

**UNIVERSITA' DEGLI  
STUDI DI PADOVA**  
Facoltà di Scienze MM. FF. NN.  
Facoltà di Ingegneria

**ISTITUTO NAZIONALE DI  
FISICA NUCLEARE**  
Laboratori Nazionali di Legnaro

*In collaborazione con la Federazione Regionale degli Industriali Veneti*

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

**DEPOSIZIONE PER RF SPUTTERING DI  
ELETTROLITI DI CE-SM E CE-GD PER CELLE A  
COMUSTIBILE**

Relatori: **Dott. M. Fabrizio**  
**Prof. V. Palmieri**

Candidato: **Dott. Scagliusi Domenico**

Anno Accademico 2004/05

# Capitolo 1

## Le celle a combustibile

Il perfezionamento della tecnologia delle celle a combustibile ed i buoni risultati ottenuti nei rendimenti, sia in termini assoluti, sia di indipendenza dalla taglia e di costanza al variare del carico, stanno spingendo i programmi di ricerca dei principali paesi industrializzati nel mondo, compreso quelli dell'Unione Europea, ad approfondire le potenzialità di tali tecnologie anche nelle applicazioni stazionarie per la produzione di energia elettrica [1].

Le celle a combustibile, se alimentate direttamente ad idrogeno consentono di ottenere buone efficienze con bassissime emissioni di gas nocivi; inoltre, il loro utilizzo in sistemi integrati con lo steam-reformer<sup>1</sup>, con il quale si produce idrogeno da idrocarburi, permette di ottenere vere e proprie unità per la cogenerazione di energia elettrica e calore. Rientrando per questi motivi nell'ottica degli obiettivi del protocollo di Kyoto, questi sistemi stanno ricevendo un'attenzione sempre maggiore.

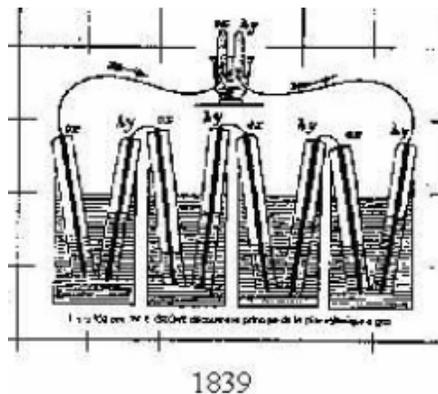
---

<sup>1</sup> Per steam-reformer si intende il processo per il trattamento e l'estrazione dell'idrogeno dal combustibile fossile di alimentazione

## Generalità

La ricerca sui sistemi e le celle a combustibile (fuel cells FCs) si è notevolmente intensificata negli ultimi cinquant'anni.

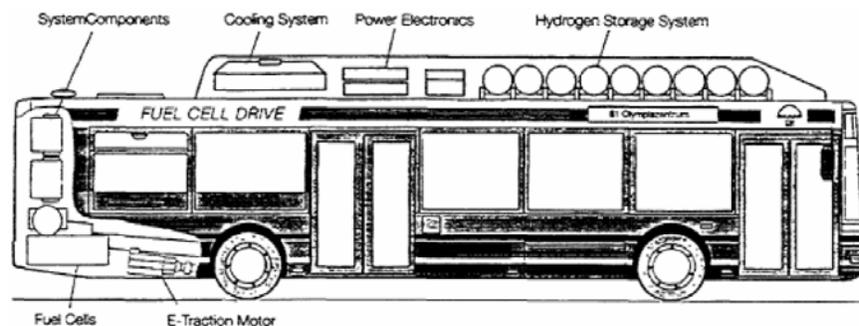
Le celle a combustibile sono nate nel 1839 grazie ad un esperimento di William Grove (figura 1), che è riuscito a generare energia elettrica con una cella contenente acido solforico e nella quale erano stati immersi due elettrodi, costituiti da sottili fogli di platino, sui quali convergevano rispettivamente idrogeno ed ossigeno. Iniziarono però a ricevere reale interesse solo a partire dal 1960, quando la NASA inserì nel programma spaziale "Gemini e la capsula Apollo" le "Bacon cell", celle alcaline con elettrodi di nichel da 5 kW, inventate dall'Ing. Francis T. Bacon nel 1959. Da allora la NASA ha intensificato i suoi studi su questo tipo di tecnologie, ritenendo che queste avrebbero consentito di evitare l'uso sui veicoli spaziali di energia nucleare, ritenuta troppo rischiosa, e l'impiego di batterie o energia solare, considerate troppo ingombranti. Oggi nello Shuttle si produce elettricità tramite le fuel cell e le stesse producono acqua per l'equipaggio.



**Figura 1. Ritratto dell'esperimento con cui William Grove riuscì a generare energia elettrica con una cella contenente acido solforico ed due elettrodi su cui convergevano ossigeno ed idrogeno**

Sempre alla fine degli anni cinquanta si fa risalire la prima applicazione delle celle all'autotrazione: il primo veicolo ad idrogeno fu un trattore, alimentato

con un propulsore a celle, sviluppato dalla "Allis – Chalmers Manufacturing Company". Dall'inizio degli anni novanta, si è assistito ad una vera e propria impennata delle sperimentazioni nell'ambito dell'autotrazione, fenomeno dovuto all'esigenza di liberare le città dalle emissioni di gas nocivi. Infatti il maggior vantaggio della mobilità ad idrogeno è proprio quello di relegare le emissioni di inquinanti alla fase di produzione industriale del combustibile (l'idrogeno) e, quindi, di salvaguardare l'ecosistema urbano, pur ottenendo mezzi di trasporto con prestazioni paragonabili a quelle dei propulsori a benzina e gasolio, e con meno problemi di accumulo energetico rispetto alle vetture elettriche; di qui il primo prototipo di bus a celle nel 1993.



**Figura 2. Prototipo di un bus a celle del 1993**

Dal 1997, anche sotto l'azione degli accordi di Kyoto, si è intensificata l'attività di ricerca sulle FC finanziata dalle maggiori case automobilistiche: come risultato sono stati sviluppati prototipi e successivamente prodotti con buone prestazioni e a prezzi di mercato (vedi l'ultimo Tokyo Motor Show). Attualmente i risultati raggiunti intermini di ridotte emissioni, indipendenza dell'efficienza dalla taglia dell'impianto, costanza del rendimento al variare del carico, potenziali applicazioni nella cogenerazione, hanno reso interessante l'impiego delle diverse tipologie di FC anche per la generazione distribuita di elettricità e calore (current-heat production, CHP).

## Modulo di potenza elettrochimica: celle a combustibile

Una cella a combustibile è un generatore elettrochimico in cui si converte direttamente l'energia liberata dalla reazione chimica tra un combustibile (idrogeno) e un ossidante (ossigeno) in energia elettrica e calore.

Una cella a combustibile è formata essenzialmente da due elettrodi, catodo ed anodo, su cui avvengono rispettivamente le reazioni di riduzione e di ossidazione, e da un elettrolita che chiude il circuito elettrico all'interno della cella.

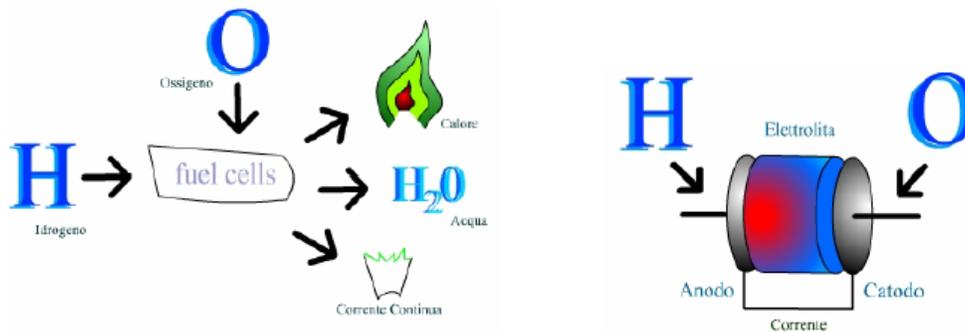
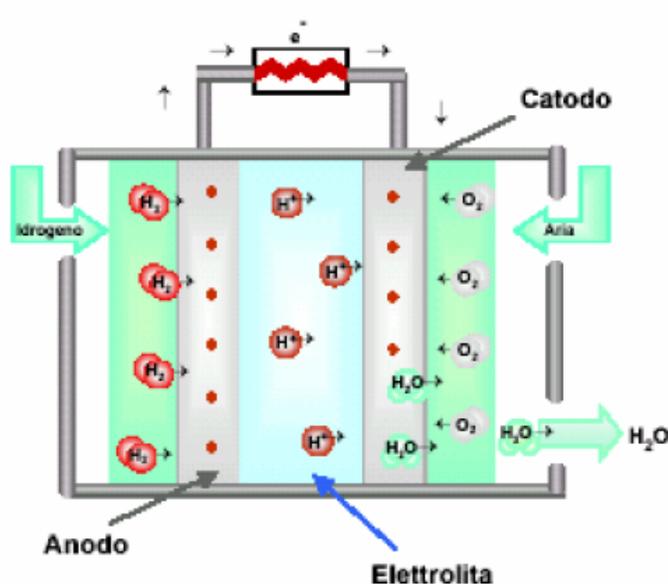


Figura 3. Prodotti e reagenti in una fuel-cell

Schema di una fuel-cell

L'idrogeno e i gas ossidanti (di solito ossigeno o aria) lambiscono rispettivamente l'anodo e il catodo (sulle facce opposte a quelle in contatto con l'elettrolita). Grazie alla porosità degli elettrodi, vengono continuamente alimentate le reazioni di ossidazione del combustibile e di riduzione dei gas ossidanti.



**Figura 4. Rappresentazione del funzionamento di una fuel-cell dove l'elettrolita è un materiale a conduzione protonica**

Le celle possono essere pensate come strumenti che attuano l'inverso dell'elettrolisi dell'acqua:

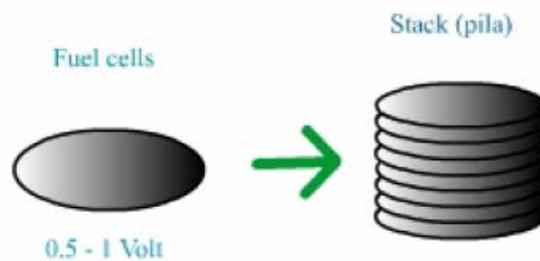
- all'anodo l'idrogeno si ossida a ione  $H^+$  liberando elettroni
- al catodo l'ossigeno acquista elettroni e si riduce a ione  $O^{2-}$

Il passaggio di corrente avviene, dunque, grazie alla differenza di potenziale fra l'elettrodo negativo (anodo) e l'elettrodo positivo (catodo). L'elettrolita consente il passaggio di ioni positivi o negativi prodotti sugli elettrodi impedendo il passaggio degli elettroni che avviene attraverso il circuito esterno.

Secondo le reazioni che intervengono, nella cella a combustibile si può avere produzione di acqua all'anodo o al catodo e in funzione della filiera tecnologica utilizzata, può essere presente un esausto gassoso (anidride carbonica o monossido di carbonio).

La differenza in termini di energia fra l'energia termica di reazione (reazione chimica esotermica) e l'energia elettrica prodotta (flusso di elettroni) viene liberata sotto forma di calore alla temperatura operativa della cella. Questa temperatura, per un funzionamento isotermico della cella, deve essere mantenuta costante; il calore in eccesso viene quindi asportato tramite un sistema di raffreddamento e può essere utilizzato per scopi cogenerativi. Le celle a

combustibile necessitano della presenza sugli elettrodi di un catalizzatore<sup>2</sup>, ossia di un acceleratore della reazione chimica che è opportunamente disperso negli elettrodi in modo da aumentare la superficie di contatto utile. Da un punto di vista strutturale, una cella ha una conformazione a tre strati planare o cilindrica, di cui quello centrale, compreso fra il catodo e l'anodo, costituisce o contiene l'elettrolita. Le superfici delle facce sono tarate in base alle correnti massime di lavoro, si ottengono così, in funzione dell'applicazione e della filiera di celle, superfici che vanno da 1 a circa 20 cm<sup>2</sup>.



**Figura 5. Pila o *stack* ottenuta dall'impilazione di più fuel cell**

Le singole celle (caratterizzate da tensioni comprese tra 0.5 e 1.2 V circa) vengono sovrapposte una all'altra, collegandole in serie in modo da ricavare una tensione complessiva del valore desiderato: si forma, così, il cosiddetto *stack* (o "batteria"), che rappresenta la base della sezione elettrochimica.

## **Sistemi di generazione a celle a combustibile**

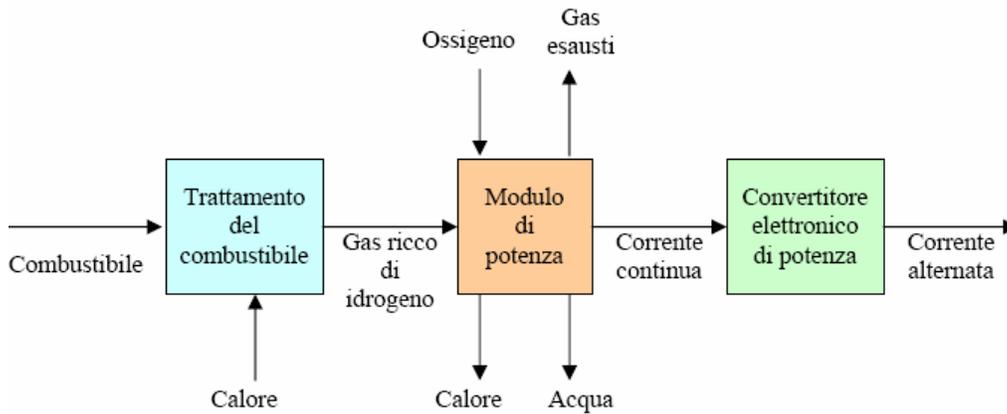
L'esigenza di diminuire le emissioni di gas nocivi, la necessità di ridurre i picchi di potenza sulle reti e il graduale sviluppo della generazione distribuita stanno portando allo sviluppo di diverse tecnologie per impianti di produzione di energia elettrica in piccola taglia: tra questi figurano anche i sistemi a celle a combustibile.

Riguardo a questi ultimi, bisogna distinguere gli impianti funzionanti ad idrogeno puro, da quelli che prevedono in maniera integrata il trattamento ed il processo di estrazione dell'idrogeno dal combustibile fossile di alimentazione:

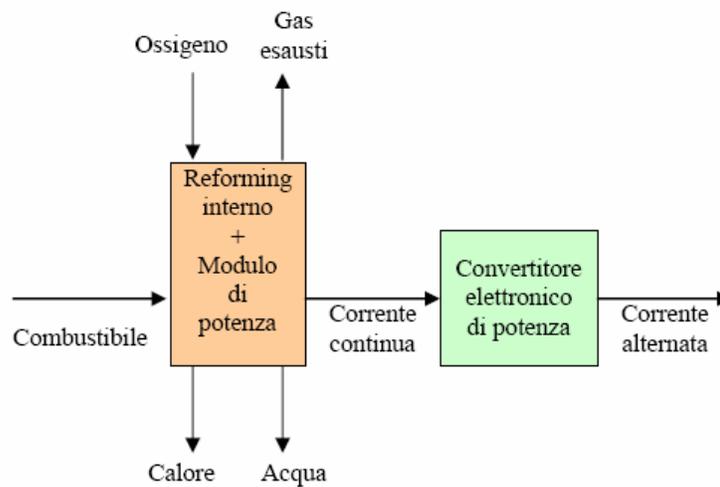
---

<sup>2</sup> I catalizzatori più usati sono in genere platino, nichel e loro leghe.

questi impianti hanno il vantaggio di non avere bisogno di strutture di trasporto e di distribuzione dell'idrogeno, per i quali occorrerebbero onerosi investimenti; inoltre, consentono l'ottimizzazione degli scambi termici e si prestano con opportuni accorgimenti alla cogenerazione. A loro volta, gli impianti che prevedono la lavorazione integrata del combustibile vanno distinti tra quelli che prevedono internamente alla cella e quelli che utilizzano un processo esterno: questo dipende dalle caratteristiche del tipo di FC utilizzato.



**Figura 6. Impianto con lavorazione esterna del combustibile**



**Figura 7. Impianto con lavorazione interna del combustibile**

Mentre vi sono alcune FC, come quelle a carbonati fusi (MCFC) o ad ossido solido (SOFC) che, essendo abbastanza tolleranti alle impurità, consentono il reforming interno del combustibile, ve ne sono altre come quelle ad elettrolita polimerico (protonic exchange membrane, PEM, o polymeric electrolyte fuel cell, PEFC) o ad acido fosforico (PAFC) che necessitano di un reforming esterno alla cella perchè anche piccole quantità di monossido di carbonio possono avvelenare i catalizzatori.

Schematizzando, un impianto a celle a combustibile e' composto dal modulo di **trattamento del combustibile**, interno o esterno, dal **modulo di potenza** (contenente la *sezione elettrochimica*) e dalla sezione di **condizionamento della potenza**, in cui si trasforma la corrente continua generata dallo stack (pila composta da più celle in serie) in corrente alternata alla tensione e alla frequenza desiderate. Nelle figure 6 e 7 sono riportati gli schemi generali di entrambe le tipologie di impianto sopra menzionate.

Ad oggi i sistemi tecnologicamente maturi sono quelli basati sulle celle ad acido fosforico, che hanno raggiunto già un livello commerciale, come mostrano, ad esempio, gli impianti da 200 kW prodotti dalla ONSI, divisione dell'IFC (International Fuel Cells); invece, gli impianti basati sulla tecnologia SOFC e MCFC, che avrebbero migliore efficienza rispetto agli altri, sono, nella migliore delle ipotesi, in una fase di sviluppo pre-competitivo; i sistemi con celle ad elettrolita polimerico, dopo aver avuto un buon sviluppo nelle applicazioni aerospaziali, nelle quali hanno sostituito le tecnologie basate sulle celle alcaline (AFC), si sono diffusi sia nell'ambito dell'autotrazione, sia in quello della generazione e cogenerazione per utenze residenziali. Questi ultimi, rispetto ai sistemi con celle ad acido fosforico, risultano avere alcuni importanti vantaggi nelle applicazioni di piccola taglia, proprio grazie alle caratteristiche della cella: una PEM ha una maggiore efficienza di conversione energetica ed una più alta densità di potenza; la membrana, essendo inerte, è più stabile e meno problematica di altri elettroliti; è più veloce nelle fasi di avviamento e spegnimento; è più affidabile e longeva.

## **Classificazione delle celle a combustibile**

Esistono diverse classificazioni per le celle a combustibile, ciascuna delle quali utilizzata per mettere in risalto una qualche peculiarità dei diversi sistemi. In particolare, le FC sono classificate sulla base della temperatura di esercizio o sull'elettrolita usato. Riguardo le temperature di funzionamento, queste si dividono in basse (25 – 100 °C), medie (100 – 500 °C), alte (500 – 1000 °C) e altissime (oltre 1000 °C) : le celle a combustibile a bassa e media temperatura (AFC, PEM, PAFC) presentano minori problemi tecnologici perchè permettono l'uso di materiali strutturali non particolarmente pregiati (sono, però, richiesti catalizzatori a base di metalli nobili) e hanno rendimenti che possono arrivare fino al 40 – 50 %; solo le celle alcaline raggiungono quasi il 60 %.

Le celle a combustibile ad alta temperatura (MCFC, SOFC) presentano maggiori difficoltà tecnologiche, ma hanno maggiore flessibilità rispetto al combustibile e possono raggiungere rendimenti più elevati; inoltre, l'alta temperatura del calore residuo consente l'integrazione in cicli di tipo combinato, permettendo di arrivare a rendimenti complessivi del 60 – 65 %. Relativamente alla classificazione per elettrolita si possono distinguere: elettroliti polimerici (PEFC), alcalini (AFC), ad acido fosforico (PAFC), a carbonati fusi (MCFC), ad ossido solido (SOFC). La cella corrispondente a quest'ultimo sistema (di cui un esempio, come si vedrà nel capitolo 4, è stato studiato nel corso di questa attività ) è descritto in dettaglio nel paragrafo seguente.

Nella tabella 1 viene riportata una schematizzazione dei vari tipi di celle con le loro caratteristiche principali [1].

**Tabella 1. Principali tipi di celle e loro caratteristiche**

	CELLE A BASSA TEMPERATURA			CELLE AD ALTA TEMPERATURA	
	AFC	PEFC	PAFC	MCFC	SOFC
<b>Elettrolita</b>	Idrossido di potassio	Membrana polimerica	Acido Fosforico	Carbonato di litio e potassio	Ossido di zirconio drogato
<b>Ione di reazione in cella</b>	OH <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	O <sup>-</sup>
<b>Temperatura °C</b>	60-120	70-100	160-220	600-650	800-1000
<b>Catalizzatore</b>	Pt, Pd, Ni	Platino	Platino	Nichel	Non richiesto
<b>Materiali costruttivi</b>	Plastica, Grafite, Inconel	Materiali grafittici, Metalli	Materiali grafittici	Nichel, Acciaio inossidabile	Materiali ceramici, Metalli
<b>Combustibile Impianti</b>	H <sub>2</sub> puro (99,99%)	H <sub>2</sub> / Gas riformati (MeOH, GN)	H <sub>2</sub> / Gas riformati (GN, MeOH, Idrocarburi leggeri)	H <sub>2</sub> Gas riformati	H <sub>2</sub> Gas riformati Gas da carbone
<b>Ossidante</b>	Ossigeno (puro)	O <sub>2</sub> / Aria	O <sub>2</sub> / Aria	O <sub>2</sub> / Aria	O <sub>2</sub> / Aria
<b>Efficienza elettrica % (PCI)</b>	60	40-60	40-50	45-55	45-60
<b>Densità di potenza (mW/cm<sup>2</sup>)</b>	300-500	300-900	150-300	150	150-270
<b>Stato della tecnologia</b>	Sistemi 5-80 kW	Sistemi 5-250 kW	Impianti dimostrativi fino ad 11 MW	Impianti dimostrativi fino a 2 MW	Stack 25 kW Impianto 100 kW
<b>Tempo di avviamento</b>	Minuti	Minuti	1-4 h	5-10 h	5-10 h
<b>Applicazioni</b>	Applicazioni spaziali, generatori portatili, Trasporto	Piccoli generatori per cogenerazione ed usi residenziali, Trasporto	Cogenerazione, potenza distribuita	Cogenerazione industriale, potenza distribuita	Cogenerazione industriale, potenza distribuita

	CELLE A BASSA TEMPERATURA			CELLE AD ALTA TEMPERATURA	
	AFC	PEFC	PAFC	MCFC	SOFC
<b>Vantaggi</b>	Densità di potenza elevata	Elettrolita non volatile Minimi problemi di materiali e corrosione Alta densità di potenza Resistenza a CO <sub>2</sub> Bassi tempi di avviamento	Resistenza a CO <sub>2</sub> Alta efficienza globale in applicazioni cogenerativi Tecnologia matura	Disponibilità di calore ad alta temperatura CO è un combustibile Rendimento elevato Possibilità di reforming interno	Disponibilità di calore ad alta temperatura Non necessario uso di catalizzatori Rendimento elevato Possibilità di reforming interno
<b>Svantaggi</b>	Nessuna resistenza a CO, scarsa a CO <sub>2</sub>	Bassa tolleranza a CO Problemi di gestione dell' H <sub>2</sub> O	Bassa tolleranza a CO	Problemi di vita e stabilità dei materiali Richiesto un ricircolo di CO <sub>2</sub> Alto tempo di avviamento	Sollecitazioni termiche elevate nei materiali Alto tempo di avviamento
<b>Disponibilità commerciale</b>	Applicazioni speciali	2002-2003 (gen. Stazionaria) 2003-2005 (trasporto)	1995-2000	> 2003	> 2005
<b>Obiettivi di costo</b>		1500 \$/kW (gen. Stazionaria) 50 \$/kW (trasporto)	1000-1500 \$/kW	1000-1500 \$/kW	1000-1500 \$/kW

## Le celle a combustibile ad ossido solido (SOFC)

In queste celle l'elettrolita più comunemente usato è a base diossido di zirconio stabilizzato con ossido di ittrio (YSZ) che mostra buona conducibilità ionica (in questo caso dello ione  $O^{2-}$ ); il catodo è costituito da manganite di lantanio stronzio eventualmente drogato (LSM) mentre l'anodo da un cermet nichel-ossido di zirconio (Ni/YSZ).

Grazie alle alte temperature di esercizio, comprese tra 800 e 1000 °C, il reforming può avvenire direttamente all'anodo rendendo possibile l'alimentazione diretta da idrocarburi (metano, propano, gas naturale).

Sono richiesti tempi relativamente lunghi per far andare il sistema a temperatura, l'utilizzo di tali tecnologie è quindi adatto soprattutto per apparati che funzionano con continuità. Sempre per l'alta temperatura non conviene creare impianti sotto i 1000 W: piccole SOFC disperdono maggiormente il calore ed hanno così efficienze che si aggirano attorno al 50%.

Le celle di media grandezza vengono anche combinate con turbine a gas: il calore che queste producono viene convertito in elettricità dalle turbine a gas, arrivando ad ottenere efficienze comprese tra il 60 ed il 70%.

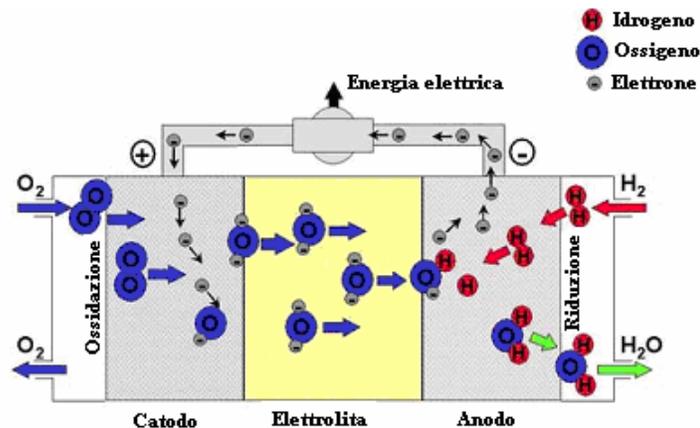
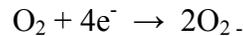
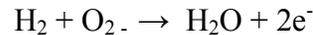


Figura 8. Rappresentazione del funzionamento di una fuel-cell ad ossidi solidi

Come illustrato in figura 9, la molecola di ossigeno attraversa il catodo (ad alta porosità) dove si ossida secondo la reazione:



Gli ioni ossigeno così prodotti attraversano l'elettrolita ceramico per raggiungere infine l'anodo dove in presenza del combustibile, avviene la reazione di riduzione:

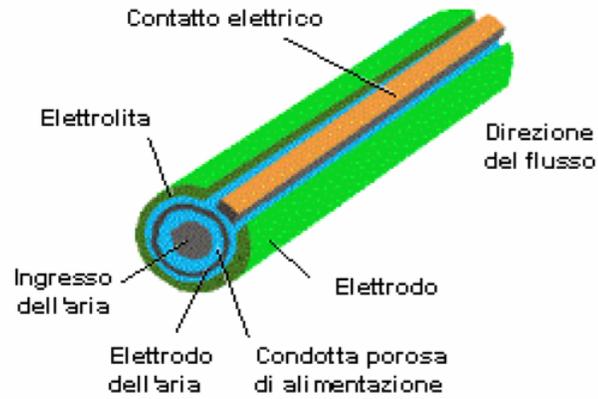


con conseguente produzione di vapor d'acqua e di elettroni che scorrono lungo il circuito esterno producendo energia elettrica. Il potenziale teorico della reazione è di 1.2 V

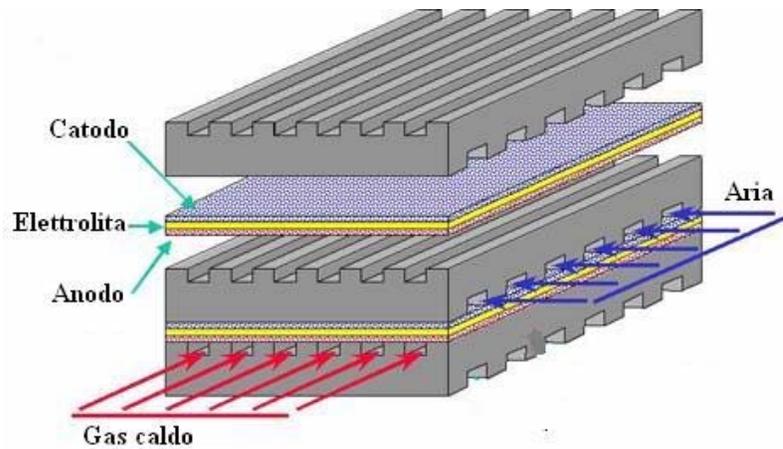
## **Applicazioni delle SOFC**

Le celle a combustibile ad ossidi solidi si prestano sia ad applicazioni fisse che mobili. Impianti fissi sono sviluppati sia per il settore residenziale che per applicazioni industriali. È possibile prelevare il calore ad alta temperatura e usarlo in processi industriali. Sono in via di sviluppo anche SOFC per grandi centrali in cui il calore è usato per produrre energia elettrica mediante turbine a gas. Si prevede che queste centrali possano raggiungere un rendimento complessivo del 70 %. Le SOFC destinate ad applicazioni mobili non riguardano la costruzione di motori, bensì la sostituzione delle convenzionali batterie al piombo. Il motivo è il crescente numero di apparecchi elettrici nelle automobili, ma anche quello di avere a disposizione, per tempi prolungati, corrente elettrica anche quando il motore è spento. Il carburante è in questo caso la benzina che, prima dell'introduzione nella cella a combustibile, deve essere desolforata

Le celle ad ossido solido sono state sviluppate in due diverse configurazioni: una tubolare (figura 10) tecnologicamente più sviluppata ma penalizzata da costi alti (realizzata da Westinghouse, oggi Siemens) ed una planare (figura 11) più recente, che promette una considerevole riduzione dei costi (realizzata in Europa da Sultzer e Enitecnologie).



**Figura 9. Fuel-cell con configurazione tubolare**



**Figura 10. Fuel-cell con configurazione planare**

Allo stato attuale, per ragioni legate alla stabilità termica e ai costi di produzione dei materiali, uno dei principali obiettivi per la commercializzazione delle SOFC è quello di abbassare la temperatura di lavoro nell'intervallo tra 450 e 600 °C. Per raggiungere tale traguardo, occorre migliorare l'efficienza catalitica

degli elettrodi e massimizzare la conducibilità ionica dell'elettrolita. Tra i numerosi elettroliti a conduzione anionica che sono attualmente studiati come alternativa a YSZ, gli ossidi misti a base di ceria hanno mostrato possedere buone caratteristiche di stabilità e conducibilità ionica già a 400°C, rivelandosi così ottimi candidati per SOFC a temperature intermedie (IT-SOFC). Tra questi si sono dimostrati molto promettenti i composti di ceria-samaria (SDC) e ceria-gadolinia (GDC) con stechiometria  $\text{CeO}_2:\text{Sm}_2\text{O}_3$  o  $\text{CeO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3$  80:20.

Nel presente lavoro di tesi sono stati realizzati, via RF-sputtering, elettroliti di ceria-samaria e ceria-gadolinia con spessori compresi tra 4 e 5  $\mu\text{m}$ . Lo sputtering RF offre infatti il vantaggio di ottenere film aventi stechiometria analoga a quella del target, generalmente in alte rese e con un efficace controllo dello spessore.

## Capitolo 2

### Lo sputtering RF

La tecnica dello sputtering (letteralmente “spruzzamento”) si è sviluppata negli ultimi decenni, sia per la necessità di depositare leghe e composti con ben precisi rapporti stechiometrici, sia grazie all'introduzione delle varianti a radio frequenza, bias e magnetron.

In definitiva, il materiale da depositare viene bombardato con particelle energetiche (ioni) che causano il distacco di atomi o molecole, che poi vanno a depositarsi sui substrati. Le particelle “sputterate” arrivano sul substrato con energie superiori alle tecniche per evaporazione e questa circostanza, in genere, influisce favorevolmente sulla qualità dello strato depositato. I vantaggi di questa tecnica rispetto all' evaporazione sono principalmente:

- migliore aderenza dello strato depositato al substrato
- miglior controllo dello spessore
- migliore sfruttamento del materiale di partenza
- grande versatilità nella scelta dei materiali e dei substrati

Le diverse varianti del sistema differiscono per il modo con cui si fornisce energia alle particelle proiettile: accelerando ioni con un campo elettrico in continua si ha lo sputtering in DC; impiegando un campo rapidamente variabile nel tempo si ha lo sputtering RF; modificando infine la traiettoria delle particelle cariche con un magnete si ha il *magnetron* DC o RF di cui parleremo più approfonditamente nei paragrafi successivi.

Un'ulteriore alternativa è poi tra sistema a diodo, con due soli elettrodi, e sistema a triodo, nel quale un filamento supplementare emette elettroni per effetto termoionico allo scopo di sostenere la scarica tra gli elettrodi.

## Il plasma

In seguito alla collisione di elettroni con atomi del gas presente in camera, vengono generate ulteriori particelle cariche, elettroni ed ioni: il plasma è costituito da ioni positivi ed elettroni immersi in un mare di atomi neutri.

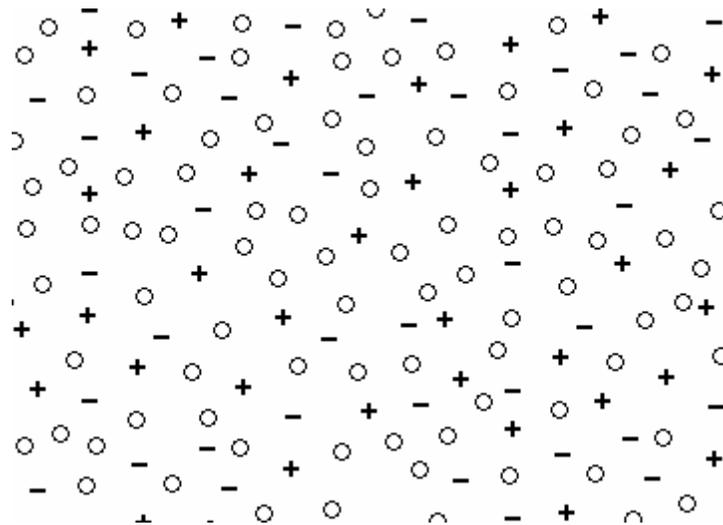


Figura 11. Distribuzione di carica nel plasma

Coppie elettrone-ione sono continuamente create per ionizzazione e “distrutte” per successiva ricombinazione. Poiché questo processo produce coppie “carica positiva-carica negativa”, il plasma resta sostanzialmente neutro. Le collisioni degli elettroni con gli atomi oltre a ionizzarli possono anche eccitarli con successiva diseccitazione ed emissione fotonica. Per questo motivo il plasma si può facilmente vedere soprattutto in condizioni di bassa luminosità dal momento che emette luce nello spettro visibile.

Il grado di ionizzazione è tipicamente dell'ordine di  $10^{-4}$ , quindi il plasma consiste per lo più di particelle (atomi e talvolta molecole) neutre. La densità elettronica e la densità ionica, mediamente uguali, definiscono proprio la *densità di plasma* che generalmente è appunto di gran lunga inferiore alla densità delle particelle neutre.

Sebbene l'interazione coulombiana tra particelle cariche è forte ed a lungo raggio, è possibile assumere che le particelle si muovano all'interno del plasma come particelle libere dal momento che la sommatoria delle interazioni tende ad annullarsi così come accade per gli elettroni di conduzione in un solido. Ciò naturalmente non è più vero quando il plasma è perturbato.

A pressione ambiente o superiore, l'alta densità del gas comporta un cammino libero medio piuttosto limitato e di conseguenza un elevato numero di urti tra i componenti del plasma. L'elevata frequenza di collisioni tra i componenti del sistema permette un efficace scambio di energia ed il plasma può raggiungere l'equilibrio termico; le particelle leggere (elettroni) e quelle pesanti (ioni, atomi e/o molecole) sono presenti in equilibrio termodinamico. In questi casi, è possibile ottenere temperature decisamente elevate (qualche migliaio di gradi kelvin), realizzando quello che si chiama un *plasma termico, o di equilibrio*.

Il plasma termico è impiegato nelle applicazioni che richiedono il raggiungimento di temperature molto elevate, per esempio negli analizzatori per assorbimento atomico e nei processi di fusione nucleare.

In sistemi a pressione inferiore a quella atmosferica, gli elettroni non riescono più a ridistribuire in maniera efficace l'energia che acquisiscono dal campo elettrico: si entra così nel dominio del plasma freddo. Al diminuire della pressione, il libero cammino medio aumenta e la frequenza delle collisioni tra i diversi componenti del plasma diminuisce; le particelle non sono in equilibrio termodinamico e quindi elettroni, ioni e particelle neutre hanno differenti velocità e temperature<sup>3</sup>.

La temperatura del plasma è relativamente bassa, più o meno come avviene nelle lampade a neon.

---

<sup>3</sup> Per temperatura qui s'intende la temperatura cinetica secondo la distribuzione di Maxwell-Boltzmann. Valori tipici in un plasma di tipo scarica a bagliore per le velocità e le temperature di elettroni, ioni e atomi neutri sono:

$$\begin{aligned} T_e &= 23000 \text{ K} = 2 \text{ eV}, & c_e &= 9,5 \cdot 10^7 \text{ cm/sec} \\ T_i &= 500 \text{ K} = 0,04 \text{ eV}, & c_i &= 5,2 \cdot 10^4 \text{ cm/sec} \\ T_n &= 293 \text{ K} = 1/40 \text{ eV}, & c_n &= 4 \cdot 10^4 \text{ cm/sec} \end{aligned}$$

La caratteristica *tensione-corrente* di figura 12, fornisce un'ampia visuale della formazione del plasma in un mezzo gassoso.

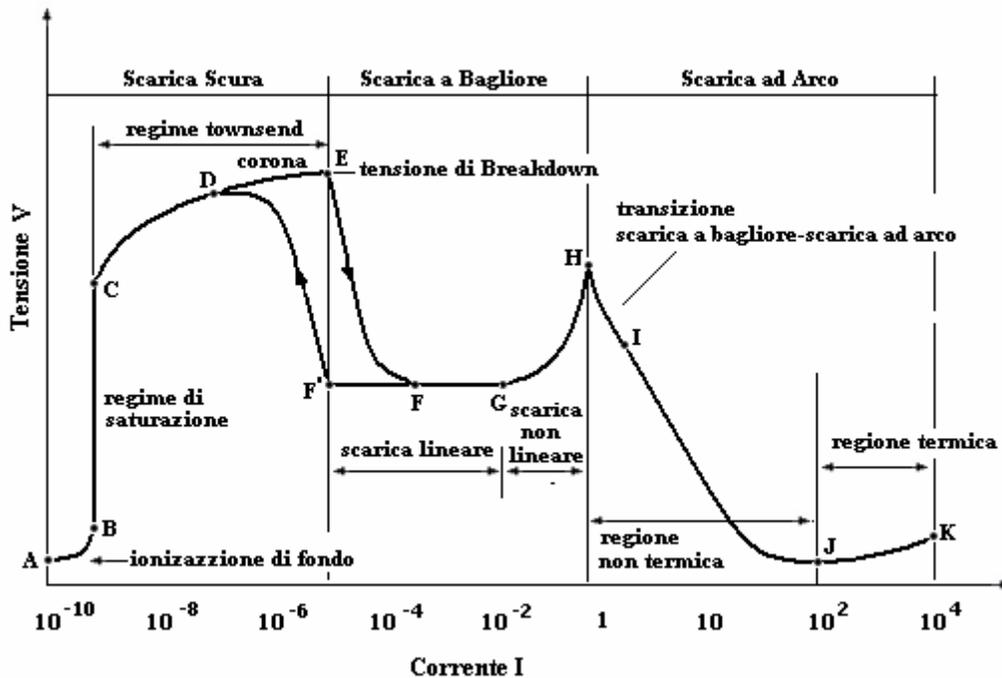


Figura 12. Caratteristica Tensione-Corrente in un mezzo gassoso

- La zona di "ionizzazione di fondo" è dovuta al fondo di radiazione sempre presente che fa sì che vi sia sempre una piccola quantità di portatori di carica (tratto A-B della curva).
- Finché gli elettroni prodotti non acquistano velocità sufficienti a produrre nuova ionizzazione si entra in regime di saturazione; tutti i portatori di carica disponibili contribuiscono alla corrente (tratto B-C).
- Quando la velocità acquisita dagli elettroni è sufficientemente alta per produrre nuova ionizzazione, si innesca la produzione di elettroni primari

con scarica a valanga<sup>4</sup>. Questo si chiama regime di scarica alla Townsend (C-E).

- Nel tratto D-E ha luogo la scarica a corona caratterizzata da una luminescenza che si estende attorno all'elettrodo. Le correnti in gioco sono comprese tipicamente tra  $10^{-7} \div 10^{-5}$  A
- Quando entra in gioco la produzione di elettroni secondari la corrente rapidamente diverge e si raggiunge la condizione di rottura (E-F).
- Dopo la rottura il plasma diviene un ottimo conduttore, e può portare la stessa corrente con una caduta di tensione da 2 a 4 volte più piccola entrando in regime di scarica a bagliore. In questo regime la luminescenza si estende nella zona interelettrodica con correnti comprese tra  $10^{-5} \div 1$  A con zone scure in prossimità degli elettrodi (chiamate guaine elettrodiche) sulle quali si concentra la caduta di potenziale (E-H).
- Se si tenta di regredire verso il regime di Townsend, la presenza della guaina che scherma il corpo del plasma dalle pareti e dagli elettrodi si traduce in una notevole isteresi (F-F'-D-E).
- Se invece si provoca un ulteriore aumento della corrente, la scarica evolve contraendosi verso un arco elettrico con una luminosità intensa compresa tra gli elettrodi; le regioni elettrodiche sono caratterizzate da contrazioni dell'arco e cadute di tensione maggiori (principalmente al catodo). Questo avviene quando comincia a divenire importante l'emissione termoionica dal catodo. In regime di arco, la caduta di tensione si riduce ulteriormente fino a valori piccolissimi (H-K) con correnti generalmente maggiori di 1 A.

## Il plasma etching

Il processo di etching sembra avere origine nel campo dei semiconduttori per rimuovere materiale organico presente sui chip (*photoresist*) essenzialmente composto da carbonio ed idrogeno: il carbonio allo stato solido attraverso una reazione di ossidazione prodotta nella scarica in ossigeno, passa in fase gassosa trasformandosi in monossido di carbonio e in biossido di carbonio. Una volta trasformati in fase gassosa tali specie possono essere pompate dal sistema da vuoto. Questa tipologia di etching prende il nome di *etching reattivo* essendo presenti delle specie che reagiscono chimicamente.

---

<sup>4</sup> La scarica a valanga consiste in una produzione a cascata di portatori di carica. Quando gli elettroni accelerati dal potenziale acquistano energia cinetica superiore a quella di estrazione degli elettroni stessi, urtando altre particelle possono ionizzarle strappando loro gli elettroni. Questi a loro volta, accelerati dal potenziale, ben presto sono in grado di ionizzare altre particelle in un processo a cascata.

In contrapposizione al reattivo esiste l'*etching non reattivo* in cui le specie coinvolte non producono reazioni chimiche; nel plasma vi sono particelle attive come fotoni e particelle cariche che possono rompere legami, produrre ionizzazione ed eccitazione:

- In genere i fotoni appartenenti all'infrarosso ( $E < 1.6$  eV) sono poco efficaci in tal senso, i fotoni dello spettro visibile ( $1.6 < E < 3.3$  eV) possono rompere legami molecolari ed eccitare mentre i fotoni UV ( $3.3 < E < 95$  eV) possono addirittura scindere lunghe molecole di idrocarburi nonché produrre ionizzazione ed eccitazione.
- Le particelle cariche come elettroni, ioni positivi e ioni negativi, possono essere accelerati da campi elettrici o elettromagnetici acquisendo energie sufficienti per rompere legami molecolari, ionizzare ed eccitare; in genere sono accelerati nella zona oscura (la guaina elettroica) ad energie tipicamente comprese tra pochi eV a qualche decina di eV<sup>5</sup>.

Nel capitolo 4 si vedrà come per effetto del plasma etching il deposito risulta disomogeneo e in alcuni casi addirittura assente.

## Il potenziale di Floating

Supponiamo ora di porre all'interno del plasma un substrato elettricamente isolato. A causa della maggiore mobilità elettronica, inizialmente questo verrà bombardato dagli elettroni e dagli ioni con densità di corrente molto differenti (tipicamente  $j_e \sim 1000 j_i$ ) di conseguenza il substrato si caricherà negativamente rispetto al potenziale di plasma respingendo gli elettroni ed attraendo gli ioni positivi. Quindi il flusso di elettroni decrescerà sino ad assestarsi ad un valore tale da essere controbilanciato dal flusso di ioni positivi.

Il plasma può essere considerato equipotenziale eccetto nella zona in prossimità del substrato dove ci sarà un potenziale *floating* minore. La differenza tra il potenziale di plasma  $V_p$  ed il potenziale di floating  $V_f$  determina l'energia con cui gli ioni positivi colpiscono il substrato. Gli ioni positivi arrivano, con bassa energia, in modo random in prossimità della regione in cui vi è il potenziale di floating. Quindi vengono accelerati ed in assenza di collisioni collideranno sul substrato con energia corrispondente data proprio alla differenza  $V_p - V_f$ .

---

<sup>5</sup> E' preferibile che l'energia degli ioni non superari i 50 eV per evitare di danneggiare la superficie del campione.

I valori tipici di tale differenza di potenziale sono tipicamente di qualche volt. La corrispondente energia cinetica deve perciò essere comparata con l'energia interatomica di legame di un film sottile o di un substrato che è tipicamente compresa tra  $1 \div 10$  eV. Di conseguenza la crescita di un film sottile o un processo di etching su una superficie elettricamente isolata sono fortemente condizionate da tale effetto (un effetto di questo fenomeno lo vedremo nel capitolo 4 in cui verranno descritte le deposizioni realizzate nel presente attività di tesi).

## Magnetron sputtering

Nel magnetron sputtering, dietro il target è montato un magnete permanente con i poli disposti in modo tale da produrre un campo magnetico parallelo alla superficie del target. Pertanto nella regione di carica spaziale adiacente al target gli elettroni secondari (emessi dal target) sotto l'effetto combinato del campo elettrico e di quello magnetico (Forza di Lorentz) subiscono

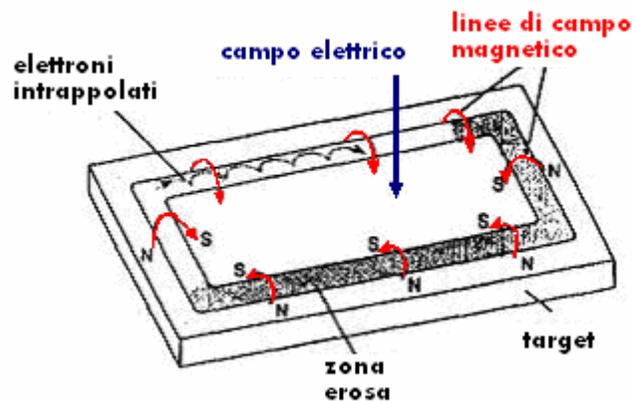


Figura 13. Campi e moto degli elettroni in un magnetron sputtering

una deflessione tale per cui effettuano traiettorie elicoidali (vedi figura 13).

In tal modo si ha un duplice effetto: da un lato diminuisce il riscaldamento del substrato, dall'altro vengono intrappolati gli elettroni nel plasma aumentando grandemente la probabilità di ionizzazione del gas di sputtering, con conseguente notevole aumento della velocità di deposizione.

Inoltre, a pari velocità di deposizione la pressione del gas di sputtering è inferiore a un tradizionale sistema diodo DC o RF. Anche di questa variante esistono diverse versioni, a seconda del tipo di magnete (permanente o elettromagnete) e della forma del target, che deve adattarsi al tipo di substrati da ricoprire. Infatti questa variante, proprio per l'elevata velocità di deposizione, è di grande interesse per le applicazioni industriali.



Figura 14. Foto di un plasma in un magnetron planare (circolare)

### **Lo sputtering a radiofrequenza**

Lo sputtering RF permette di superare alcune limitazioni dello sputtering DC. Se, infatti, in un sistema di sputtering DC si usa un target di quarzo ( $\text{SiO}_2$ ), che ha un'elevata resistività ( $\rho = 10^{12} \Omega\text{cm}$ ), di spessore 10 mm, la corrente ionica creerebbe una caduta di potenziale attraverso il target di  $10^{12}$  V!.

In altri termini, sui target dei materiali isolanti gli ioni che bombardano la superficie apportano una carica positiva che non può essere neutralizzata da

un'adeguata corrente di elettroni provenienti dal circuito esterno. Si crea quindi una differenza di potenziale che neutralizza quella applicata dall'esterno per cui il bombardamento cessa.

Un modo per superare questo problema è quello di usare un potenziale alternato in modo che la carica positiva accumulata durante il primo mezzo periodo sia neutralizzata dal successivo bombardamento elettronico del successivo mezzo periodo. La frequenza convenzionale di rete (50 Hz) non risulta efficace a tal scopo in quanto il tempo di carica di un tipico target isolante risulta di gran lunga inferiore alla durata del mezzo periodo durante il quale si è caricato. Di conseguenza il target caricandosi creerà un potenziale repulsivo (analogamente a quanto accade nel caso DC) con delle brevi scariche solo nei primi istanti in cui la polarità degli elettrodi si inverte.

Quantifichiamo il tempo di carica di un target isolante considerando il sistema target-plasma come un condensatore avente capacità  $C$ . Sebbene la corrente attraverso il target diminuirà man mano che questa si carica, per una prima stima la si può considerare come costante. Allora la carica accumulata nel tempo  $t$  sarà  $Q = it$ , e si ha che

$$C = Q/V = it/V$$

quindi

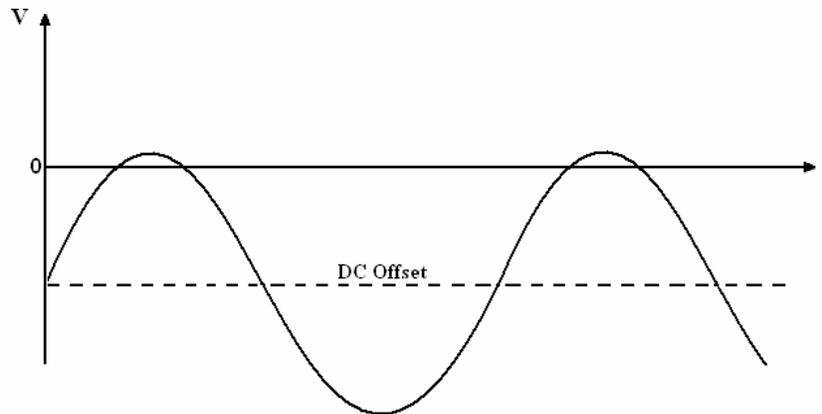
$$t = CV/I$$

Valori tipici di capacità di un target isolante e delle correnti ioniche danno un tempo  $t \sim 1 \mu\text{sec}$ . Il che significa che per produrre una scarica continua bisognerà lavorare con frequenze dell'ordine dei MHz. In realtà dal momento che il target non si carica proprio così rapidamente dato che la corrente non è costante, si osserva sperimentalmente che si possono ottenere scariche continue per frequenze intorno ai 100 KHz.

Vediamo ora nel dettaglio il principio che governa lo sputtering RF. Come già detto, se si applica una differenza di potenziale alternata a bassa frequenza, con valore di picco di qualche kV, ai due elettrodi metallici durante ogni semiciclo un elettrodo si comporta da catodo e quindi viene bombardato dagli ioni, l'altro da anodo e viene bombardato dagli elettroni e pertanto la corrente media è quasi nulla.

Se però la frequenza è sufficientemente alta (dell'ordine dei MHz) gli ioni (meno mobili degli elettroni) non fanno in tempo a passare dalla regione di plasma agli elettrodi, a differenza degli elettroni. Pertanto gli elettrodi assumono, dopo un

transitorio, un potenziale medio negativo rispetto al potenziale del plasma, pari a circa il valore di picco della tensione alternata (figura 15). Per gran parte del ciclo gli ioni vengono accelerati verso gli elettrodi, mentre per la rimanente breve parte (< 1%) gli elettrodi sono leggermente positivi rispetto al plasma ed attirano elettroni in modo che la corrente media sull'intero ciclo sia nulla.



**Figura 15. Andamento del potenziale per lo sputtering RF**

La caratteristica tensione-corrente riferita a ciascun elettrodo assomiglia a quella di un rettificatore, in cui a valori positivi la corrente è dovuta solo agli ioni e a valori negativi solo agli elettroni. Ovviamente in un sistema funzionante in alternata la presenza di elementi ad alta resistività o isolanti (dielettrici) non impedisce l'applicazione della tensione.

Come nello sputtering DC, queste differenze di potenziale si sviluppano quasi interamente nelle zone scure adiacenti ai due elettrodi, in quanto la regione di plasma (sede della scarica a bagliore) è conduttiva e quindi equipotenziale. Appare evidente che i due elettrodi svolgono un ruolo simmetrico, per cui questo sistema non consentirebbe un efficace processo di deposizione. Possiamo infatti schematizzare il sistema (figura 5) come un circuito formato da due condensatori 1 e 2 a piastre piane (l'elettrodo e il plasma), separate dalla zona scura, in serie tra loro. Se indichiamo con  $A_1$ ,  $A_2$  le aree e con  $V_1$ ,  $V_2$  le d.d.p. ai capi di ciascun condensatore, queste grandezze sono legate fra loro dalla relazione

$$V_1/V_2 = (A_2/A_1)^4$$

Il sistema può perciò essere reso asimmetrico rendendo diverse le superfici dei due elettrodi, in modo che al target corrisponda la superficie minore e quindi una d.d.p. rispetto al plasma molto grande. L'elettrodo a grande area sarà invece formato dal porta substrati e da tutta la camera (metallica) da vuoto e presenterà una piccolissima d.d.p. (pochi V) rispetto al plasma, insufficiente a produrre lo sputtering da parte degli ioni.

In questa situazione tra i due elettrodi si stabilisce una differenza di potenziale continua ( in genere di alcuni kV), che deve essere disaccoppiata dal generatore di radiofrequenza mediante un condensatore inserito nel circuito esterno tra l'elettrodo con il target e il generatore di RF.

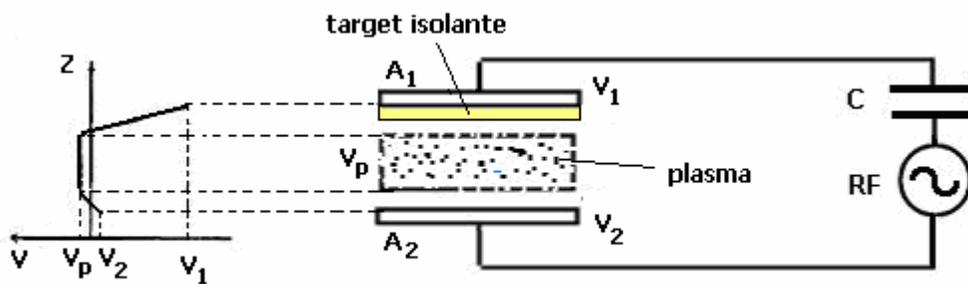


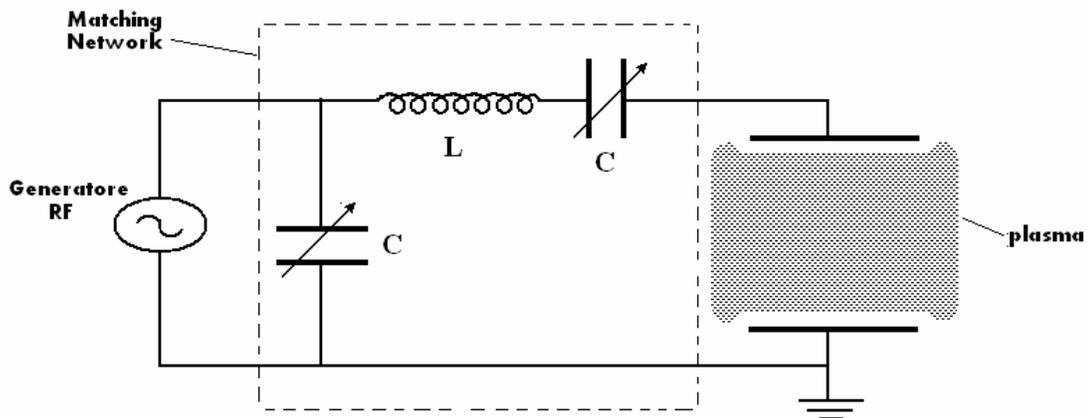
Figura 16. Andamento del potenziale medio nello sputtering RF

Infine è importante evidenziare che nello sputtering a radiofrequenza la scarica a bagliore si innesca a pressioni inferiori rispetto allo sputtering DC.

## Rete di sintonia

Per proteggere il generatore da dannose riflessioni del segnale RF e per aumentare la potenza della scarica si utilizza una *rete di sintonia* o *matching*

*network*. Questa è collocata tra il generatore ed il magnetron (figura 17) ed è costituita da condensatori variabili e induttanze (a volte anch'esse variabili).



**Figura 17. Schema circuitale per lo sputtering RF**

Per massimizzare la potenza sul plasma il carico complessivo deve essere puramente resistivo. Una comune scarica RF ha un'impedenza che dipende dalla geometria degli elettrodi, dalla pressione e natura del gas di scarica e generalmente presenta una componente capacitiva anche maggiore di quella resistiva. Dal momento che la componente capacitiva non può essere variata senza compromettere il processo di scarica, attraverso la matching network si ottiene un carico totale pari all'impedenza d'uscita del generatore (che è realizzata puramente resistiva e tipicamente pari a  $50 \Omega$ ); in altre parole *si adatta il carico all'impedenza d'uscita del generatore*. Il risultato finale è come già detto quello di minimizzare l'onda riflessa (che potrebbe danneggiare il generatore) massimizzando al contempo l'onda trasmessa (ossia la potenza sul plasma).

## **Capitolo 3**

### **Strumentazione utilizzata e compilazione di un programma per la gestione del sistema da vuoto.**

#### **Il sistema da sputtering**

Il sistema da sputtering è un modello Edwards serie E610A composto da una campana in cui il vuoto viene prodotto e mantenuto tramite una pompa rotativa a palette per il prevuoto e da una pompa diffusiva ad olio per il medio-alto vuoto.

Le due pompe insieme con parte delle valvole ed alcuni componenti ausiliari sono mostrate in figura 18.

Per assicurare la funzionalità del sistema sono presenti altri componenti:

- sensori da vuoto
- valvole sottosistema di baking
- circuiti di raffreddamento ad acqua
- linee di immissione di gas (di venting e di processo)

oltre che naturalmente dispositivi per la deposizione in vuoto come magnetron ed evaporatori.

I sensori da vuoto installati sono quattro: due di tipo Pirani, uno di tipo Penning ed uno di tipo capacitivo.

I sensori Pirani sfruttano la diversa conducibilità termica dei gas al variare della pressione. Hanno un range di funzionamento che va dalla pressione atmosferica a circa  $10^{-3}$  mbar. L'uscita di questi sensori pirani è in mV ma viene convertita automaticamente in mbar dal controller a microprocessore.

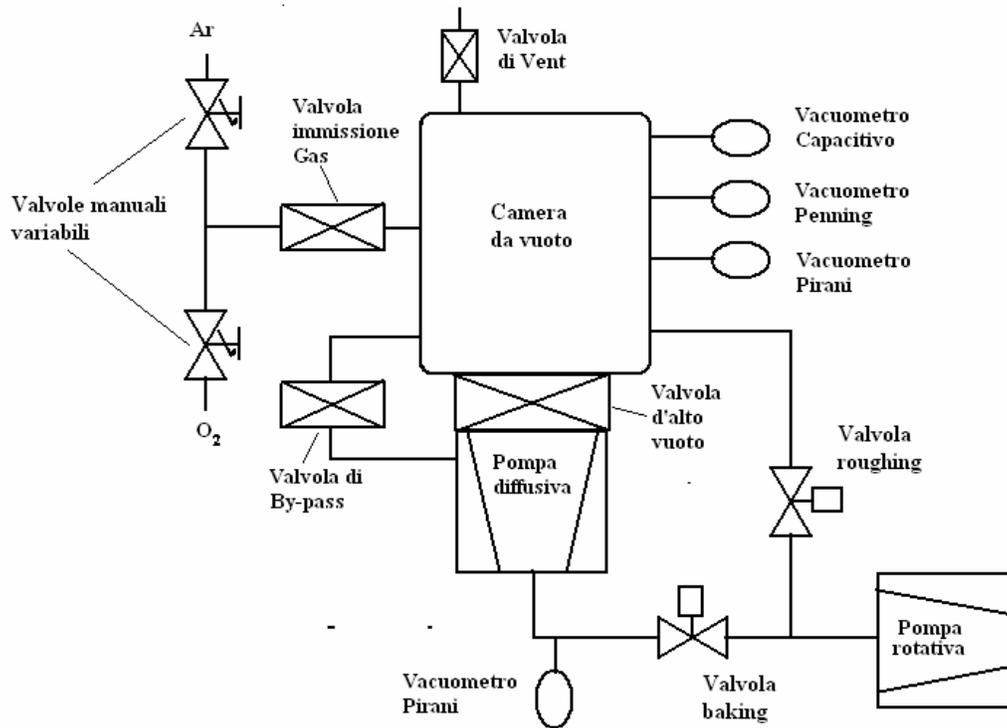


Figura 18. Rappresentazione dell'impianto da vuoto utilizzato

Bisogna tenere a mente che la risposta di questo tipo di sensori non dipende solo dalla pressione ma anche dal tipo di gas presenti in quanto questi hanno diverse conducibilità termiche ed in misura minore anche dalla temperatura del gas che stanno misurando.

I pirani installati sono tarati per aria/azoto e di conseguenza misurano in difetto la pressione dell'argon che essendo monoatomico ha una conducibilità termica inferiore all'azoto. Uno dei sensori misura la pressione in camera mentre l'altro è situato tra la pompa rotativa e la pompa diffusiva.

L'altro sensore di tipo Penning (chiamato anche a catodo freddo) misura la pressione in camera; in questo tipo di sensori è misurata la corrente ionica tra un

catodo ed un anodo. Un magnete permanente è utilizzato per confinare gli elettroni ed aumentare di conseguenza la corrente rivelata.

Anche i vacuometri a catodo freddo sono influenzati dal tipo di gas presente, in quanto gas diversi hanno diversi potenziali di ionizzazione e di conseguenza a parità di pressione la corrente generata è differente. Questo tipo di vacuometri è in grado di lavorare da circa  $10^{-3}$  a  $10^{-7}$  mbar. Al di sopra della pressione limite è opportuno spegnere il sensore per evitare scariche che potrebbero danneggiarlo.



**Figura 19. Foto del sistema di pompaggio**

E' stato installato anche un vacuometro capacitivo, l'unico fra quelli presenti che fornisce una misura diretta della pressione. All'interno vi è una membrana, che costituisce una delle armature di un condensatore, sulla quale agisce da una parte una pressione di riferimento e dall'altra la pressione presente in camera. La deformazione di questa membrana, direttamente proporzionale alla differenza tra le due pressioni, modifica la capacità del condensatore attraverso la quale si risale proprio alla misura della pressione in camera.

Per poter operare correttamente, è necessario poter isolare le varie sezioni per regolare i flussi dei gas. La maggior parte delle valvole sono di tipo elettropneumatico, ovvero comandate da un attuttore ad aria compressa a sua volta comandato da un elettrovalvola. In questo modo in caso di interruzioni di energia elettrica le valvole si chiudono automaticamente, preservando l'integrità del

sistema da vuoto. Le uniche eccezioni sono costituite dalle valvole per l'immissione dei gas di processo (Argon o Ossigeno), che sono manuali.

Per diminuire i tempi di degasaggio del sistema e raggiungere un buon grado di vuoto in tempi accettabili è opportuno e spesso necessario aumentare la temperatura del sistema riscaldandolo. A tal scopo sulla parte superiore della camera è situato un riscaldatore a irraggiamento (radiant-heater). Per accendere tale dispositivo è opportuno che il vuoto sia sufficientemente alto (circa  $10^{-4}$  mbar) per evitare l'ossidazione dei componenti della camera.

Per il funzionamento della pompa diffusiva è necessario che sia munita di un circuito di raffreddamento ad acqua; tale circuito di raffreddamento è allo stesso modo indispensabile per il magnetron per raffreddarne i magneti ed il target.

Vi sono due linee di immissione di gas, una per l'argon ed una per l'ossigeno. All'estremità di entrambe le linee vi è una valvola manuale per la regolazione del flusso di gas in ingresso nella camera da vuoto. Le due valvole sono mostrate nella figura.

Il magnetron utilizzato per le deposizioni monta target da 50 mm ed altezza variabile (qualche millimetro).

## Il sistema di gestione del vuoto

Contrariamente alla maggior parte dei sistemi presenti in laboratorio, il sistema da vuoto è gestito da un controllore a microprocessore Edwards serie 2000 a cui sono collegate quasi tutte le funzioni della macchina. Questo significa che non ci sono pulsanti che agiscano direttamente sulle valvole o sulle pompe, ma tutte queste funzioni sono accessibili tramite il *display* del *controller*.



Figura 20. Pannello del controllore a microprocessore

Il *controller* ha due modi di lavoro: l'*adjust mode* e il *sequence mode*.

In *adjust mode* l'utente, tramite il display e la tastiera, può navigare fra i menù e accedere sia alle funzioni della camera da vuoto (accendere e spegnere le pompe, aprire e chiudere le valvole o solo controllarne lo stato) sia quelle dedicate al *controller* stesso (modificare il programma, salvarlo o caricarlo dal pc). Come suggerisce il nome, *adjust mode* è concepito per i compiti di manutenzione e modifica del programma della macchina, non per il suo uso diretto.

Per il processo, è consigliabile utilizzare il *sequence mode*, in cui il microcontroller opera come un “automa a stati finiti”, ovvero esegue un programma costituito da vari *stage*, ognuno dei quali è eseguito ciclicamente finché non si verifica una condizione che lo faccia passare (*jump*) ad un altro *stage*. Questo significa che in *sequence mode* è possibile automatizzare gran parte del funzionamento della macchina, riducendo al minimo gli errori dovuti a distrazione o manovre errate. D'altra parte ha lo svantaggio di dover pianificare a priori tutte le azioni da intraprendere, perdendo quindi in flessibilità. Il programma è memorizzato su una memoria di tipo volatile, conservata da una pila di tipo ricaricabile. Poiché l'autonomia di questa pila non è elevata si consiglia di mantenere alimentato il microcontroller anche se la macchina dovesse rimanere spenta per lunghi periodi, altrimenti il programma va perso. Se dovesse verificarsi tale eventualità una copia del programma in formato “macchina” (che è diverso dal formato con cui è possibile visualizzare sul display il programma) è presente sul computer del laboratorio. Ovviamente tale copia va aggiornata nel caso di modifiche al programma.

Prima di esaminare il programma in maniera dettagliata, bisogna capire come il controller *vede* e gestisce i dispositivi. Il controller gestisce autonomamente i sensori di vuoto, chiamati HD1, HD2, HD3, ovvero rispettivamente il *Pirani* posto fra diffusiva e rotativa, il *Pirani* e il *Penning* posti in camera. Il controller gestisce i dispositivi della camera tramite due unità digitali che controllano ciascuna 8 relè. Ogni relè corrisponde ad un *bit* dell'unità stessa. La tabella mostra la corrispondenza fra unità digitali e dispositivi.

Accedere un dispositivo significa accendere l'uscita corrispondente. Si può accendere un singolo dispositivo (SWITCH ON UNIT # CHANNEL #), spegnerlo (SWITCH OFF UNIT # CHANNEL #), oppure porre in uno stato preciso tutta un'unità (OUTPUT TO UNIT # NUMBER #). In questo ultimo caso basta sommare i numeri corrispondenti ai dispositivi che si vogliono accessi, gli altri verranno spenti. Per conoscere lo stato di un dispositivo, il *controller* utilizza invece le unità logiche 3 e 4.

È presente anche un'unità nove, non collegata a nessun dispositivo fisico, ma utilizzata per registrare informazioni fra i vari *stage*.

**Tabella 2. Corrispondenza tra unità digitali e dispositivi**

<i>Unità</i>	<i>Canale</i>	<i>(2<sup>n</sup>)</i>	<i>Dispositivo</i>
1	1	1	Pompa rotativa
1	2	2	Pompa diffusiva
1	3	4	Valvola fra le due pompe (backing valve)
1	4	8	Valvola vuoto grossolano (roughing v.)
1	5	16	Valvola alto vuoto (high vacuum valve)
1	6	32	Valvola per il rientro (Venting valve)
1	7	64	Prima valvola cilindro idraulico
1	8	128	Seconda valvola cilindro idraulico
2	1	1	Valvola pompaggio fine (by-pass valve)
2	2	2	Valvola gas processo (needle valve)
2	3	4	HT power
2	4	8	Current controller
2	5	16	Riscaldamento (radiant heater)
3	1	1	Pompa rotativa
3	2	2	Pompa diffusiva e camera chiusa
3	3	4	Valvola fra le due pompe (backing valve)
3	4	8	Valvola vuoto grossolano (roughing v.)
3	5	16	Valvola alto vuoto (high vacuum valve)
3	6	32	Valvola per il rientro (Venting valve)
3	7	64	Valvola pompaggio fine (by-pass valve)
3	8	128	Valvola gas processo (needle valve)
4	1	1	Cilindro idraulico
4	2	2	Termostato

## Compilazione del programma di gestione

La logica con cui è stato realizzato il programma è stata quella di avere un sistema semiautomatico in grado di raggiungere autonomamente il vuoto massimo consentito dall'impianto utilizzato. L'apertura e chiusura delle valvole per l'immissione del gas di processo, della valvola d'alto vuoto e della valvola di by-pass per il pompaggio fine sono invece comandate manualmente tramite la tastiera del display.

Qui di seguito sono elencati e descritti gli stage contenenti le istruzioni del programma.

### Stage 2 – Vent ed apertura-chiusura della camera

Questo è lo stage di servizio in quanto consente di fare il Venting in camera ossia il rientro con azoto e di aprire o chiudere la campana da vuoto (che ricordiamo è munita di un sistema idraulico controllato anch'esso dal controllore a microprocessore).

Per accedere a questo stage si può, tramite il metodo sequence mode, digitare il numero corrispondente (e quindi premere *enter*) o, qualora ci si trovasse nello stage 16, digitare sul display del controller il tasto *Vent*.

Una volta all'interno di tale stage, tramite il tasto *Vent* si può appunto fare il venting della camera, tramite il tasto *Pump on* sollevare la campana, tramite il tasto *Pump off* chiuderla ed infine con il tasto *Error* chiudere la valvola per il rientro. Infatti come vedremo al tasto *Error* corrisponde lo stesso comando per ogni *stage* che consente di portare il sistema in una condizione di sicurezza spegnendo tutte le pompe e i dispositivi presenti e chiudendo al contempo tutte le valvole.

Di seguito è riportata la sequenza di istruzioni contenute nello stage.

```
READ STAGE NO 2
SWITCH OFF UNIT 1 CHANNEL 8
JUMP TO STAGE NUMBER 1 IF SWITCH PRESSED=2
JUMP TO STAGE NUMBER 3 IF SWITCH PRESSED=1
SWITCH ON UNIT 1 CHANNEL 6 IF SWITCH PRESSED=4
SWITCH OFF UNIT 1 CHANNEL 6 IF SWITCH PRESSED=7
JUMP TO STAGE NUMBER 16 IF SWITCH PRESSED=8
END OF STAGE
```

## Stage 10 – Inizio pompaggio in camera con rotativa

Tramite il metodo *sequence mode*, digitando il numero 10, si accede a tale stage che avvia il processo di pompaggio della camera.

La spia Pump on è accesa ad indicare che sono accese entrambe le pompe anche se in realtà la pompa diffusiva non sta pompando essendo chiuse tutte le valvole di ingresso e di uscita della stessa (cioè la valvola d'alto vuoto, la valvola di by-pass e la valvola baking). Viene accesa solo affinché l'olio si riscaldi (ci vogliono circa 5 minuti perché l'olio raggiunga la temperatura ottimale di lavoro).

Mediante il tasto *Process* si apre la valvola per immettere il gas di processo (spia *Process* accesa) e con il tasto *Complete* la si chiude.

Quando la pressione scende al di sotto dei  $6 \cdot 10^{-2}$  mbar il programma passa allo stage 11.

Anche in questo stage digitando il tasto *Error* ci si porta nella posizione di sicurezza spegnendo tutti i dispositivi.

```
READ STAGE NO 10
SWITCH ON LAMP 6 IF DIG UNIT2CH2 ON
SWITCH OFF UNIT 2 CHANNEL 2 IF SWITCH PRESSED=7
SWITCH ON UNIT 2 CHANNEL 2 IF SWITCH PRESSED=6
SWITCH OFF ALL CHANNELS
SWITCH OFF ALL LAMPS
SWITCH OFF ALL PENNINGES
OUTPUT TO UNIT 1 NUMBER 11
SWITCH ON LAMP 2
JUMP TO STAGE NUMBER 11 IF HD 2< 6.0-2 MB
JUMP TO STAGE NUMBER 16 IF SWITCH PRESSED=8
END OF STAGE
```

## Stage 11 – Pompaggio sullo scarico della diffusiva

In questo stage viene chiusa la valvola roughing ed aperta la valvola baking affinché la rotativa pompi sullo scarico della diffusiva.

Anche qui il tasto *Process* apre la valvola per immettere il gas, il tasto *Complete* la chiude ed il tasto *Error* porta il sistema in sicurezza.

Una volta raggiunta la pressione ottimale per il funzionamento della diffusiva (minore di  $4 \cdot 10^{-2}$  mbar) il sistema passa allo stage 12.

```
READ STAGE NO 11
SWITCH OFF ALL LAMPS
SWITCH ON LAMP 2
SWITCH ON UNIT 2 CHANNEL 2 IF SWITCH PRESSED=6
```

SWITCH OFF UNIT 2 CHANNEL 2 IF SWITCH PRESSED=7  
 SWITCH ON LAMP 6 IF DIG UNIT2CH2 ON  
 SWITCH OFF LAMP 6 IF DIG UNIT2CH2 OFF  
 OUTPUT TO UNIT 1 NUMBER 7  
 SWITCH ON LAMP 3 IF DIG UNIT1CH2 ON  
 SWITCH OFF LAMP 3 IF DIG UNIT1CH2 OFF  
 JUMP TO STAGE NUMBER 12 IF HD 1< 4.0-2 MB  
 JUMP TO STAGE NUMBER 16 IF SWITCH PRESSED=8  
 END OF STAGE

## Stage 12 – Apertura HVV e pompaggio con diffusiva

Essendo raggiunte la pressioni ottimali per la diffusiva (sia in camera che sullo scarico della stessa) viene ora aperta la valvola d'alto vuoto (HVV) per consentire alla diffusiva di pompare in camera.

In questo stage è possibile pompare in camera attraverso la valvola di by-pass chiudendo allo stesso tempo la valvola d'alto vuoto mediante il tasto *Seal*. Viceversa per riaprire l' HVV e chiudere la by-pass si preme il tasto *Cycle*.

Il tasto *Process* apre la valvola per immettere il gas, il tasto *Complete* la chiude ed il tasto *Error* porta il sistema in sicurezza.

Quando la pressione è inferiore a  $5 \cdot 10^{-3}$  mbar il sistema passa allo stage 14.

READ STAGE NO 12  
 OUTPUT TO UNIT 1 NUMBER 23  
 SWITCH OFF ALL LAMPS  
 SWITCH ON LAMP 2  
 SWITCH ON LAMP 3  
 SWITCH ON UNIT 1 CHANNEL 5 IF SWITCH PRESSED=3  
 SWITCH OFF UNIT 1 CHANNEL 5 IF SWITCH PRESSED=5  
 SWITCH ON UNIT 2 CHANNEL 1 IF SWITCH PRESSED=5  
 SWITCH OFF UNIT 2 CHANNEL 1 IF SWITCH PRESSED=3  
 SWITCH OFF LAMP 7 IF DIG UNIT1CH5 OFF  
 SWITCH ON LAMP 6 IF DIG UNIT2CH2 ON  
 SWITCH ON LAMP 7 IF DIG UNIT1CH5 ON  
 SWITCH OFF LAMP 6 IF DIG UNIT2CH2 OFF  
 SWITCH ON UNIT 2 CHANNEL 2 IF SWITCH PRESSED=6  
 SWITCH OFF UNIT 2 CHANNEL 2 IF SWITCH PRESSED=7  
 SWITCH ON PENNING GAUGE 3 IF HD 2< 6.0-3 MB  
 SWITCH OFF PENNING GAUGE 3 IF HD 2> 6.0-3 MB  
 JUMP TO STAGE NUMBER 14 IF HD 2< 5.0-3 MB  
 JUMP TO STAGE NUMBER 10 IF HD 2> 8.0-2 MB  
 JUMP TO STAGE NUMBER 16 IF SWITCH PRESSED=8  
 END OF STAGE

## Stage 14 – Vuoto limite

In questo stage il sistema raggiunge massimo vuoto che è in grado di ottenere e qualora si volesse far baking si può riscaldare la camera accendendo la serpentina di riscaldamento (posta nella parte superiore della camera) premendo il tasto Pump on<sup>6</sup> (e spegnerla con il tasto Pump off)

Analogamente allo stage 12 è possibile pompare in camera attraverso la valvola di by-pass premendo il tasto *Seal* e ritornare a pompare attraverso l' HVV mediante il tasto *Cycle*.

Il tasto *Process* apre la valvola per immettere il gas, il tasto *Complete* la chiude ed il tasto *Error* porta il sistema in sicurezza.

```
READ STAGE NO 14
SWITCH ON UNIT 2 CHANNEL 5 IF SWITCH PRESSED=2
SWITCH OFF UNIT 2 CHANNEL 5 IF SWITCH PRESSED=1
SWITCH OFF ALL LAMPS
SWITCH ON LAMP 3
SWITCH ON LAMP 2
SWITCH ON UNIT 2 CHANNEL 2 IF SWITCH PRESSED=6
SWITCH OFF UNIT 2 CHANNEL 2 IF SWITCH PRESSED=7
SWITCH ON LAMP 6 IF DIG UNIT2CH2 ON
SWITCH OFF UNIT 1 CHANNEL 5 IF SWITCH PRESSED=5
SWITCH ON UNIT 2 CHANNEL 1 IF DIG UNIT1CH5 OFF
SWITCH ON UNIT 1 CHANNEL 5 IF SWITCH PRESSED=3
SWITCH OFF LAMP 7 IF SWITCH PRESSED=5
SWITCH OFF UNIT 2 CHANNEL 1 IF SWITCH PRESSED=3
SWITCH OFF LAMP 6 IF DIG UNIT2CH2 OFF
JUMP TO STAGE NUMBER 16 IF SWITCH PRESSED=8
JUMP TO STAGE NUMBER 10 IF HD 2> 8.0-2 MB
END OF STAGE
```

## Stage 16 – Posizione di sicurezza (valvole chiuse e dispositivi spenti)

Come già accennato in questo stage il sistema si trova in una situazione di sicurezza: ogni dispositivo presente sul sistema è disattivato ed ogni valvola è chiusa.

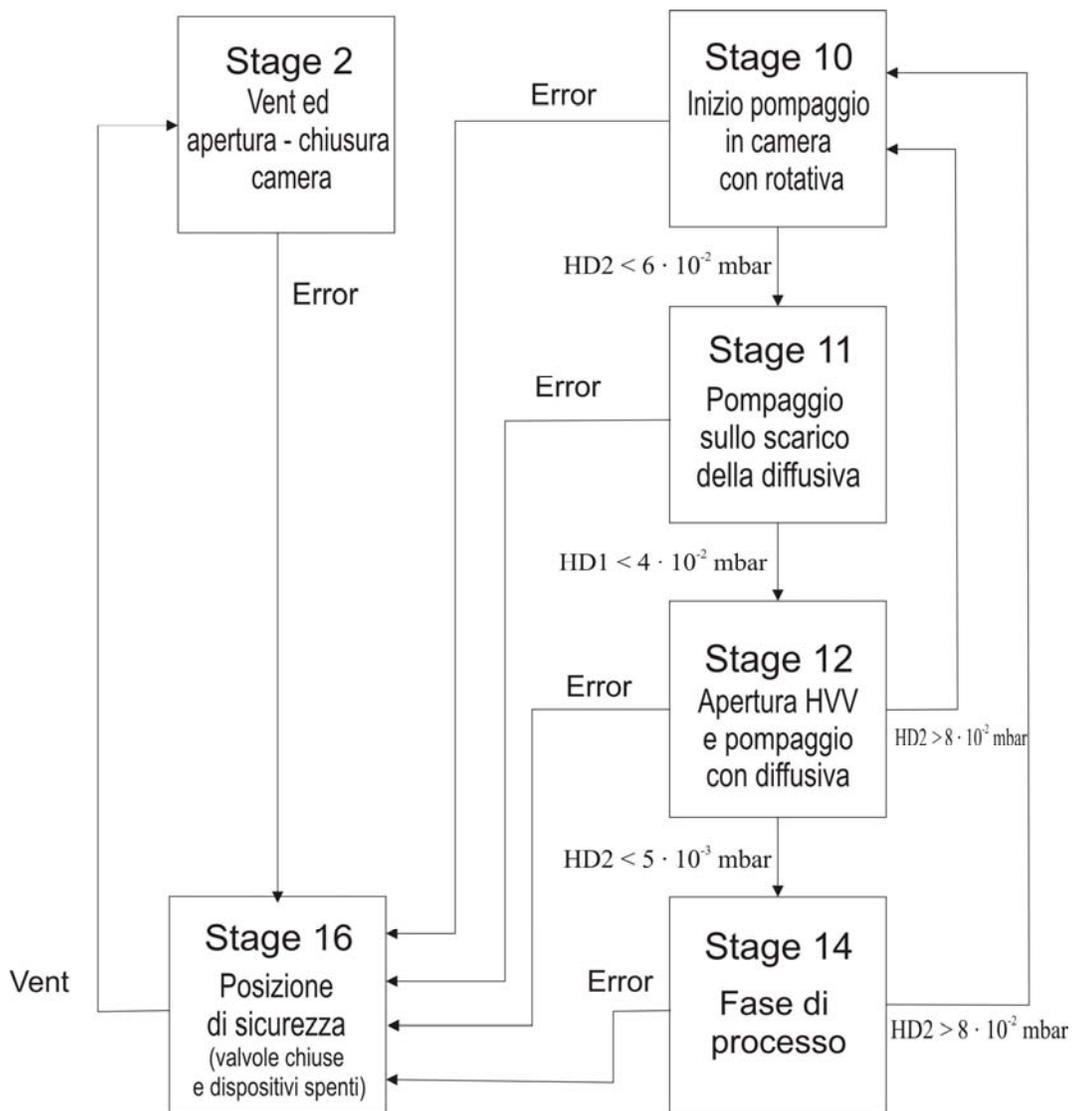
Da questo stage si può passare allo stage 2 mediante il tasto *Vent*. Inoltre qualora non si volesse far raffreddare la pompa diffusiva la si può accendere (sempre mantenendo le valvole chiuse) premendo il tasto *Pump on* e spegnerla con il tasto *Pump off*.

---

<sup>6</sup> Dal momento che i tasti di cui si dispone sono in numero limitato, a seconda dello stage in cui ci si trova, allo stesso tasto può corrispondere una funzione differente.

READ STAGE NO 16  
JUMP TO STAGE NUMBER 2 IF SWITCH PRESSED=4  
SWITCH OFF ALL CHANNELS  
SWITCH OFF ALL LAMPS  
SWITCH OFF ALL PENNINGS  
SWITCH ON PENNING GAUGE 3 IF HD 2< 6.0-3 MB  
SWITCH OFF PENNING GAUGE 3 IF HD 2> 6.0-3 MB  
OUTPUT TO UNIT 1 NUMBER 0  
OUTPUT TO UNIT 2 NUMBER 0  
SWITCH ON LAMP 1  
JUMP TO STAGE NUMBER 12 IF SWITCH PRESSED=3  
JUMP TO STAGE NUMBER 14 IF SWITCH PRESSED=7  
SWITCH ON UNIT 1 CHANNEL 2 IF SWITCH PRESSED=2  
SWITCH OFF UNIT 1 CHANNEL 2 IF SWITCH PRESSED=1  
SWITCH OFF LAMP 3 IF DIG UNIT1CH2 OFF  
SWITCH ON LAMP 3 IF DIG UNIT1CH2 ON  
END OF STAGE

Nella figura 21 è riportato uno schema a blocchi che riassume il programma appena descritto.



**Figura 21. Schema a blocchi del programma implementato.**

## Download ed Upload del programma

Come accennato il controllore a microprocessore è collegato tramite porta seriale al computer del laboratorio. Ciò permette di:

- Comandare il sistema direttamente dal PC
- Programmare il sistema dal PC
- Memorizzare sul PC il programma implementato sul controllore (*Upload*)
- Caricare sul controllore un programma già presente sul PC (*Download*)

Per effettuare tali operazioni, dopo aver eventualmente configurato il controllore per il dialogo seriale come illustrato sul manuale, bisogna aprire l'applicazione *Edwards* presente sul PC del laboratorio. Quindi premere il tasto *Esc* sulla tastiera del PC e seguire il menù a seconda dell'operazione che si vuole effettuare.

Per memorizzare sul PC un programma esistente, dopo aver selezionato il comando *Upload* bisogna digitare il numero "5". Quindi dalla barra menù "*Ricevi*" per salvare il file.

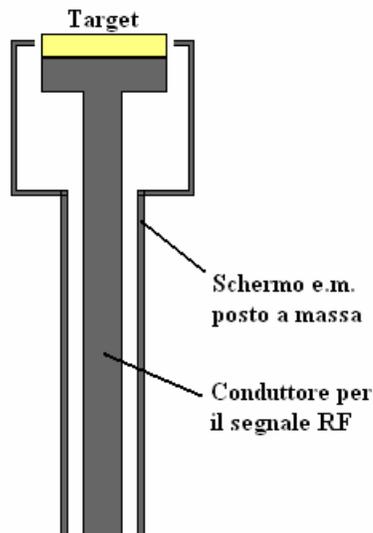
Per caricare invece sul controllore un programma esistente sul PC, va selezionato il comando *Download*; sono richieste due password entrambi uguali a "00". Infine nuovamente il numero "5" e "*Trasmetti*" dalla barra menù per immettere un programma presente sul PC.

## Allestimento della strumentazione per lo sputtering RF

Come descritto nel capitolo 2, per effettuare lo sputtering RF occorre un alimentatore RF ed una matching network; l'alimentatore RF è un Advanced Energy modello RFX 1250 con potenza massima di 1250 watt; ad entrambi i componenti sono stati installati i condotti di raffreddamento ad acqua.

Per evitare che il segnale venga disperso verso l'ambiente esterno con conseguente inquinamento elettromagnetico nonché con enorme perdita di potenza, le connessioni devono essere realizzate utilizzando cavi coassiali.

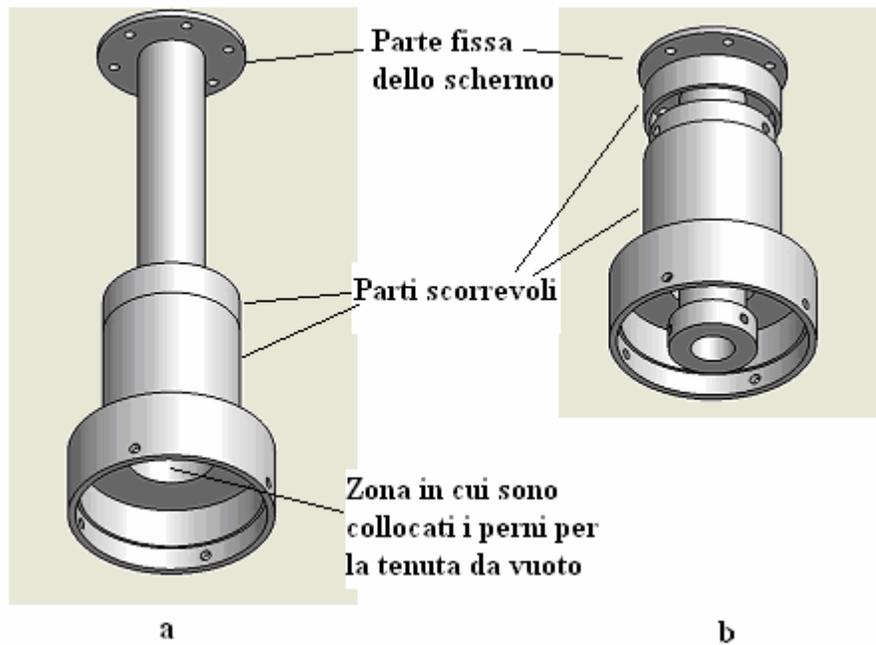
Anche il magnetron deve avere una configurazione di tipo "coassiale" con il segnale che si propaga attraverso un conduttore schermato verso l'esterno da un conduttore cilindrico e coassiale allo stesso (vedi figura 22).



**Figura 22. Schema in sezione di un magnetron RF**

Lo schermo precedentemente realizzato con sottili lastre in rame, si è rivelato poco efficiente a tal scopo in quanto la misura di alcuni vacuometri presenti in laboratorio risultava alterata.

Si è così proceduto con la progettazione di un nuovo schermo elettromagnetico utilizzando il software per il disegno meccanico Autodesk Inventor. In figura 23 è riportato il progetto realizzato. Dal momento che i perni che garantiscono la tenuta da vuoto per il magnetron sono collocati alla base dello stesso, per potervi accedere lo schermo è composto da tre parti differenti: una prima parte superiore resta fissata al magnetron mentre le due parti inferiori possono scorrere verso l'alto (figura 23 b) per consentire appunto l'accesso ai perni. L'assemblaggio garantisce l'assenza di aperture nel verso ortogonale alla direzione di propagazione del segnale RF: ciò assicura una completa schermatura del segnale.



**Figura 23. Progetto dello schermo elettromagnetico per il magnetron**

Montato lo schermo sul magnetron si è rivelato efficace allo scopo dato che nessuna strumentazione presente in laboratorio risentiva del segnale RF del processo di sputtering.

## Capitolo 4

### Realizzazione dei depositi in Ce-Sm e Ce-Gd

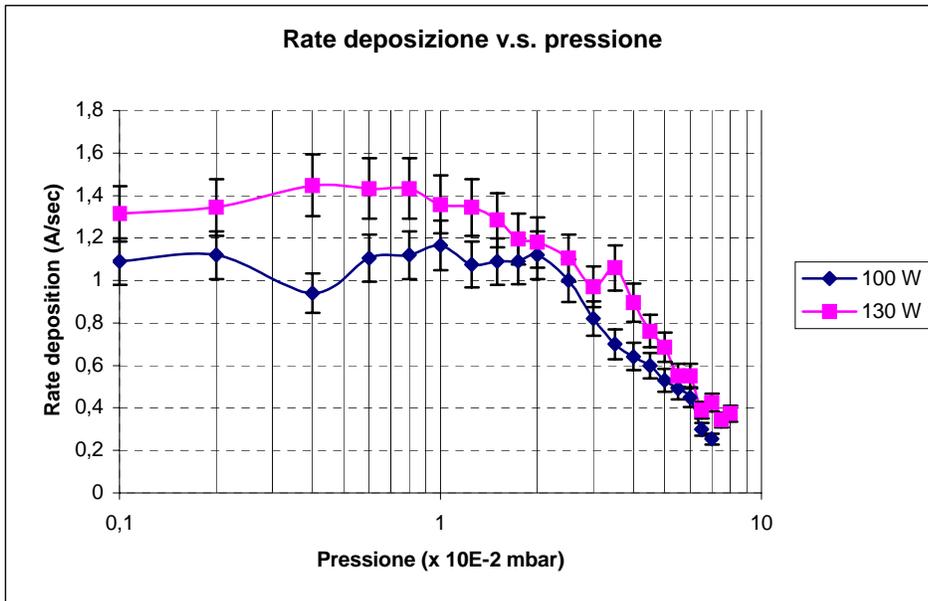
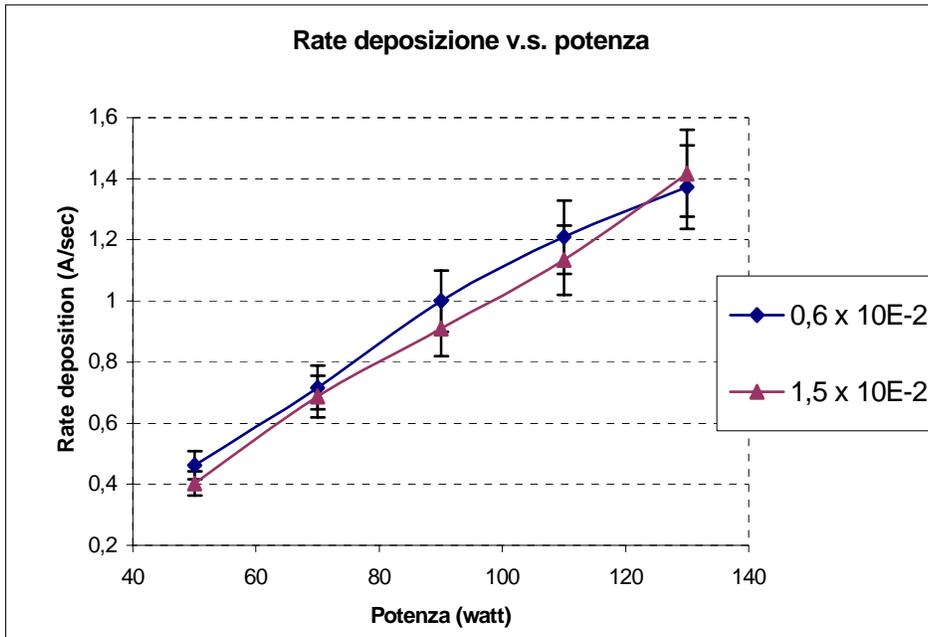
#### Ottimizzazione dei parametri di sputtering su substrati

Come accennato nei precedenti capitoli, scopo del presente lavoro di tesi è stato quello di realizzare dei film in Ce-Sm e Ce-Gd su anodi di ossido di zirconio stabilizzato con ossido di ittrio (YSZ) che fungano da elettrolita per la cella a combustibile.

Prima di depositare sugli anodi, è stato fatto uno studio preliminare per ottimizzare uniformità ed aderenza dei film, nonché si è ricavata una curva di calibrazione della velocità di sputtering variando:

- pressione del gas di processo (Ar)
- potenza del segnale RF di alimentazione del magnetron
- geometria del portacampioni e distanza del campione dal substrato

Utilizzando un *Thickness Monitor* collocato a 50 mm dal target, si sono ricavate innanzitutto due curve di calibrazione del magnetron (figura 24) per la velocità di deposizione, variando la potenza dell'alimentatore RF e la pressione del gas di processo (Ar).

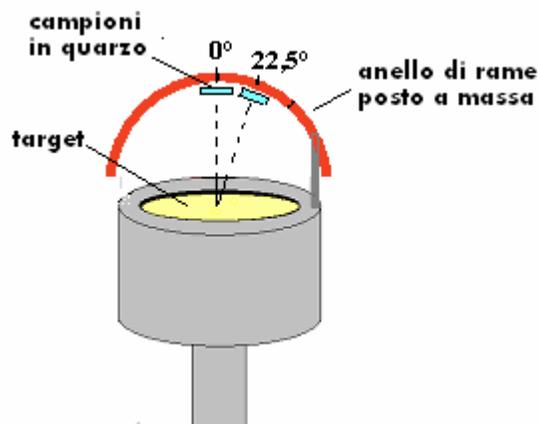


**Figura 24. Curve di calibrazione del magnetron per la velocità di deposizione**

Quindi si è passati a realizzare le prime deposizioni utilizzando come substrati dei vetrini in quarzo e del vetro di silice (vetrini da microscopio).

Innanzitutto è stata valutata la qualità dei film realizzati *on-axis*, vale a dire lungo la normale passante per il centro del target, e di quelli situati ad un angolo di  $22,5^\circ$  rispetto a questa normale.

A tal scopo è stato utilizzato un portacampioni costituito da un anello in rame (posto a massa<sup>7</sup>) situato ortogonalmente al target come illustrato in figura 25.



**Figura 255.** Schema del portacampioni per valutare il deposito a diversi angoli rispetto alla normale al target.

Si è osservato che il film *on-axis* risultava disomogeneo, poco aderente e nella parte centrale del campione quasi assente, mentre il deposito a  $22,5^\circ$  presentava una buona aderenza, ma una scarsa uniformità in spessore.

Si è pensato che la ragione della disomogeneità del deposito realizzato *on-axis* fosse da attribuire ad una densità di plasma ancora elevata proprio in prossimità della superficie del campione, tale da impedire la formazione di un film per un effetto parassita di plasma etching. Infatti dal momento che il magnetron utilizzato è di tipo sbilanciato, il plasma, se pur più denso in prossimità del target, si estende verso l'alto nella regione centrale del magnetron (vedi figura 26) sino ad arrivare sul campione compromettendo la formazione del film. Per tale motivo il deposito del campione fuori asse, non essendo raggiunto dal plasma, risulta invece

---

<sup>7</sup> Il collegamento a massa impedisce il formarsi del potenziale di floating secondo quanto descritto nel capitolo 2.

omogeneo. Per quanto riguarda la disuniformità del film su quest'ultimo campione, potrebbe essere spiegata con semplici considerazioni di tipo geometrico; la velocità di deposizione decresce rapidamente allontanandosi dall'asse del magnetron e di conseguenza le parti del piano del campione più vicine all'asse avranno spessori maggiori rispetto alle parti più lontane.

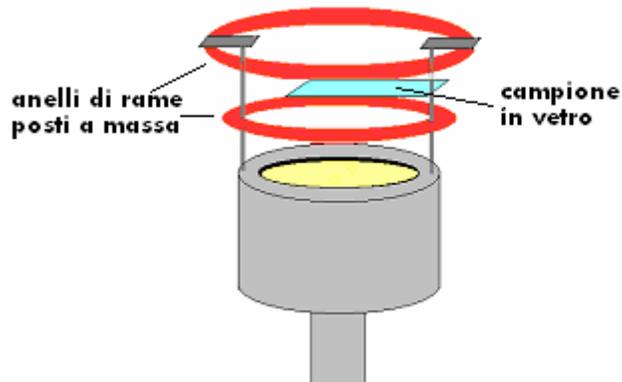


**Figura . Foto del plasma generato dal magnetron utilizzato**

Per abbassare la densità di plasma in prossimità del campione si è pensato di utilizzare degli anelli conduttori collegati a massa e situati al di sopra del target (vedi figura 27). In questo modo aumentando il gradiente del campo elettrico tra il target e le regioni dello spazio comprese tra tali anelli conduttori, gli elettroni subiranno un drift verso l'esterno dell'asse del magnetron con conseguente “apertura” della colonna centrale del plasma la quale, estendendosi su un volume maggiore<sup>8</sup>, avrà una densità notevolmente ridotta.

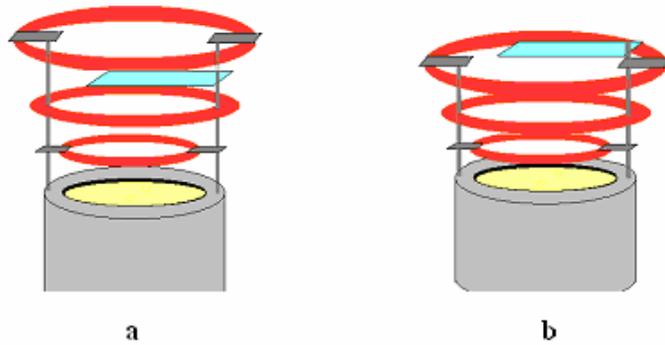
---

<sup>8</sup> Dal momento che gli elettroni hanno una mobilità di gran lunga superiore a quella ionica, la chiave per avere un controllo sul confinamento del plasma è di controllare il movimento degli elettroni.



**Figura 27. Schema del portacampioni con anelli in rame collegati a massa per "catturare" gli elettroni del plasma.**

Quindi avviato il processo di sputtering con tale portacampioni si è osservato un plasma meno confinato nella regione centrale ed il deposito è risultato omogeneo. Successivamente per ottimizzare velocità di deposizione e qualità del deposito sono state effettuate varie deposizioni variando la pressione del gas di processo, la potenza dell'alimentatore RF e la distanza del campione dal target. Nelle tabelle di pagine 50-54 sono riassunte le varie deposizioni realizzate.



**Figura 26. Schemi delle successive configurazioni del portacampioni**

## Deposizione su frammenti di anodi in YSZ

Raggiunte le condizioni ottimali per i film realizzati sui campioni in vetro, prima di depositare su anodi interi ( $50 \times 50 \text{ mm}^2$ ) di YSZ costituenti la cella a combustibile, si sono realizzate deposizioni su frammenti di anodi (sfridi).

In questo caso si è osservato che nella parte centrale del substrato il deposito era assente ed al suo posto vi era una polvere bianca. Questo risultato è stato attribuito ad una densità di plasma ancora troppo alta perché il film potesse cristallizzare sull'anodo in YSZ.

Per abbassare ulteriormente la densità di plasma in prossimità del substrato è stata adottata una tecnica differente dalla precedente: anziché modificare il gradiente del campo elettrico, si è cercato di confinare in modo opportuno il plasma con un magnete ausiliare posto dalla parte opposta al target. Per spiegare questa scelta vediamo un attimo più nel dettaglio la differenza tra un magnetron bilanciato ed uno sbilanciato.

In un magnetron bilanciato (vedi figura 30a) l'intensità del campo magnetico generato dal magnete centrale (cilindrico) e da quello anulare sono tali che le linee di campo magnetico "nascono" e "muoiono" tutte sul target. In un magnetron sbilanciato di II tipo (vedi figura 30b) invece l'intensità del magnete centrale è minore e tale che le linee più vicine all'asse del magnete centrale non si chiudono sul target ma si estendono verso l'alto consentendo così agli elettroni e quindi al plasma di raggiungere tali zone.

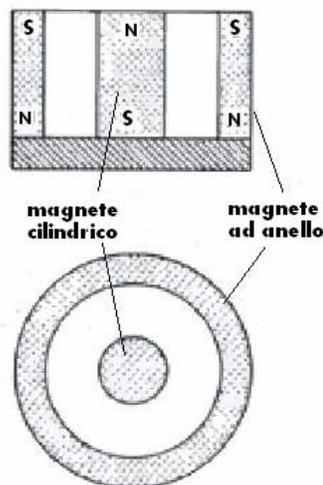
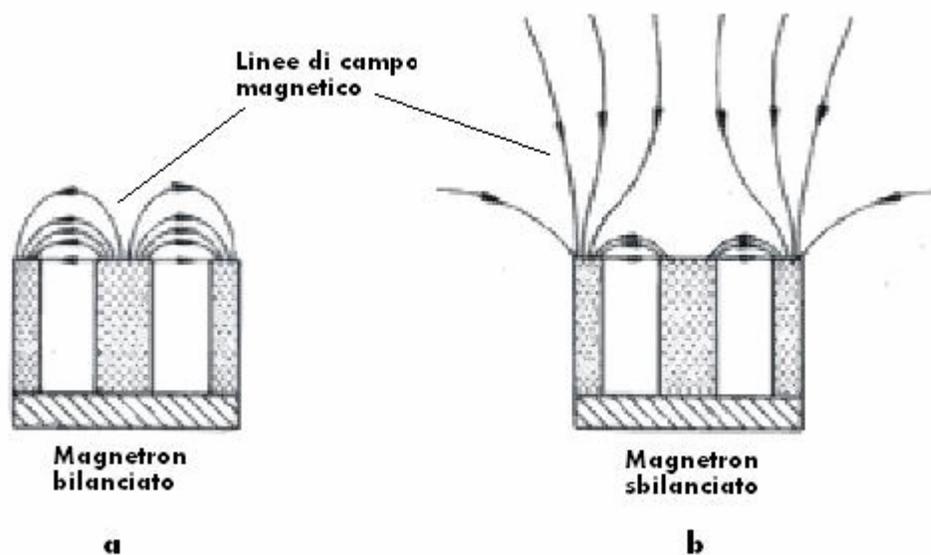


Figura 27. Sezione trasversale e longitudinale dei magneti in un magnetron cilindrico



**Figura 28. Andamento delle linee di campo magnetico in un magnetron bilanciato (a) ed in un magnetron sbilanciato di II tipo (b)**

L'idea è stata allora quella di utilizzare un magnete ausiliare, posto lungo l'asse del magnete cilindrico e con polarità concorde a quest'ultimo (figura 31) in modo che le linee di campo generate dal magnete ad anello vengano schiacciate verso il basso e verso l'esterno dell'asse, dal campo magnetico generato dal magnete ausiliare: in questo modo il risultato sarebbe quello di abbassare ulteriormente la densità di plasma in prossimità della parte centrale del substrato dal momento che il plasma resterebbe meno confinato in tale zona.

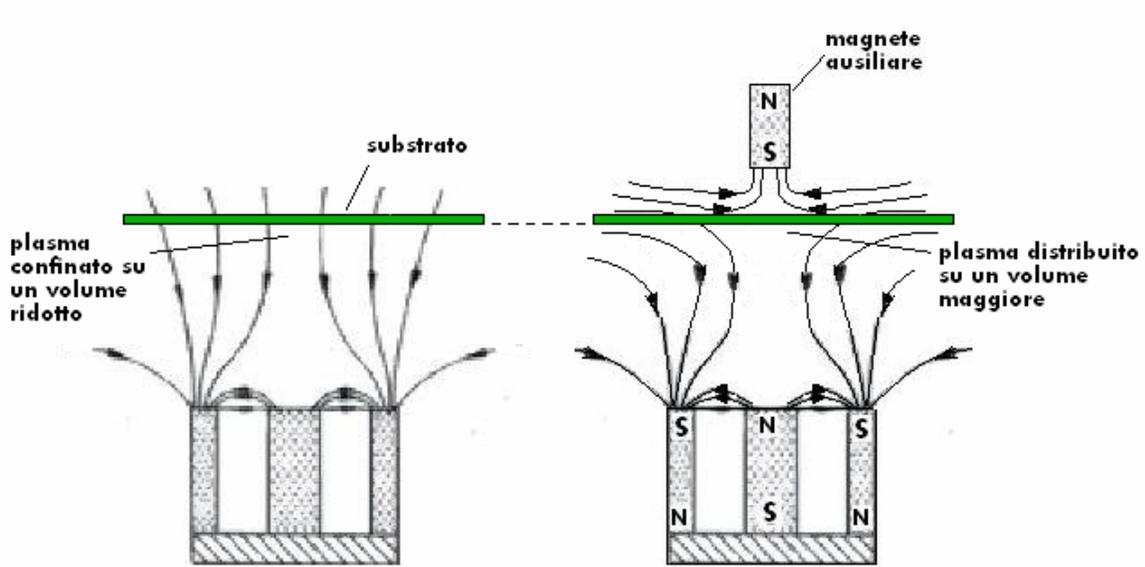


Figura 29. Andamento delle linee di campo magnetico adoperando un magnete ausiliare

Dopo aver realizzato il nuovo portacampioni così congeniato (figura 32) sono stati realizzati nuovi depositi con risultati positivi: la polvere bianca era assente ed il deposito si è rivelato omogeneo su tutta la superficie del campione.

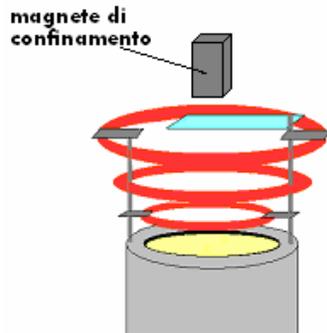


Figura 30. Portacampioni con magnete ausiliare di confinamento

## **Deposizioni sugli anodi costituenti la cella elettrolitica**

A questo punto si è passati a depositare l'elettrolita in Ce-Gd direttamente sull'intero anodo  $50 \times 50 \text{ mm}^2$  costituente la cella a combustibile. I parametri di lavoro adottati sono:

- Argon come gas di processo ad una pressione di  $[5 \cdot 10^{-2}]$  mbar
- Potenza dell'alimentatore RF pari a [100] Watt
- Distanza campione-target di [40] mm

## Target Ce-Sm

Substrato	Pressione	Potenza RF	Tempo di processo	Gas di proc.	Portacampioni	Distanza camp-target	Spessore del deposito	Caratteristiche del deposito
Quarzo (9x9)	$1.8 \cdot 10^{-2}$ mbar	100 W	3 h	Ar	Arco di circonferenza per valutare il deposito a diversi angoli rispetto alla normale alla superficie del target (figura 26)	50 mm	on-axis n.m.	On-axis deposito quasi assente
Quarzo (9x9)	$2 \cdot 10^{-2}$ mbar	100 W	4:30 h	Ar	Come sopra	50 mm	22 ° 1,5 μm	deposito aderente ma poco uniforme (in th)
Quarzo (9x9)	$2 \cdot 10^{-2}$ mbar	100 W	4:30 h	Ar	Come sopra	50 mm	On-axis ~ 1,5 μm	On-axis deposito disomogeneo
Elettrodo YSZ	$2 \cdot 10^{-2}$ mbar	100 W	5:30 h	Ar	2 anelli di terra con asse ortogonale al target: uno tra il campione ed il target l'altro al di sopra del campione	50 mm	22° 3 μm	deposito aderente ma poco uniforme (in th)
Vetro (40 × 40 mm <sup>2</sup> )	$4 \cdot 10^{-2}$ mbar	75 W	3:30 h	Ar	Come sopra	43 mm	n.m.	Deposito omogeneo
Vetro (40 × 40 mm <sup>2</sup> )	$4 \cdot 10^{-2}$ mbar	75 W	3:30 h	Ar	Come sopra	43 mm	2 μm	Deposito omogeneo ma presenza di un anello circolare privo di deposito (32 mm di raggio interno e 1,5 mm di larghezza)
Vetro (25 × 75 mm <sup>2</sup> )	$4 \cdot 10^{-2}$ mbar	75 W	4 h	Ar	3 anelli di terra: aggiunto un secondo anello tra campione e target (figura 27 a)	43 mm	1,5 μm	Eliminato l'anello privo di deposito

<b>Substrato</b>	<b>Pressione</b>	<b>Potenza RF</b>	<b>Tempo di processo</b>	<b>Gas di proc.</b>	<b>Portacampioni</b>	<b>Distanza camp-target</b>	<b>Spessore del deposito</b>	<b>Caratteristiche del deposito</b>
Vetro (25 × 75 mm <sup>2</sup> )	4 · 10 <sup>-2</sup> mbar	75 W	3 h	Ar	3 anelli: tutti compresi tra il campione ed il target (figura 27 b)	43 mm	1,1 μm	Uniformità del 80 ÷ 85 %
Vetro (25 × 75 mm <sup>2</sup> )	2 · 10 <sup>-2</sup> mbar	100 W	4 h	Ar	Come sopra	62 mm	0,7 μm	Uniformità ≥ 95 %
Vetro (25 × 75 mm <sup>2</sup> )	10 <sup>-2</sup> mbar	130 W	1:50 h	Ar	Come sopra	62 mm	0,5 μm	Deposito molto aderente
Vetro (25 × 75 mm <sup>2</sup> )	3 · 10 <sup>-2</sup> mbar	130 W	1:35 h	Ar	Come sopra	62 mm	0,6 μm	Deposito poco aderente
Vetro (25 × 75 mm <sup>2</sup> )	5 · 10 <sup>-2</sup> mbar	130 W	4:30 h	Ar	Come sopra	62 mm	n.m.	Deposito quasi assente nella parte centrale (abbassando la potenza si osserva una regione vicina al campione dove il plasma è assente ⇒ substrato carico negativamente)

## Target Ce-Gd

<b>Substrato</b>	<b>Pressione</b>	<b>Potenza RF</b>	<b>Tempo di processo</b>	<b>Gas di proc.</b>	<b>Portacampioni</b>	<b>Distanza camp-target</b>	<b>Spessore del deposito</b>	<b>Caratteristiche del deposito</b>
Vetro (25 × 75 mm <sup>2</sup> )	1,5 · 10 <sup>-2</sup> mbar	130 W	1 h	Ar	Stesso portacampioni ma allontanato dal target di 5 mm	60 mm	0,4 μm	Uniformità del 90 ÷ 95 %
Vetro (25 × 75 mm <sup>2</sup> )	1,5 · 10 <sup>-2</sup> mbar	130 W	1 h	Ar	Come sopra	55	0,5 μm	-
Vetro (25 × 75 mm <sup>2</sup> )	1,2 · 10 <sup>-2</sup> mbar	160 W	1:10 h	Ar	Come sopra	55 mm	0,2 μm nella parte centrale (~ 40 mm <sup>2</sup> )  0,5 μm nella parte complementare	Deposito scarsamente uniforme
Vetro (25 × 75 mm <sup>2</sup> )	1,5 · 10 <sup>-2</sup> mbar	130 W	30 min	Ar	Come sopra	55 mm	0,23 μm	Deposito uniforme ed aderente

<b>Substrato</b>	<b>Pressione</b>	<b>Potenza RF</b>	<b>Tempo di processo</b>	<b>Gas di proc.</b>	<b>Portacampioni</b>	<b>Distanza camp-target</b>	<b>Spessore del deposito</b>	<b>Caratteristiche del deposito</b>
Quarzo (9 × 9 mm <sup>2</sup> )	1,2 · 10 <sup>-2</sup> mbar	130 W	4 h	Ar	Come sopra	60 mm	1,4 μm	Buona aderenza
Quarzo (9 × 9 mm <sup>2</sup> )	1,2 · 10 <sup>-2</sup> mbar	130 W	4 h	Ar	Come sopra	50 mm	2,8 μm	Ottima aderenza
Anodo YZS	1,2 · 10 <sup>-2</sup> mbar	130 W	3 h	Ar	Come sopra	50 mm	~ 1,7 μm	Nella parte centrale si osserva un cerchio composto da una polvere bianca in cui il film è assente
Anodo YZS	1,2 · 10 <sup>-2</sup> mbar	130 W	3 h	Ar	Magnete ausiliare di confinamento (figura 28)	50 mm	> 1,5 μm	Eliminato il cerchio privo di deposito!
Anodo YZS (con strisce di riferimento)	10 <sup>-2</sup> mbar	130 W	3 h	Ar	Magnete ausiliare di confinamento	50 mm	1,5 ÷ 2 μm	Buona uniformità
Anodo YSZ con film (ossido di lantanio-stronzio)	10 <sup>-2</sup> mbar	130 W	4 h	Ar	Magnete ausiliare di confinamento	50 mm		Nella parte centrale si osserva una macchia lucida (il deposito è presente)
Anodo YSZ con film	6 · 10 <sup>-3</sup> mbar	100 W	4 h	Ar	Magnete ausiliare di confinamento	50 mm		Macchia analoga alla precedente ma leggermente meno definita
Anodo YSZ con film	2,5 · 10 <sup>-2</sup> mbar	85 W	4 h	Ar	Magnete ausiliare di confinamento	50 mm	2,1 μm	Nessuna macchia sul deposito che risulta uniforme!

---

Anodo YSZ intero (50 × 50 mm <sup>2</sup> )	2,5 · 10 <sup>-2</sup> mbar	85 W	7 h	Ar	Magnete ausiliare di confinamento	50 mm	Sembra ~ 3 μm	Leggera macchia centrale (il deposito è presente)
---	-----------------------------	------	-----	----	--------------------------------------	-------	------------------	---