli insegnamenti teorici e pratici durante il lavoro sperimentale e per il supporto nella realizzazione di questo lavoro, anche nella distanza; al Dott. Paolo Menegatti per aver seguito il mio iniziale periodo d'inserimento nel Laboratorio di Superconduttività, fornendomi gli strumenti per contribuire.

Quindi, grazie a tutti i ragazzi/e del Laboratorio di superconduttività dei Laboratori Nazionali di Fisica Nucleare INFN – Laboratori Nazionali di Legnaro (LNL): Giorgio, Diego, Nicola, Judilka, Silvia M., Silvia De.A., Giulia, Andrea, Fabio, Vanessa, Marianna e poi Alessandro dell'officina meccanica.

Grazie ai miei genitori, per l'appoggio per poter portare a termine il percorso intrapreso.

Un grazie speciale a Silvia e alla sua famiglia per l'aiuto dato per realizzare la tesi presente, nonostante le difficoltà impreviste.