



Università degli Studi di Padova

Facoltà di scienze MM.FF.NN.
Corso di Laurea in Scienza dei Materiali
Dipartimento di Scienze Chimiche
Laboratori Nazionali di Legnaro

Tesi di Laurea

PREPARAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DI FILM DI CARBONIO DLC

Relatore: Ch.mo *Prof. Danilo Pedron*

Correlatore: *Prof. Vincenzo Palmieri*

Laureando: Niccolò Patron

ANNO ACCADEMICO
2003-2004

INDICE

Capitolo 1 Diamond-Like Carbon films (DLC)

1.1 Natura dei Diamond Like Carbon film	1
1.2 Metodi di deposizione	8
1.2.1 Sputtering	9
1.2.2 Deposizione da raggio ionico (Ion beam, IB)	11
1.2.3 Deposizione chimica da plasma (Chemical Vapour Deposition, CVD)	12
1.3 Meccanismo di deposizione	13
1.4 Principali metodi di caratterizzazione	21
1.4.1 Tecnica di diffrazione X	22
1.4.2 Spettroscopia NMR	26
1.4.3 Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS)	27
1.4.4 Raman	29
Bibliografia	30

Capitolo 2 Deposizione di film sottili con tecnica ad arco catodico

2.1 La scarica ad arco catodico in vuoto	33
2.2 Arco catodico discreto	35
2.3 Arco catodico pulsato	39
2.4 Materiale emesso dal catodo	39
2.4.1 Emissione ionica	40
2.4.2 Emissione elettronica	42
2.4.3 Emissione di macroparticelle (MP)	43
2.5 Film DLC depositati tramite tecnica ad arco catodico in vuoto (CVA)	47
2.6 Apparato di deposizione utilizzato	47

2.7 Test di produzione di film di Nb	52
2.8 Filtro per macroparticelle	54
2.9 Progettazione e costruzione di un filtro per deposizioni con arco catodico filtrato (FCVA)	56
Bibliografia	61

Capitolo 3 Spettroscopia di diffusione Raman e suo uso per la caratterizzazione di materiali a base di carbonio.

3.1 Descrizione generale della spettroscopia di diffusione Raman	63
3.1.1 Teoria classica	63
3.1.2 Teoria quantistica della diffusione Raman	67
3.2 Grafite	70
3.2.1 Il picco G (<i>Graphite</i>)	73
3.2.2 Il picco D (<i>Defect</i>)	77
3.2.3 Il picco D' e D''	80
3.2.4 Lo spettro del secondo ordine	81
3.3 Diamante fcc	82
3.4 Diamante esagonale	85
3.5 DLC analizzati con tecnica Raman nel visibile (vis-Raman)	88
3.6 DLC analizzati con tecnica Raman nell'ultravioletto (uv-aman)	94
3.7 Apparato strumentale utilizzato	96
Bibliografia	98

Capitolo 4 Produzione e caratterizzazione di film di carbonio (DLC), risultati ottenuti

4.1 Produzione	99
-----------------------	----

4.2 Evidenze della presenza di macroparticelle sui film DLC prodotti	104
4.2.1 Immagini ottiche dei film DLC	105
4.2.2 Analisi SEM dei film DLC	107
4.2.3 Analisi AFM dei film DLC	110
4.2.4 Analisi Raman delle macroparticelle	113
4.3 Caratterizzazione Raman dei film di carbonio	115
4.3.1 Analisi Raman dei film DLC depositati per CVA	119
4.3.2 Analisi Raman del film DLC depositato per FCVA	125
4.4 Misure di durezza per nano-indentazione	127
Bibliografia	128
Conclusioni	129
Appendice A	131
Appendice B	137

Capitolo 1

Diamond-Like Carbon films (DLC)

1.1 Natura dei Diamond Like Carbon film

La possibilità di utilizzare un materiale simile al diamante per ricoprire con uno strato sottile le superfici più diverse, sfruttandone in questo modo le eccezionali proprietà di durezza e di inattività chimica è realtà da circa un ventennio. Solo più recentemente l'affinarsi dei metodi di analisi ha permesso di comprendere meglio il collegamento tra le molte tecniche di deposizione utilizzabili e le proprietà dei corrispondenti film prodotti. Questo tipo di ricoprimenti di carbonio prendono il nome di *Diamond-Like Carbon* (DLC) e comprendono materiali che differiscono tra loro per la frazione di atomi di carbonio ibridizzati sp^3 e per il contenuto di idrogeno. L'elevata durezza, il basso coefficiente d'attrito nei confronti dell'acciaio, di alcuni materiali ceramici e soprattutto dello stesso materiale Diamond-Like [1-4] e anche il fatto che questi strati sono chimicamente inerti ne fanno un materiale spesso utilizzato come film protettivo. Industrie come l'IBM, la Conner Peripherals e la Seagate [1,5] già alla metà degli anni '80 avevano in mano la tecnologia per depositare ricoprimenti duri di carbonio sulla superficie dei dischi rigidi di loro produzione, dischi utilizzati nei calcolatori elettronici per il salvataggio dei dati. In ambito ingegneristico la peculiare proprietà di autolubrificazione [1,6] dei film DLC permette di produrre dispositivi meccanici di dimensioni micrometriche (micro electro-mechanical device, MEMD) [7], di alta precisione e che non necessitano di alcuna manutenzione. In Fig.1.1 si vede un elemento realizzato in materiale DLC utilizzato nella produzione di cronografi ad altissima precisione.

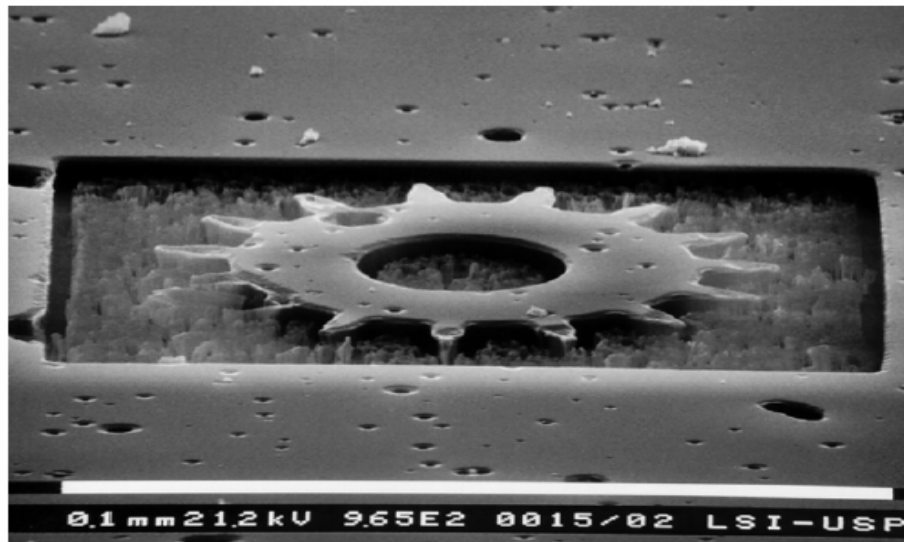


Fig. 1.1. Immagine SEM di una componente meccanica (prodotta per litografia) in DLC ottenuto per CVD di un meccanismo per orologi ad altissima precisione. Altezza 8 μm e diametro 80 μm [6].

I film DLC presentano anche un'elevata biocompatibilità nei confronti del sangue, dei fibroblasti (cellule che formano il tessuto connettivo) e degli osteoblasti (cellule che formano le ossa), per questo vengono recentemente utilizzati per ricoprire le teste dei femori artificiali e anche particolari valvole cardiache [8,9]. La proprietà di emissione elettronica a bassissimi campi elettrici di estrazione permette l'utilizzo di questi ricoprimenti per la costruzione di schermi detti ad emissione di campo (Field Emission Display, FED) [10-13]. In Fig. 1.2 è illustrato lo schema di un pixel in un FED.

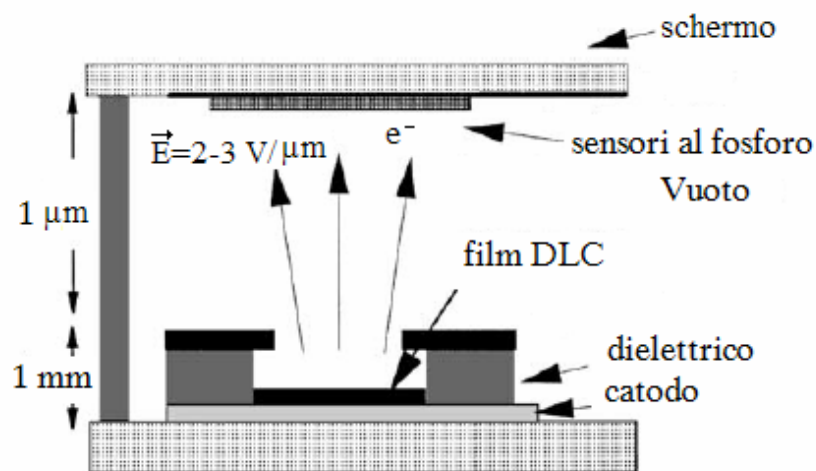


Fig. 1.2. Schermo ad emissione di campo con catodo in DLC [14].

Il carbonio ha una grande varietà di strutture, cristalline e amorfe, perché i suoi orbitali atomici del guscio di valenza ($2s$, $2p$) sono in grado di formare tre tipi di ibridizzazioni stabili: sp^3 , sp^2 , sp .

Le combinazioni lineari tra un orbitale s e tre orbitali p danno luogo a quattro orbitali ibridi sp^3 ognuno dei quali è formato da un lobo più grande che punta verso un angolo di un tetraedro regolare ed uno minore che punta nella direzione opposta. La configurazione sp^3 è quella del diamante in cui un elettrone di un atomo di carbonio a valenza quattro è assegnato a ciascuno degli orbitali ibridi diretti verso i vertici di un tetraedro regolare. Questi formano un forte legame σ con un atomo adiacente. In Fig. 1.3 è illustrata la cella fcc del diamante con gli atomi di carbonio ibridizzati sp^3 e quindi in configurazione tetraedrica.

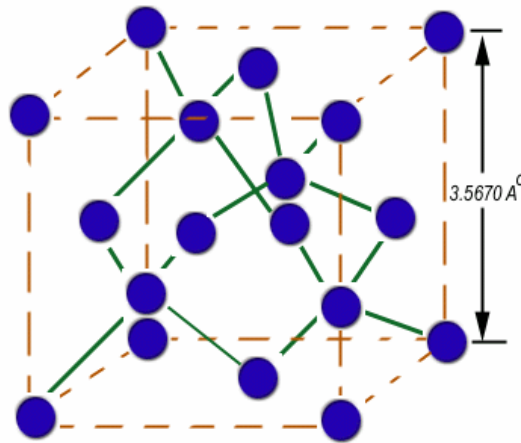


Fig. 1.3. Cella fcc del diamante

La sovrapposizione di un orbitale s con due orbitali p porta alla formazione di tre orbitali ibridi sp^2 giacenti su un piano e con il lobo maggiore diretto verso gli angoli di un triangolo equilatero. L'orbitale p_z che non partecipa all'ibridizzazione rimane su un asse passante per l'atomo di carbonio e normale al piano degli orbitali ibridi. La configurazione a tre legami planari sp^2 è quella tipica della grafite in cui tre dei quattro elettroni di valenza entrano nei rispettivi orbitali ibridi. I legami σ che vengono creati giacciono sul piano definito dai due orbitali p usati nell'ibridizzazione e formano tra loro angoli di 120° . Il quarto elettrone del carbonio si trova sull'orbitale p_z e partecipa alla formazione di un legame π con uno o più elettroni di orbitali p_z di uno o più atomi vicini. La struttura a piani della grafite è illustrata in Fig. 1.4.

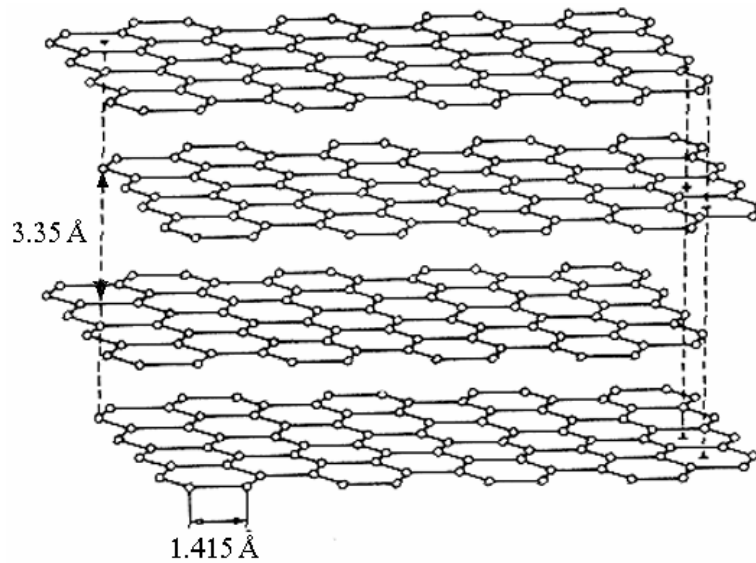


Fig 1.4. Struttura a piani della grafite con atomi di carbonio ad ibridizzazione planare sp^2 .

L'orbitale ibrido sp è frutto della combinazione lineare di un orbitale s con un p_x e come questo ha simmetria cilindrica rispetto l'asse x . L'elettrone in questo ibrido partecipa alla formazione un legame σ con un atomo di carbonio adiacente, i due elettroni sugli orbitali non ibridizzati p_y e p_z formano un legame delocalizzato π con uguali elettroni di un altro atomo di carbonio. In Fig. 1.5 sono illustrati gli orbitali ibridi del carbonio, il lobo minore negli ibridi sp^3 ed sp^2 non figura nel disegno.

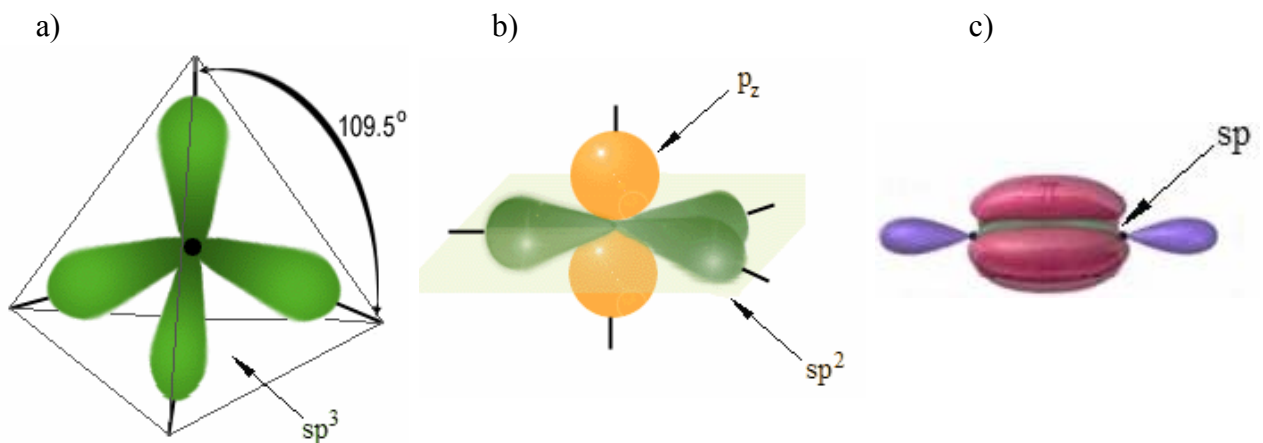


Fig. 1.5. Gli orbitali ibridi del carbonio. a) sp^3 , b) sp^2 , c) sp : lo schema rappresenta $-C\equiv C-$.

Considerando la natura del legame (σ o π), la struttura e la composizione (che dipendono dal tipo di ibridizzazione) si può affermare che il numero di possibili film di carbonio sia immenso. Questo è particolarmente vero se si includono film contenenti idrogeno e se vengono considerati anche polimeri classici come il poliacetilene ($--CH--$)_n e il polietilene ($--CH_2--$)_n. Alla varietà di strutture possibili corrispondono proprietà del film estremamente variabili, ad esempio possono essere depositi ricoprimenti da morbidi a superduri. Il grafico in Fig. 1.6 illustra le differenze tra i diversi tipi di film. In ascissa è riportata la frazione di atomi di idrogeno, mentre in ordinata è riportata la frazione di atomi di carbonio ibridizzati sp^3 . Il punto (0,0) corrisponde alla grafite pura, dove, ovviamente, non ci sono atomi di idrogeno e tutti gli atomi di carbonio sono ibridizzati sp^2 . L'altro estremo in termini di ibridizzazione è il punto (0,1) che corrisponde al diamante dove tutti gli atomi di carbonio sono ibridizzati sp^3 . Il 50% degli atomi del poliacetilene ed il 66% di quelli del polietilene sono di idrogeno, gli atomi di carbonio di questi polimeri sono ibridizzati rispettivamente sp^2 ed sp^3 . La linea piena divide i possibili film di carbonio in due gruppi: film duri e film morbidi. L'aumentare del contenuto di idrogeno conferisce un carattere più "polimerico" al film che gradualmente perde le caratteristiche di durezza e di rigidità.

Nella zona del grafico a sinistra della linea sono evidenziate le composizioni di quei materiali che vanno sotto il nome di DLC.

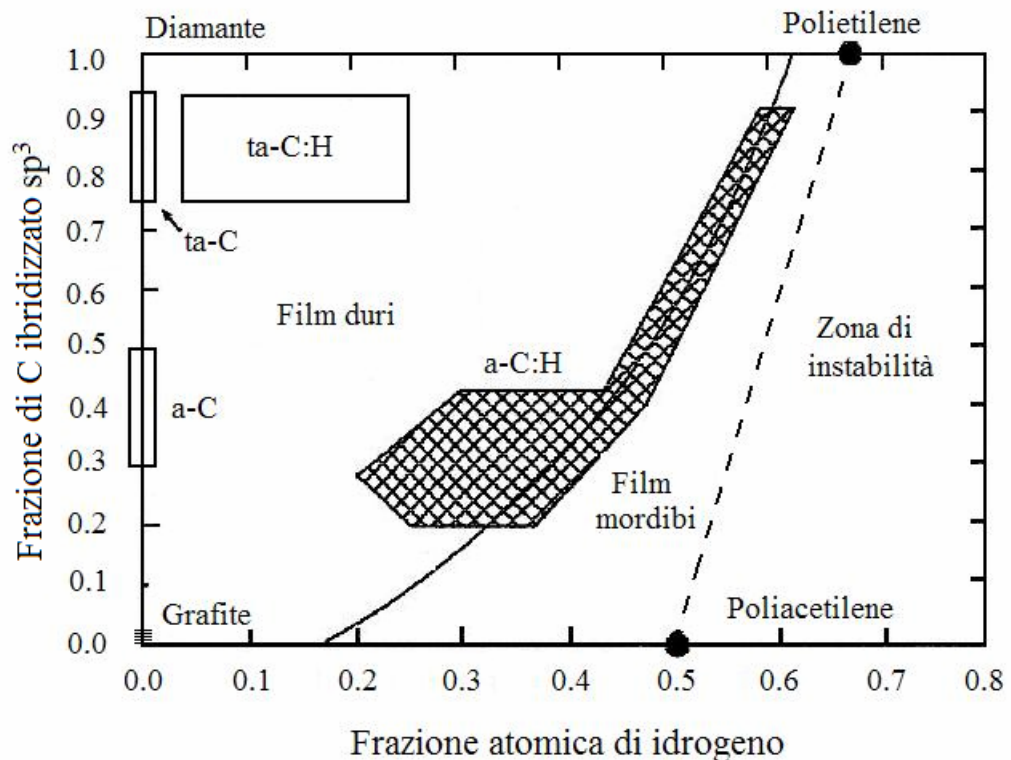


Fig. 1.6. Grafico per la classificazione di film di carbonio e di carbonio idrogenato [15].

Per carbonio amorfo tetraedrico (ta-C) si intende un tipo di DLC privo di idrogeno e con una percentuale di carbonio ibridizzato sp^3 (carbonio tetraedrico) maggiore del 70%. Gli atomi ibridizzati sp^2 si comportano come dei difetti nel reticolo tetraedrico amorfo e tendono a formare agglomerati di catene olefiniche piuttosto che anelli aromatici. A seconda della tecnica di deposizione il ta-C può contenere un determinato tenore di idrogeno e venire indicato come ta-C:H. Film DLC formati da un reticolo random di atomi ibridizzati sp^2 e sp^3 con una percentuale di C (sp^2) $\leq 50\%$ e con lunghezze ed angoli di legame variabili, dove sono presenti anche difetti come legami interrotti o vacanze, vengono indicati come a-C. Un esempio di tale struttura è rappresentato in Fig. 1.7 dove sono evidenziati in rosso alcuni degli atomi in configurazione tetraedrica ed in blu un anello grafítico. L'aumentare degli ibridi sp^2 porta alla formazione di grani formati da anelli grafíticos. Atomi di idrogeno introdotti in questi film durante la loro deposizione vanno a legarsi agli atomi di carbonio aumentando la frazione di ibridi sp^3 . In un a-C:H i siti tetraedrici possono arrivare a formare un reticolo continuo. L'aumento di ibridizzazione sp^3 dovuta alla maggiore presenza di idrogeno non porta ad un aumento della durezza del film, che prende il nome di a-C:H morbido quando la quantità di atomi di H è elevata, a-C:H duro quando gli atomi di H sono in presenza limitata [14].

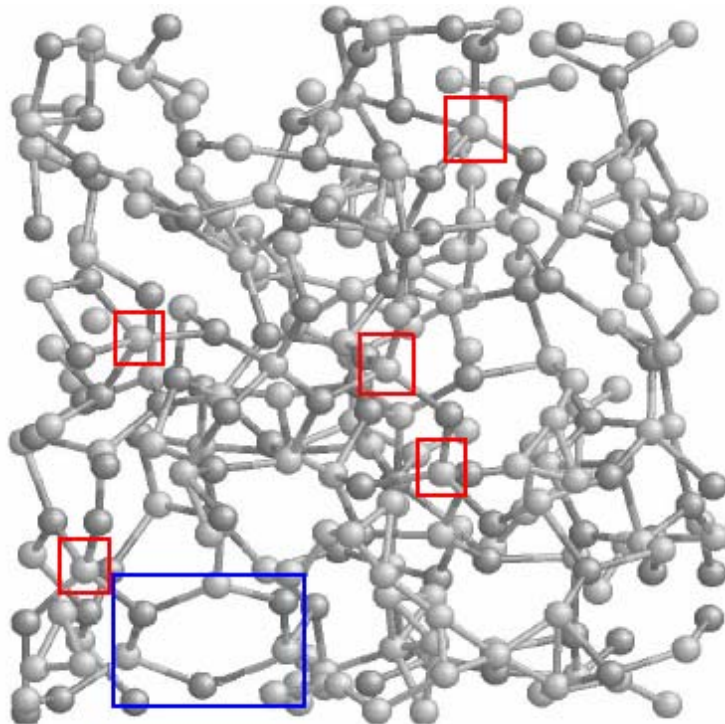


Fig. 1.7. Esempio di reticolo amorfo in un film a-C, in blu è evidenziato un anello grafítico ed in rosso alcuni degli atomi di carbonio ibridizzati sp^3 .

Si può dire che il DLC è una forma metastabile di carbonio amorfo contenente una frazione significativa di legami sp^3 , è proprio la quantità di questo tipo di legami che avvicina il comportamento chimico-fisico di questo materiale a quello del diamante. Possiede infatti alcune delle migliori caratteristiche della forma cristallina tetraedrica presentando però struttura amorfa e priva di bordi di grano. Caratterizzato da elevata resistenza meccanica, inerzia chimica, trasparenza ottica, basso coefficiente d'attrito, elevata conducibilità termica, è un semiconduttore a largo gap. In tabella 1 sono riportate le principali proprietà dei film DLC messe a confronto con quelle del diamante della grafite e del fullerene C_{60} . Si può notare come sia più la frazione atomica di idrogeno ad influenzare la durezza del film e non la frazione di atomi di carbonio ibridizzati sp^3 , che invece determinano la densità dei film DLC. Il gap ottico dipende dalla configurazione dei legami π nei siti sp^2 , più questi legami sono distorti e più alta è la separazione tra la banda di valenza (VB) e la banda di conduzione (CB) [14]. Il ta-C essendo caratterizzato da un elevato stress compressivo determina una maggior distorsione dei siti sp^2 e quindi ha il gap di banda maggiore. L'aggiunta di atomi di idrogeno permette un rilassamento della struttura con la conseguente riduzione del gap.

Tabella 1

Confronto tra le proprietà più importanti dei film DLC con quelle del diamante, grafite, grafite nanocristallina, C_{60} e polietilene [14].

	% di C sp^3	% di H	Densità (g/cm^3)	Gap ottico (eV)	Durezza (Gpa)
Diamante	100	0	3.515	55	100
Grafite	0	0	2.267	0	
C_{60}	0	0		1.6	
Grafite- nc	0	0	1.3-1.55	0.01	3
ta-C	80-95	0	3.1	2.5	80
ta-C:H	70-90	30	2.4	2-2.5	50
a-C:H duro	40	30-40	1.6-2.2	1.1-1.7	10-20
a-C:H morbido	~80	40-50	1.2-1.6	1.7-4	< 10
Polietilene	100	67	0.92	6	0.01

1.2 Metodi di deposizione

Al giorno d'oggi esistono molti metodi per produrre film DLC, i più importanti sono accomunati dall'utilizzo di un gas di ioni, un plasma, che viene acceso in vuoto. Le tecniche di deposizione possono poi dividersi in *chimiche* (chemical vapour deposition, CVD) e *fisiche* (physical vapour deposition, PVD) a seconda che sia una reazione chimica ad indurre la crescita del film oppure un mero un accumulo di atomi o un'impiantazione di ioni.

La tecnica di deposizione per Arco Catodico in Vuoto (Cathodic Vacuum Arc, CVA) verrà trattata in un capitolo a parte essendo stata utilizzata per la produzione dei film in questo lavoro di tesi.

In ambito della produzione di film sottili ci sono dei termini universali che verranno spesso utilizzati anche in questo lavoro di tesi:

Il *target* è il materiale che nelle tecniche PVD fornisce gli ioni o gli atomi che crescono il film, nelle tecniche CVD generalmente questo è il ruolo di un gas. Il *substrato* è il materiale su cui si fa la deposizione. Il *bias* è un potenziale applicato al substrato.

Il plasma più comunemente utilizzato per processi PVD tipo *Sputtering* e nei CVD è la *scarica a bagliore*. Considerando un sistema di deposizione tipo quello schematizzato in Fig. 1.8, quando si applica un potenziale sufficientemente elevato da ionizzare il gas presente in camera si forma una scarica autoalimentata nella quale elettroni e ioni vengono generati in una scarica a bagliore [16].

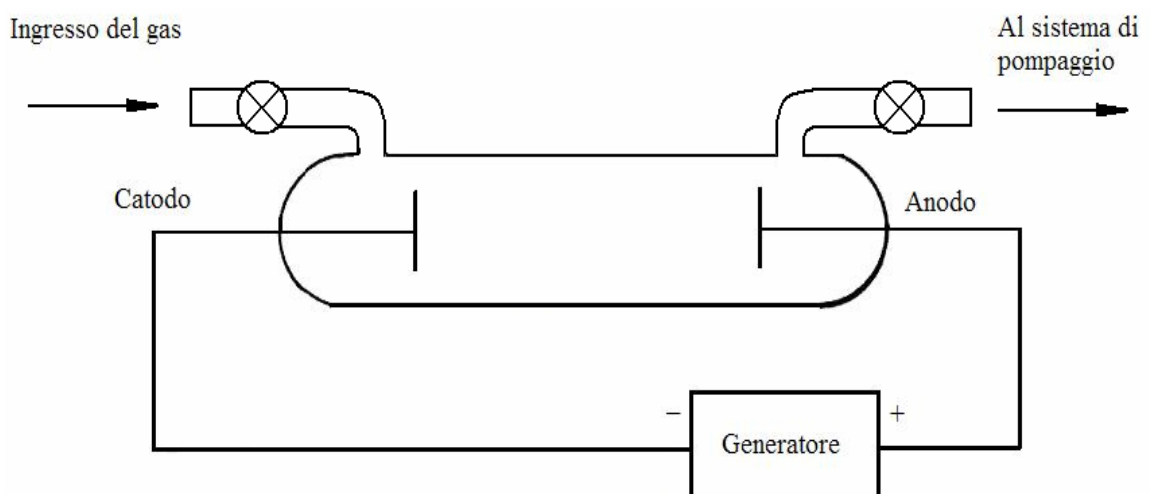


Fig. 1.8. Schema di un tubo per scarica a bagliore.

Immaginiamo che applicato un certo potenziale, un raggio cosmico ionizzi un atomo del gas presente in camera (generalmente gas argon ma in CVD viene poi aggiunto anche acetilene, benzene o altri gas contenenti carbonio e idrogeno) fornendo un elettrone libero. Il campo elettrico presente lo accelera verso l'anodo, durante il tragitto l'elettrone collide con gli atomi del gas eccitando gli elettroni degli orbitali più esterni che possono diseccitarsi emettendo un fotone oppure lasciare l'atomo creando uno ione qualora l'energia dell'elettrone accelerato fosse maggiore del potenziale di ionizzazione del gas. Una reazione a cascata crea in questo modo elettroni e ioni liberi. Gli ioni possono produrre elettroni secondari (elettroni γ) collidendo con la superficie dell'elettrodo negativo, questi elettroni si comportano come liberi ed accelerati dal campo elettrico danno origine ad ulteriori collisioni ionizzanti. Se un elettrone riesce a generare abbastanza ioni, durante il proprio spostamento verso l'anodo, da venir sostituito da almeno un elettrone γ allora la scarica si autosostiene. Il potenziale a cui questo avviene dipende dal tipo di gas, dalla sua pressione e dalla distanza tra gli elettrodi.

1.2.1 Sputtering

Nel processo di sputtering gli atomi del materiale di cui si vuole fare il film sono emessi da un target (che solitamente è il catodo) attraverso il trasferimento di momento causato dal bombardamento di ioni positivi prodotti dal fenomeno della scarica a bagliore. Il gas che alimenta il plasma è solitamente Argon. Mettere il substrato a potenziale negativo (bias negativo) serve per accelerare gli ioni Argon verso il substrato in modo da compattare il film che viene cresciuto da parte di atomi neutri.

Il processo di sputtering nelle sue numerose varianti è un metodo molto diffuso anche industrialmente grazie alla sua versatilità, si presta infatti a diverse configurazioni di deposizione e permette di utilizzare come target una grande varietà di materiali. Viene spesso utilizzato un campo magnetico per aumentare il cammino degli elettroni che spiralizzando attorno alle linee di campo riescono ad effettuare un numero di collisioni ionizzanti maggiore, è questo il *magnetron sputtering*.

Una configurazione di sputtering che porta ad un sensibile incremento dell'ibridizzazione sp^3 nei film a-C è quella denominata a *magnetron sbilanciato* (a causa

della diversa intensità dei campi magnetici dovuti ai magneti permanenti posti dietro al target), il campo magnetico è configurato in modo da attraversare il substrato come in Fig. 1.9.

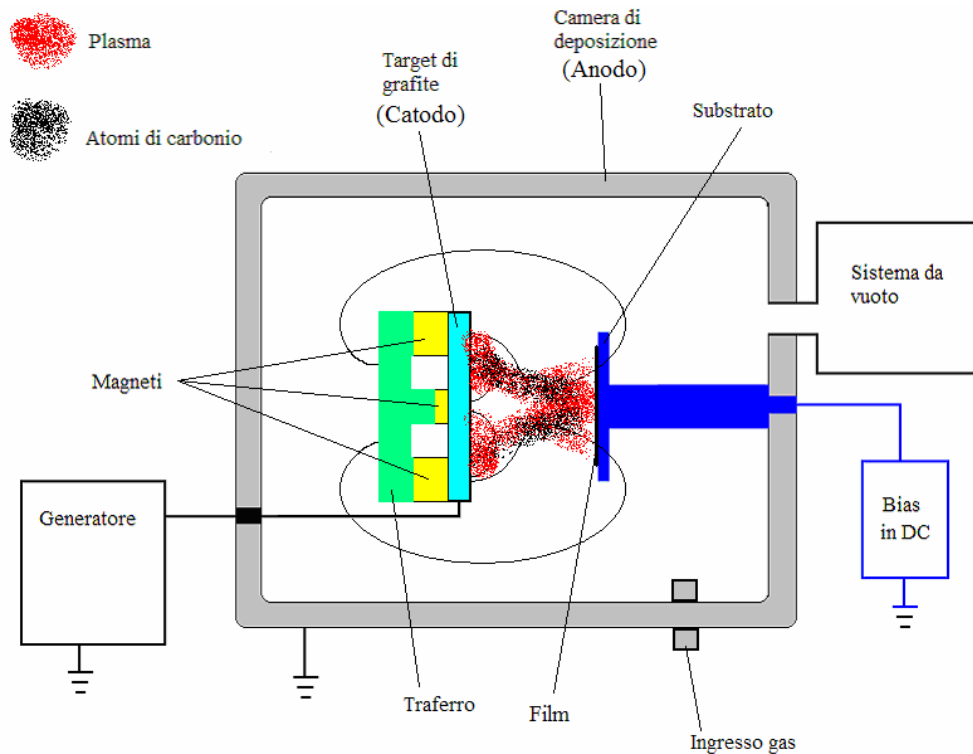


Fig. 1.9. Particolare configurazione di magnetron sbilanciato che incrementa la frazione di di ibridizzazione sp^3 .

Gli elettroni spiralizzando attorno alle linee di campo creano ioni Ar^+ in una zona molto vicina al film che vengono subito accelerati dal bias verso il substrato. Questo aumento del bombardamento da parte degli ioni argon fa crescere la pressione sul film e questa stabilizza l'ibridizzazione sp^3 . Il trafilato serve per non disperdere campo magnetico e quindi plasma.

Se oltre all'argon viene immesso dell'idrogeno in camera questa tecnica permette di depositare DLC tipo a-C:H.

Il più grande svantaggio dello sputtering è che ha un rapporto ioni energetici/specie neutre basso e per questo non produce i DLC con il più alto contenuto di sp^3 . Film di a-C con una quantità di ibridizzazione tetraedrica discretamente alta sono stati comunque ottenuti ma questo a scapito della velocità di deposizione.

1.2.2 Deposizione da raggio ionico (Ion beam, IB)

In un tipico sistema di deposizione di DLC tramite raggio ionico gli ioni di carbonio possono essere prodotti dall'effetto ionizzante di un fascio elettronico diretto sulla nuvola di atomi prodotti per sputtering su una catodo di grafite oppure, in alternativa, un gas opportuno quale ad esempio il metano può venire ionizzato dentro un plasma. Un fascio di ioni viene poi estratto dal plasma attraverso un opportuno sistema di estrazione messo a bias negativo. Gli ioni di carbonio e/o idrogeno vengono successivamente accelerati per formare il fascio ionico nella camera di deposizione ad alto vuoto. I flussi ionici, sia se formati da sorgente solida (blocco di grafite pura) che gassosa (tipicamente metano o acetilene), contengono una quantità considerevole di specie non ionizzate. La quantità di ioni si aggira attorno al 2-10% rispetto agli atomi. In Fig 1.10 è schematizzata una sorgente ionica in cui gli elettroni prodotti da un filamento caldo sono confinati dalla presenza di un campo magnetico assiale e riflessi dalle due estremità della camera di ionizzazione messe allo stesso potenziale. Questa configurazione incrementa moltissimo il cammino e quindi il potere ionizzante degli elettroni che spiralizzando attorno alle linee del campo magnetico urtano le molecole del gas introdotto in camera. Il plasma prodotto viene poi estratto da un elettrodo cavo messo a bias negativo.

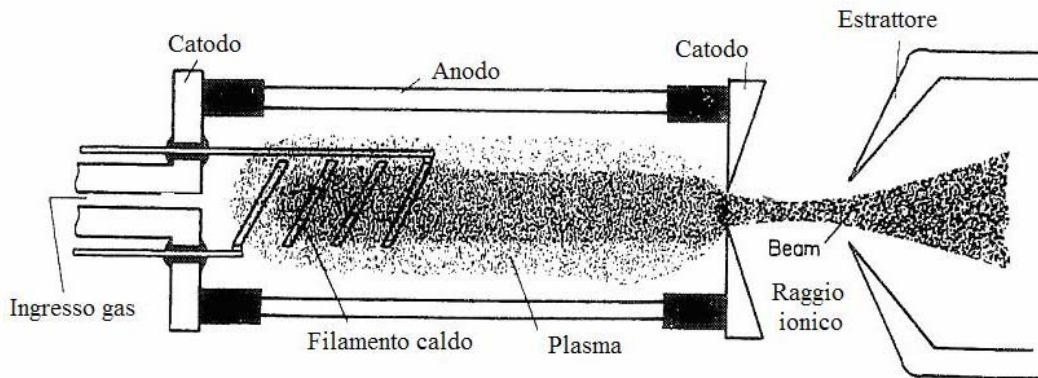


Fig. 1.10. Sorgente ionica nella quale gli elettroni sono confinati da un campo magnetico assiale e riflessi dalle pareti finali della camera messa allo stesso potenziale catodico [17].

Per studi di ricerca è spesso necessario riuscire a crescere un film sottile con un fascio costituito da una singola specie ionica ad una ben definita energia. Tutto questo è possibile utilizzando un filtro magnetico che ha la funzione di filtrare le particelle neutre e lasciare passare solamente ioni con rapporto e/m pari a quello del C^+ . Questa tecnica prende il

nome di *Impiantazione ionica a selezione di massa* (Mass Selected Ion Beam, MSIB). Gli svantaggi di queste tecniche sono la bassa velocità di deposizione dell'ordine di 0,001 Angstrom/s e l'elevato costo e dimensione dell'apparato.

1.2.3 Deposizione chimica da plasma (Chemical Vapour Deposition, CVD)

La tecnica di deposizione CVD è un processo in cui è una reazione chimica che crea il film sul substrato, non un processo fisico di impiantazione ionica o di crescita da atomi (come nello sputtering). I gas usati come precursori furono inizialmente scelti in base ad un basso potenziale di ionizzazione, ad esempio il benzene, questo permette un'efficiente ionizzazione ed un'elevata velocità di crescita è [14] Nella Fig. 1.11 è riportato un grafico Velocità di deposizione *VS* Potenziale di ionizzazione per alcuni tra i principali gas utilizzati nelle tecniche CVD.

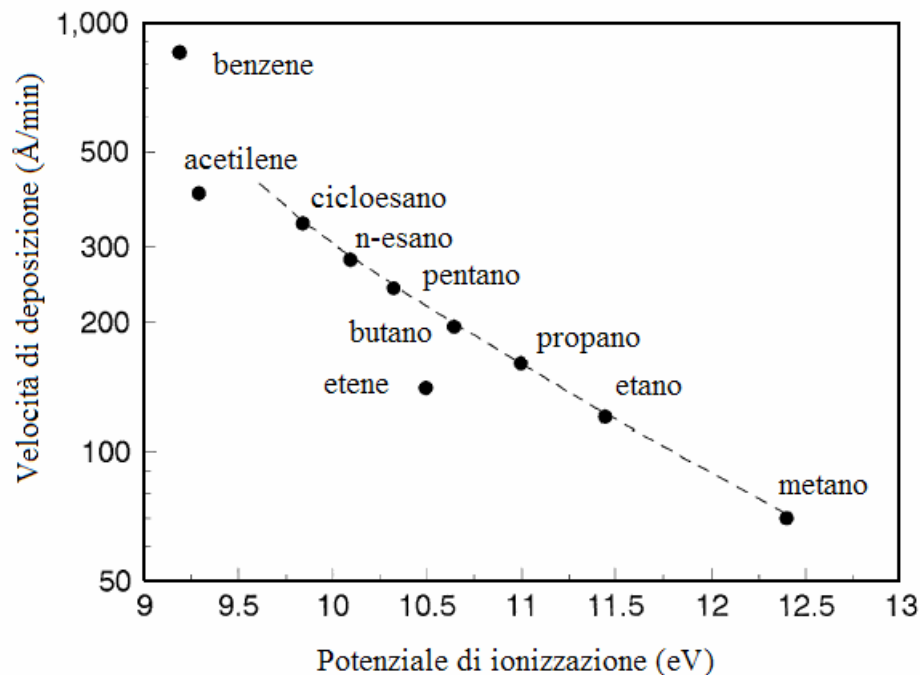
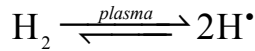


Fig. 1.11. Velocità di deposizione in funzione del potenziale di ionizzazione di alcuni gas utilizzati per le deposizioni di DLC [14].

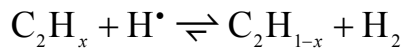
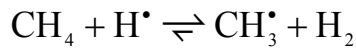
Migliorare le proprietà meccaniche ed aumentare la durezza di questi DLC significa diminuire il contenuto di idrogeno e per questo attualmente vengono preferiti precursori con un rapporto H/C piccolo come l'acetilene. Per applicazioni elettroniche all'acetilene

viene invece preferito il metano perché a differenza del primo è possibile reperirlo con purezze molto più elevate.

Le reazioni che avvengono in un reattore CVD per la deposizione di DLC da un plasma di idrogeno che tipicamente contiene dallo 0.1 al 5 % molare di metano sono [14]:



L'idrogeno atomico H^\bullet così prodotto reagisce con le molecole di metano creando specie reattive quali CH_3^\bullet e C_2H_2 , che portano alla crescita del film. Le reazioni che avvengono sono:



tutte le reazioni che coinvolgono l'idrogeno atomico sono fortemente esotermiche, il plasma arriva infatti a temperature comprese tra i 2000 e i 3000 °C. La condensazione avviene sul substrato quando questo viene portato a temperature tra i 600-1000 °C [14].

Con queste tecniche si riescono a depositare film del tipo ta-c:H, la presenza di idrogeno è infatti inevitabile e questo è uno dei limiti di questa tecnica. L'elevata temperatura a cui bisogna portare il substrato è un altro svantaggio, non sono infatti possibili deposizioni su materiali polimerici e attenzione va posta anche sulle leghe metalliche che possono perdere alcune caratteristiche in seguito a processi di diffusione.

1.3 Meccanismo di deposizione

La caratteristica chiave dei materiali DLC è l'ibridizzazione sp^3 dei legami di carbonio. Il processo fisico che promuove la formazione di questo orbitale ibrido e lo stabilizza è l'aumento di pressione locale dovuta all'inserimento di nuovi atomi di carbonio nella struttura di partenza. Infatti, come si vede dalla porzione del diagramma di fase del carbonio riportato in Fig. 1.12, il diamante risulta più stabile della grafite a pressioni

superiori a quelle indicate dalla linea di *Berman-Simon* che è appunto la curva di equilibrio termodinamico tra le due fasi del carbonio [18]. Questo è dovuto al fatto che il carbonio ibridizzato sp^3 ha una densità del 50% maggiore rispetto a quella del carbonio ibridizzato sp^2 .

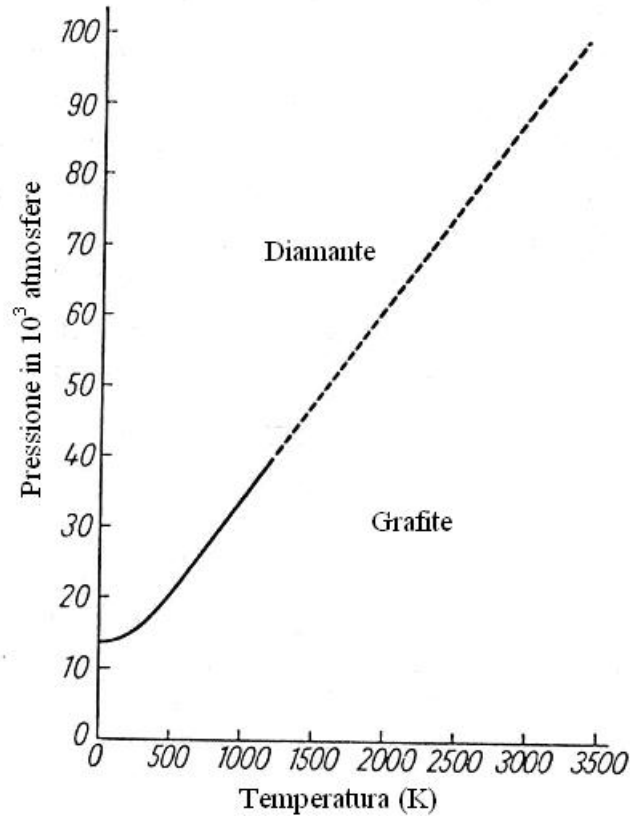


Fig. 1.12. Diagramma di fase di Berman-Simon per il carbonio [18].

Studi mediante analisi Auger del profilo di concentrazione di ioni di carbonio incidenti su substrato di Ni dimostrano che la crescita del DLC è di tipo sottosuperficiale [19]: gli ioni o gli atomi che arrivano sul materiale vi penetrano (i primi a causa della loro energia cinetica elevata, mentre i secondi si depositano inizialmente sulla superficie e vengono successivamente spinti in profondità dagli ioni del plasma accelerati dal potenziale di bias) crescendo il film in una zona sotto la sua superficie. Quindi inizialmente la superficie è composta da atomi del substrato, che vengono successivamente erosi via sputtering e/o diluiti nel film in crescita fino a quando la superficie non risulta essere essenzialmente composta dalla specie depositata.

E' stato supposto che la subimpiantazione degli ioni nel film in crescita possa aumentare la pressione al disopra della linea di Berman-Simon in alcune zone della struttura, inducendo così la trasformazione di una parte degli orbitali di carbonio ibridizzati sp^2 in sp^3 [14]. Il modello che si avvale di questo meccanismo è quello della

subimpiantazione, il quale afferma inoltre che se la dose e l'energia del bombardamento ionico sono sufficientemente alte, dopo una prima fase in cui si ha un aumento dell'ibridizzazione sp^3 , si può verificare un processo di diffusione degli atomi di carbonio dalla zona compressa verso la superficie, portando così al rilassamento dello stress all'interno della struttura. La diminuzione della pressione dovuta al rilassamento porta ad una nuova situazione nella quale la maggioranza degli orbitali di carbonio presenta ibridizzazione sp^2 .

Consideriamo il processo su scala atomica più in dettaglio. Lo ione incidente con energia nulla sulla superficie del substrato “vede” una struttura impenetrabile di atomi a contatto tra loro. Poiché la sezione d'urto delle collisioni decresce all'aumentare dell'energia degli ioni incidenti, per penetrare lo strato superficiale una particella deve possedere un'energia minima E_P detta energia di penetrazione.

Altro valore importante di energia è E_d (dall'inglese *displacement*): è l'energia minima che deve avere uno ione per spostare un atomo legato in un sito e creare così una vacanza. La superficie di un solido si comporta come una buca di potenziale attrattiva di profondità E_B , l'energia di legame superficiale. L'attrazione da parte della superficie determina quindi un aumento di un valore E_B dell'energia cinetica dello ione che arriva sulla superficie. Detto questo l'energia minima per la penetrazione vale quindi:

$$E_P \approx E_d - E_B. \quad (1.1)$$

Nel caso specifico del carbonio l'energia di penetrazione E_P vale 32 eV. Questa equivale all'energia minima che hanno gli ioni di carbonio che vengono estratti da un target di grafite, come per esempio avviene nella tecnica di deposizione per arco catodico in vuoto (Cathodic Vacuum Arc, CVA) che verrà trattata nel successivo capitolo.

Consideriamo ora uno ione di carbonio incidente su una superficie di carbonio amorfo. Una particella con bassa energia non riuscirà a penetrare la superficie, rimanendovi invece attaccata formando un legame sp^2 . Se la sua energia è invece maggiore di E_P questo ione ha probabilità non nulla di superare il primo strato atomico ed entrare nel film andando ad occupare un interstizio della struttura amorfa e aumentando così la densità locale. Il modello assume che nelle condizioni di bombardamento ionico normalmente adottate durante la crescita di un film DLC il tipo di ibridizzazione atomica si adatti facilmente ai cambiamenti della pressione locale, passando da orbitali sp^2 a sp^3 se la pressione supera il valore della curva di Berman-Simon [14].

Consideriamo il caso in cui l'energia cinetica permetta all'ione incidente di penetrare al di sotto dello strato superficiale. Una parte dell'energia è utilizzata per penetrare la superficie, una parte nello spostamento degli atomi all'interno del film mentre il resto dell'energia viene dissipato sotto forma di calore.

Il processo di interazione ioni-film è caratterizzato da tre distinti eventi:

1) COLLISIONE. Gli ioni incidenti trasferiscono la propria energia agli atomi del film tramite una successione di collisioni binarie elastiche, della durata complessiva di 10^{-13} s; l'inserimento dei nuovi atomi nella struttura provoca un aumento della pressione locale.

2) TERMALIZZAZIONE. Gli atomi energetici che hanno partecipato alla collisione trasferiscono parte della loro energia per raggiungere l'equilibrio termico con gli atomi circostanti. Durata: 10^{-11} s;

3) RILASSAMENTO. Se dispongono dell'energia necessaria, alcuni atomi di carbonio possono diffondere e produrre una diminuzione dello stress di compressione locale, determinando così la struttura finale del film. Durata: 10^{-10} s.

Consideriamo un fascio ionico di flusso F con una frazione ϕ di ioni di energia E_i superiore a E_p Fig. 1.13. Sia f la probabilità che uno di questi ioni penetri la superficie. Allora la frazione di ioni che penetra la superficie è $f\phi$ mentre la frazione di ioni con bassa energia che rimarrà attaccata alla superficie sarà $(1-f\phi)$.

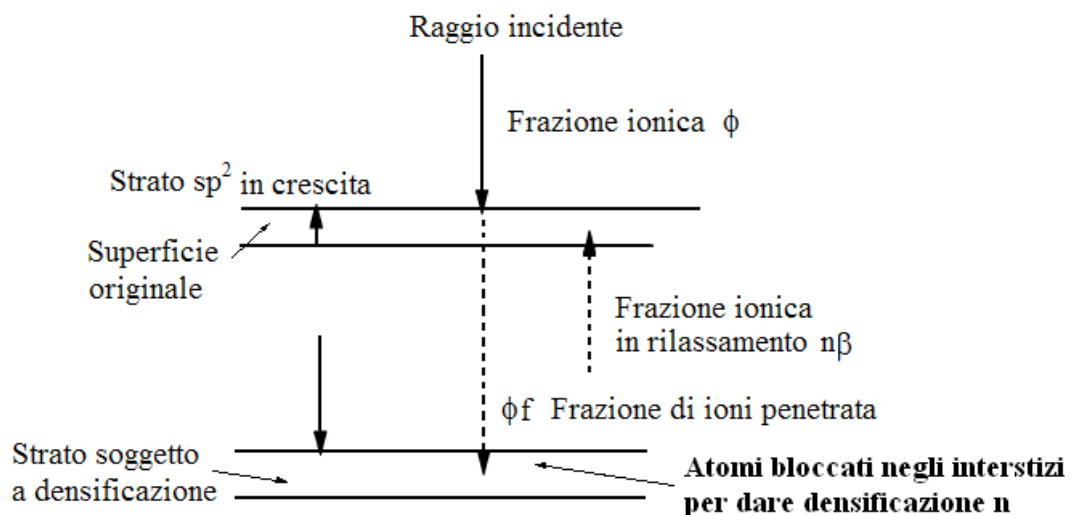


Fig. 1.13. Diagramma del processo di densificazione per subimpiantazione. Una frazione degli ioni incidenti entra nel film aumentandone la densità, la rimanente si ferma sulla superficie aumentando lo spessore del film [14].

Alcuni degli atomi che sono penetrati possono poi diffondere verso la superficie per rilassare la struttura. La driving force per questo processo è la pressione dovuta all'aumento di concentrazione degli atomi di carbonio iniettati sotto la superficie. Definiti n la frazione di atomi di carbonio che rimangono bloccati negli intersizi della struttura amorfa del film e β il fattore di rilassamento, la frazione degli atomi che diffondono verso la superficie è $n\beta$.

Alla fine della deposizione possiamo scrivere che la frazione di ioni del fascio rimasti negli interstizi del film per dare densificazione è $n = f\phi - \beta n$, cioè tutti gli ioni penetrati meno quelli che diffondendo provocano un abbassamento dello stress interno al film. Da cui

$$n = \frac{f\phi}{1 + \beta} \quad (1.3)$$

Quindi una frazione n del fascio viene impiantata nel film potendo dare densificazione, mentre la parte $1 - n$ (che comprende la frazione del fascio che non penetra più la frazione che, una volta penetrata ritorna in superficie) forma siti sp^2 in superficie. La frazione subimpiantata determina un incremento di densità, secondo

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{n}{1 - n} \quad (1.4)$$

che diventa

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{f\phi}{1 - f\phi + \beta} \quad (1.5)$$

dove ρ è la densità di partenza del film di carbonio, $\Delta\rho$ l'incremento di densità. Il valore $\Delta\rho/\rho$ è assunto essere direttamente proporzionale alla frazione di atomi di carbonio ibridizzato sp^3 presente nel film: se il fattore di rilassamento β è infinito allora per ogni ione che si impianta c'è un atomo che diffonde verso la superficie e $\Delta\rho/\rho$ assume valore nullo.

In Fig. 1.14 si vede che la penetrazione può avvenire in due modi, direttamente (lo ione si impianta nel film) o per trasferimento di momento (ad un atomo superficiale che si

impianta) come succede nelle deposizioni per sputtering quando viene messo a bias negativo il substrato.

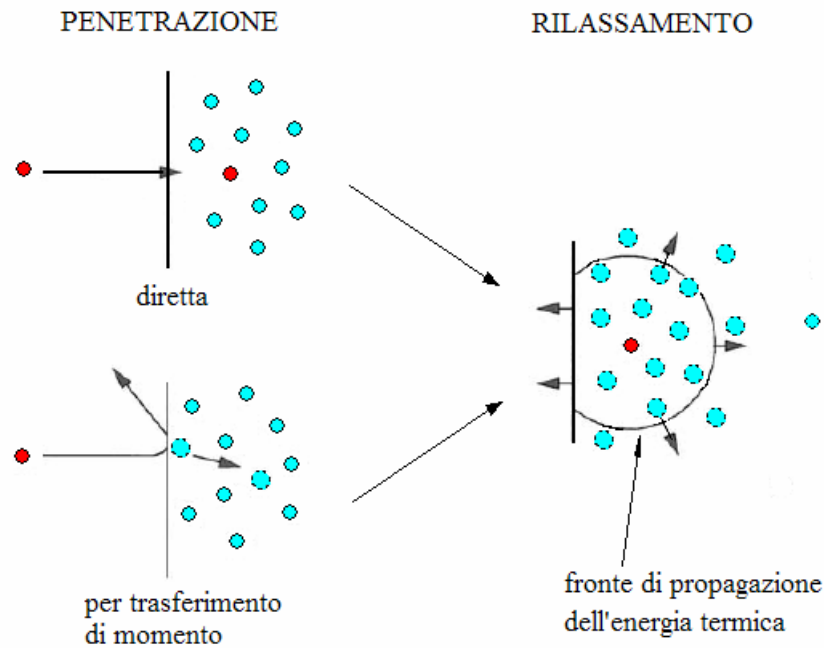


Fig. 1.14. Schema dei processi base nel modello della subimpiantazione. Penetrazione diretta e per trasferimento di momento nella parte sinistra; rilassamento di una regione densificata per trasferimento di energia da parte del fronte termico che permette la diffusione degli atomi, sulla parte destra [14].

La probabilità che uno ione riesca a passare la superficie può essere espressa in funzione dell'energia ionica come

$$f = 1 - \exp\left(-\frac{E_i - E_p}{E_s}\right), \quad (1.6)$$

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

Il modello della subimpiantazione assume che tutta l'energia in eccesso dello ione venga convertita in energia termica lungo la traiettoria di penetrazione nel film, e che questa si diffonda in maniera isotropa. Si crea quindi un fronte in espansione di energia nel quale tutti gli atomi investiti allo stesso istante hanno uguale energia termica. Il profilo di temperatura per il fronte, che per l'isotropia del materiale si può assumere essere di simmetria sferica, vale

$$T(r, t) = \frac{Q}{c[4\pi Dt]^{3/2}} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right), \quad (1.7)$$

dove r e t sono rispettivamente la distanza e il tempo dalla nascita del fronte sferico, D è la diffusività termica e c la capacità termica del carbonio. Q è pari all'energia ionica E_i meno quella persa dallo ione negli urti durante la penetrazione, ma nel modello viene posta in prima approssimazione uguale a E_i . Si assume quindi che l'energia trasportata dal fronte termico permetta ad alcuni atomi di diffondere verso la superficie rilassando così lo stress del film che torna a ritrovarsi nella più stabile coordinazione trigonale planare sp^2 . La diffusione che dà luogo al rilassamento è attivata termicamente e la frequenza con la quale può avvenire un evento di diffusione degli atomi investiti dal fronte termico si può esprimere come:

$$v = v_0 \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right), \quad (1.8)$$

dove v_0 è la frequenza fononica, E_0 è l'energia di attivazione per la diffusione atomica, T è la temperatura del fronte termico in espansione e k è la costante di Boltzmann. Il numero totale degli spostamenti di tutti gli atomi dentro il fronte equivale proprio al fattore di rilassamento β ed è dato dall'integrale sul volume e sul tempo del fronte di energia in espansione:

$$\beta = \int_0^\infty 4\pi n_0 r^2 \int_0^\infty v \exp\left(-\frac{E_0}{kT(r, t)}\right) dt dr, \quad (1.9)$$

dove n_0 è la densità del materiale. La risoluzione di questo integrale fornisce un fattore di rilassamento $\beta \approx 0,016(E_i/E_0)^{5/3}$, e quindi dalla (1.5) si ottiene:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{f\phi}{1 - f\phi + 0,016(E_i/E_0)^{5/3}}. \quad (1.10)$$

Dal grafico in Fig. 1.15 si vede come la (1.10) fornisca una buona stima della variazione di densità e quindi della frazione di sp^3 per il DLC tipo ta-C depositato in questo caso via arco catodico, con $E_0 = 3,1$ eV. In ordinata c'è il valore $\Delta\rho/\rho$, in ascissa il valore dell'energia degli ioni E_i . Il valore di f è dato dalla (1.6) dove E_p ed E_s sono mantenuti

costanti. L'aumento dell'ibridizzazione sp^3 a basse energie è controllato dalla probabilità di penetrazione f , la frazione di sp^3 cala invece per alte energie a causa del fenomeno di rilassamento.

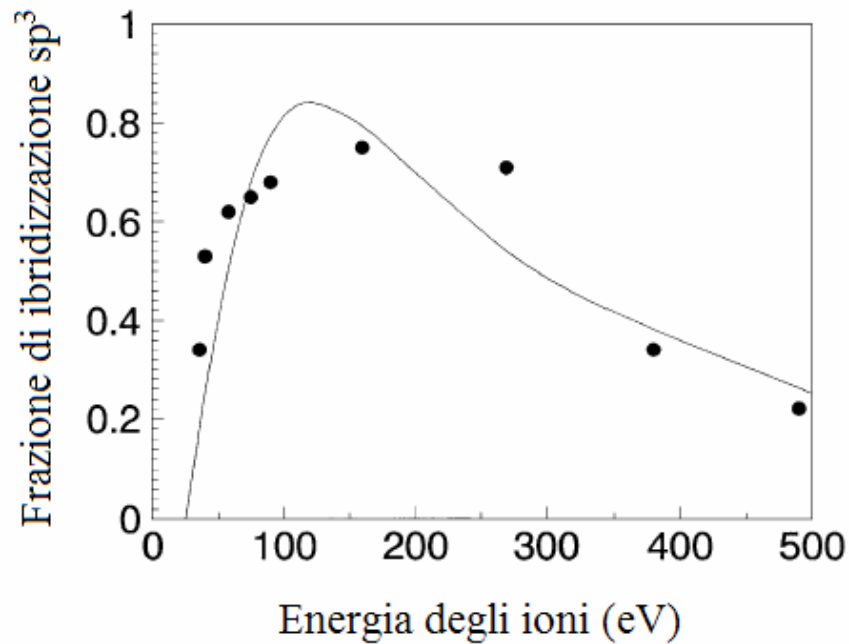


Fig. 1.15. Confronto tra la frazione di sp^3 calcolata con il modello della subimpiantazione (linea piena) e i punti sperimentali ottenuti tramite analisi EELS di film ta-C ottenuti tramite tecnica ad arco catodico filtrato [14].

Con questo modello teorico di deposizione si riescono a spiegare e prevedere alcuni risultati sperimentali con buona approssimazione, tuttavia sono ancora molti gli aspetti non spiegati. Per i film DLC viene definita infatti una temperatura indicata con $T_{sp^2} = 250\text{ C}^\circ$ [20] che indica il limite di temperatura durante la deposizione oltre il quale il carbonio ibridizzato sp^3 inizia a diventare instabile ed a trasformarsi in carbonio ibridizzato sp^2 , ebbene un modello soddisfacente deve poter dare spiegazione per:

- 1) La diversa dipendenza della densità di legami sp^3 dall'energia nelle deposizioni per arco catodico e MSIB, che vengono attualmente attribuite alla grande differenza nella velocità di deposizione.
- 2) Un valore di $T_{sp^2} = 250\text{ K}$ quando il fronte termico raggiunge valori di temperatura pari a 10^6 K .
- 3) La variazione di T_{sp^2} con la velocità di deposizione.

Inoltre il modello della *subimpiantazione* si basa su un fenomeno, quello del rilassamento dovuto al propagare di un fronte di energia termica, che è più adatto ad essere applicato a ioni più pesanti di quelli del carbonio. In un tale sistema infatti la perdita di energia per unità di distanza (stopping power) è molto più alta e quindi la densità di energia ceduta è maggiore.

Tuttavia il modello della subimpiantazione rimane attualmente quello più completo e che meglio riesce a prevedere i dati sperimentali.

1.4 Principali metodi di caratterizzazione

Il diagramma di fase ternario del sistema Carbonio-idrogeno riportato in Fig. 1.19 come il grafico di Fig. 1.4 evidenziano i due parametri chiave che determinano la struttura e le proprietà dei film DLC: la frazione degli atomi di carbonio ibridizzati sp^3 ed il contenuto di

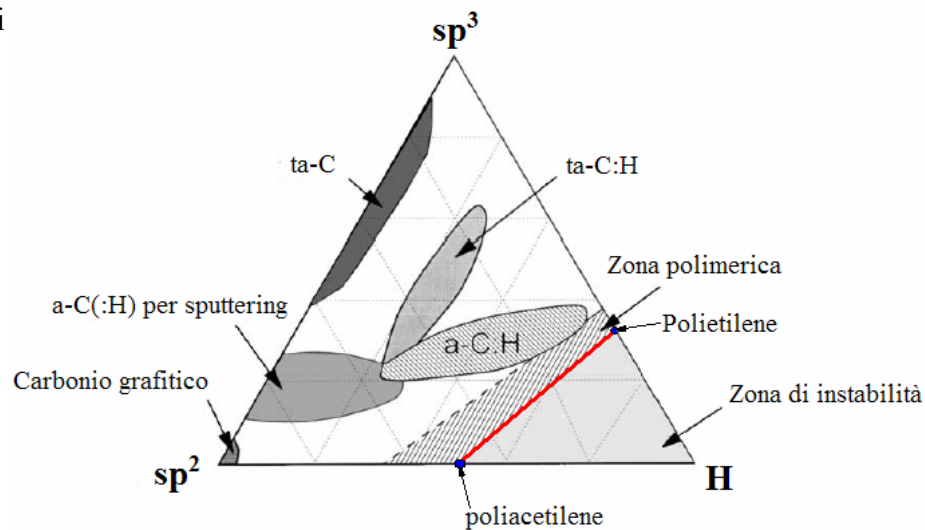


Fig. 1.19. Diagramma di fase ternario dei legami nei sistemi C-H amorfi [14].

Sul lato sinistro del diagramma di fase ternario è ancora riportata la frazione di atomi ad ibridizzazione planare e tetraedrica, sul lato destro ed in basso si trova la diminuzione degli atomi di carbonio rispettivamente ibridizzati sp^3 ed sp^2 all'aumentare della frazione di atomi di idrogeno. La linea rossa che collega il polietilene con il poliacetilene segna il limite di stabilità dei possibili film a base di carbonio e idrogeno.

I vari metodi di caratterizzazione dei film DLC mirano principalmente a determinare il grado di ibridizzazione tetraedrica e la presenza e quantità di idrogeno. Ci sono metodi per

studi dettagliati più adatti in ambito di ricerca come per esempio la diffrazione a raggi-X e metodi più di routine per il monitoraggio della struttura in ambienti industriali. In Tabella 2 vengono riportati i metodi di analisi più comuni con vantaggi e svantaggi.

Tabella 2

Vantaggi e svantaggi di alcuni metodi d'analisi per la caratterizzazione dei legami nel carbonio amorfo

Metodo di analisi	Commento
Spettroscopia NMR	Quantifica direttamente il tipo di ibridizzazione Necessità di una grande quantità di DLC
Diffrazione a raggi X	Analizza il grado di ordine dei siti Richiedono molto tempo
Spettroscopia IR	Strumento poco costoso Sensibile solo ai modi di C-H
Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS)	Rileva direttamente i due ibridi, utilizza sorgente per TEM Metodo distruttivo
Spettroscopia Raman (Vis)	sensibile al ordinamento, dimensione e tipo dei siti sp^2 Possibilità di quantificare indirettamente il C sp^3 siti tetraedrici
Spettroscopia Raman (UV)	Rilevazione diretta dei siti sp^3 Tecnica ancora in via di sviluppo Rischio di grafitizzazione

Descriveremo ora brevemente Analiziamo brevemente i più importanti tra quelli menzionati in tabella 2.

1.4.1 Tecnica di diffrazione X

La diffrazione di raggi-X è una tecnica utilizzata per determinare la presenza di eventuale ordine strutturale. Il fattore di struttura $S(k)$ viene ricavato dall'intensità della diffrazione $I(k)$ utilizzando la formula

$$I(k) = S(k)Nf^2(k) \quad (1.11)$$

dove N è il numero di atomi, k è il numero d'onda ed $f(k)$ è la funzione forma atomica, diversa per elettroni, raggi-X o neutroni. Da questo tipo di analisi è possibile ricavare la funzione di distribuzione radiale (Radial Distribution Function, RDF) che deriva dal fattore di struttura mediante un'opportuna trasformata di Fourier. La RDF rappresenta la probabilità di trovare un atomo ad una certa distanza da un atomo dato, essa consiste in una serie di picchi collegati ad ogni shell di atomi situati alla stessa distanza da un atomo di riferimento. Il primo picco è dovuto ai primi atomi direttamente legati, la sua posizione dà la distanza di legame r_1 e la sua area dà il numero di coordinazione N_1 .

Il fattore di struttura e l'RDF sono solo rappresentazioni monodimensionali della struttura reticolare, possono quindi dare solamente un suggerimento sulla possibile struttura tridimensionale. In Tabella 3 sono riassunti i principali picchi di diffrazione del diamante, della grafite e di alcuni tipi di DLC. Ci sono molti segnali in comune attorno ai 3.0, 5.1, 8.7 e 10.2 \AA^{-1} che rendono difficoltosa la distinzione tra i vari tipi di DLC. I picchi caratteristici della presenza di un certo grado di ordine, presenti anche sulla grafite nanocristallina, cadono a 5.9 e 7.8 \AA^{-1} . La loro assenza indica un film con un alto grado di disordine ed infatti questi picchi spariscono per i DLC a-C e ta-C. Il picco stretto della grafite a 1.9 \AA^{-1} assegnato ai piani (002) è dovuto allo scattering tra i layer di grafite ed è visibile solo se c'è un buon impilamento ordinato tra piani di grafite. Il segnale a 1.6 \AA^{-1} del a-C indica tracce della caratteristica strutturale a piani sovrapposti. La difficoltà di poter distinguere tra i diversi tipi di DLC è evidente in Fig. 1.20 dal confronto dell' $S(k)$ (il fattore di struttura) per il ta-C ottenuto per MSIB ed il a-C (sp^2) ottenuto per sputtering: il picco del diamante a 3.5 \AA^{-1} che potrebbe servire come riferimento per evidenziare l'alta percentuale di ibridi sp^3 nel ta-C, è assente. I due spettri presentano andamento simile ed è per questo difficile, in generale, fare distinzioni tra i differenti tipi di film DLC [14].

Tabella 3

Confronto della posizione dei picchi nel fattore di struttura di varie forme di carbonio [14].

Posizione dei picchi \AA^{-1}								
Grafite (<i>hkl</i>)	1.88 (002)	2.95 (100)	-	5.11 (110)	5.90 (200)	7.82 (210)	8.86 (300)	10.2 (220)
Diamante (<i>hkl</i>)	-	3.06 (100)	3.53 (002)	5.00 (220)	5.86 (311)	7.71 (331)	-	-
Grafite n-crist.	1.8	2.98	-	5.11	5.96	7.8	8.8	10.2
a-C (sput)	1.6	2.95	-	5.5	-	-	8.7	10.5
ta-C	-	2.9	-	5.4	-	-	8.7	-

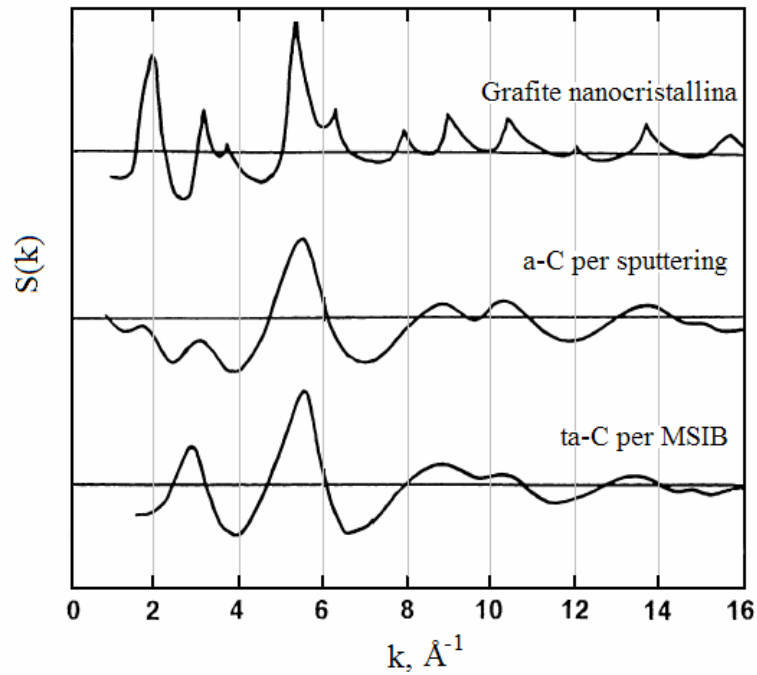


Fig. 1.20. Fattori di struttura della grafite nanocristallina, a-C depositato per sputtering e ta-C depositato per MSIB [14].

I parametri N_l , r_l , θ (angolo di legame tra gli atomi di carbonio) e la densità ρ_0 sono sufficienti per stabilire se la struttura è di tipo grafitico o di tipo carbonio amorfo, ma la distinzione tra i vari DLC rimane difficile. Vengono ricavati da grafici come quelli di Fig. 1.21 e sono riportati in Tabella 4.

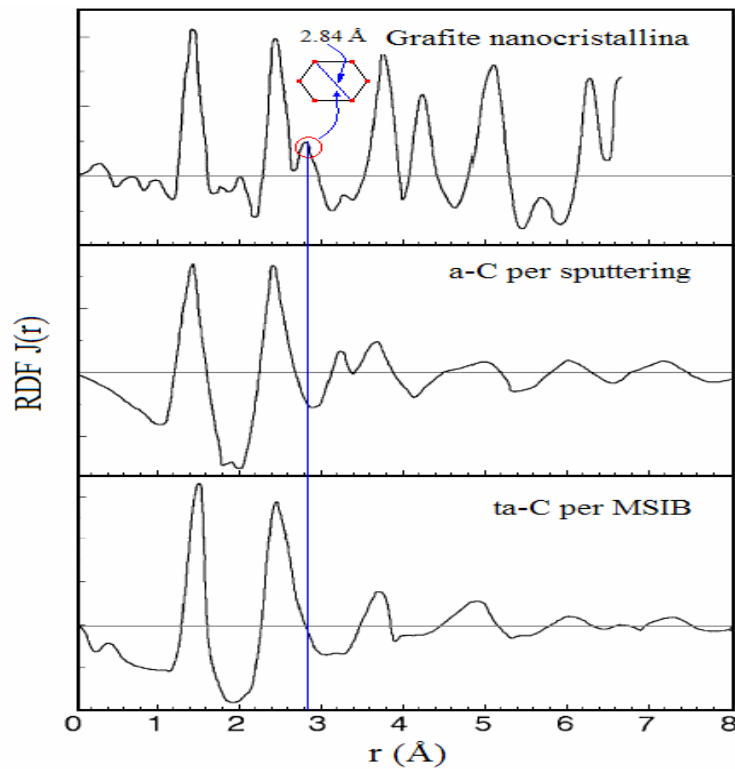


Fig. 1.21 RDF della grafite n-c, a-C depositato per sputtering e ta-C per MSIB [14].

Tabella 4

Confronto tra i parametri di struttura lunghezza di legame r_1 , primo numero di coordinazione N_1 , distanza del secondo primovicino r_2 , numero dei secondi primivicini N_2 e densità di varie forme di carbonio [14].

	r_1	N_1	r_2	N_2	Densità (g/cm ³)
Grafite	1.42	3	2.45	6	2.267
Diamante	1.54	4	2.512	12	3.515
Grafite n-c	1.425	2.99	2.45	6.1	1.49
a-C (sput)	1.46	3.34	2.49	6.7	2.44
ta-C	1.52	3.9	2.48	7.66	3.2

I domini nanocristallini della grafite nanocrstallina sono composti da piani deformati composti da anelli esagonali. L'ordine all'interno del piano è alto mentre è nullo tra un piano e l'altro. I fogli di grafite sono sovrapposti in maniera random, questo tipo di impilamento è detto *turbostratico*. I dati della RDF sono per questi motivi leggermente differenti da quelli della grafite più vicina al monocristallo. La densità è la più bassa come ci si può aspettare da un materiale prodotto per carbonizzazione in vuoto o atmosfera inerte di polimeri pressati che contengono una certa porosità residua tra i vari bordi di grano.

Nel carbonio amorfo depositato per sputtering un valore di r_1 vicino a quello della grafite conferma che il legame dominante è di tipo sp^2 anche se un N_1 maggiore di 3 indica che in piccola parte è presente ibridizzazione sp^3 . La sua struttura differisce però dal tipico ordinamento grafítico a causa della presenza di disordine all'interno del piano, disordine introdotto da anelli a numero dispari di atomi che fanno sparire dalle curve di RDF la caratteristica a 2.84 Å proprio la distanza in un anello grafítico tra un atomo e quello nella posizione simmetricamente opposta. La densità è di poco maggiore rispetto alla grafite data la presenza di domini con piani la cui reciproca distanza abbassa il valore di densità.

A conferma dell'elevata presenza di ibridizzazione sp^3 nel ta-C il numero di primi vicini è appena inferiore a 4 e la densità è la più alta dopo quella del diamante: sono praticamente assenti i piani grafíticos e quindi anche le elevate distanze interplanari.

1.4.2 Spettroscopia NMR

Il metodo più diretto per misurare la frazione di sp^3 è quello di utilizzare la risonanza magnetica nucleare del C^{13} . Il vantaggio è che ogni ibridizzazione dà luogo ad un ben definito picco con un differente chemical-shift. La frazione di ibridizzazione sp^3 viene ricavata mediante taratura con standard molecolari. A meno che non si utilizzino target di grafite arricchita in C^{13} , servono grandi quantità di DLC per ottenere una buona intensità dei segnali. Il problema è che le deposizioni di film ad elevato spessore sono ostacolate da problemi di delaminazione dovute allo stress: durante il lavoro di tesi sono state osservate delaminazioni per spessori maggiori di ~500 nm.

In Fig. 1.22 sono messi a confronto spettri NMR di ta-C e a-C, si vede chiaramente come siano distinti i segnali che vengono da nuclei di C^{13} ibridizzato sp^2 o sp^3 . Osservando il grafico si vede che il campione di ta-C è caratterizzato da un'elevata presenza di carbonio ibridizzato sp^3 e da una minor presenza di carbonio ibridizzato sp^2 : il segnale relativo al C^{13} ibridizzato sp^2 , che cade sempre a chemical shift minori di quello relativo al C^{13} ibridizzato sp^3 , è infatti il meno intenso.

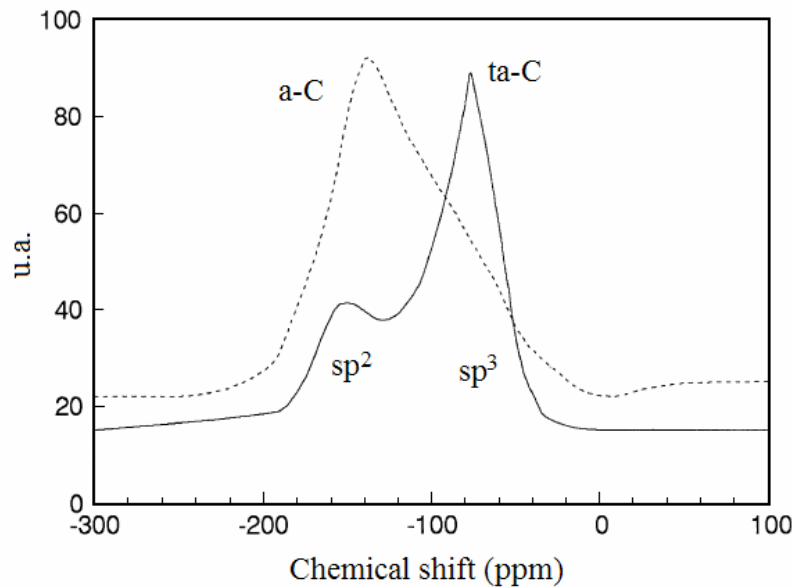


Fig. 1.22. Spettro NMR di un a-C prodotto per sputtering con scarsa frazione di ibridizzazione sp^3 e di ta-C con elevata frazione di ibridizzazione sp^3 prodotto per MSIB [14].

1.4.3 Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS)

L'EELS è al giorno d'oggi il metodo maggiormente utilizzato in ambiente di ricerca per ricavare la frazione di ibridizzazione sp^3 [14]. Quando un raggio elettronico incide su un materiale tipo DLC una parte di elettroni subisce scattering anelastico e perde energia. La perdita di energia è dovuta all'assorbimento dovuto alla promozione degli elettroni del materiale appartenenti ad orbitali atomici $1s$ (K-edge) in orbitali di antilegame π^* e σ^* [21]. Analizzando l'energia persa da questi elettroni è possibile risalire ai legami atomici e anche al tipo di ibridizzazione degli orbitali. In Fig. 1.23 sono riportati spettri EELS della grafite e del diamante, il picco a 285 eV corrisponde all'assorbimento dovuto all'eccitazione di elettroni dell'orbitale $1s$ sull'orbitale di antilegame π^* alla cui formazione concorrono gli orbitali p_z degli atomi di carbonio ibridizzati sp^2 . Questo picco è assente nel diamante dove tutti e tre gli orbitali p sono ibridizzati. Il picco a 290 eV è dovuto all'eccitazione di elettroni $1s$ su orbitali di antilegame σ^* e deriva quindi sia da siti sp^2 che sp^3 .

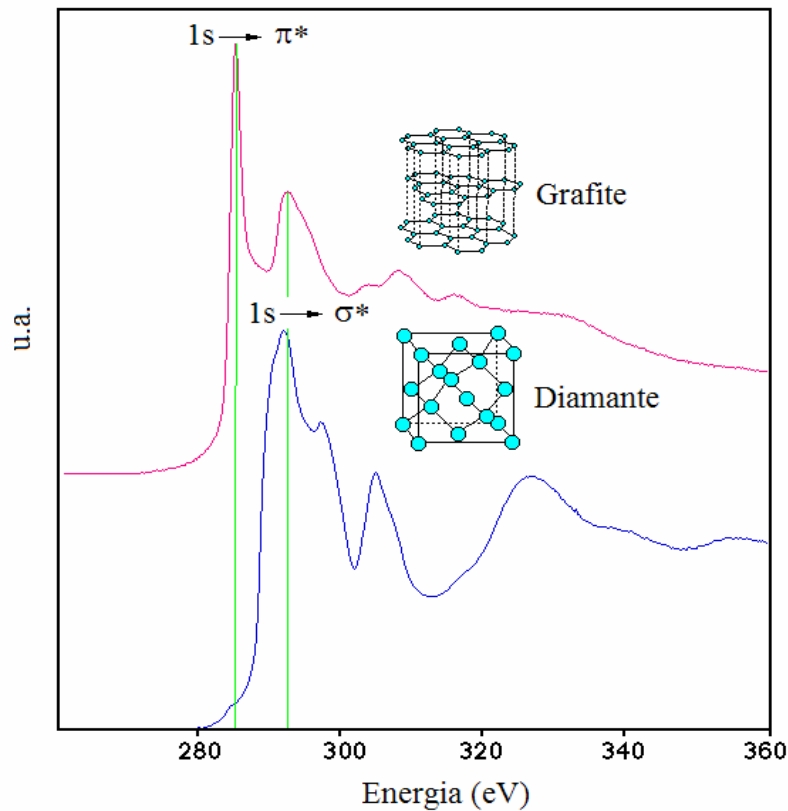


Fig. 1.23. Spettro EELS della grafite e del diamante.

Per determinare la frazione di carbonio sp^3 in un campione di film DLC viene fatta una deconvoluzione della porzione dello spettro di EELS dovuta all'assorbimento della K-edge del carbonio mediante due gaussiane in modo da poter comparare le intensità delle caratteristiche di assorbimento dovute a transizioni elettroniche $1s \rightarrow \sigma^*$ e $1s \rightarrow \pi^*$. La procedura è illustrata in Fig. 1.24 per campioni di a-C depositati per sputtering: il picco π^* viene ricavato mediante *fitting* con una gaussiana, il picco σ^* viene ricavato integrando lo spettro in un intervallo energetico che va dalla fine della gaussiana relativa al picco π^* fino ad un valore di *energy loss* pari a circa 320 eV. Il rapporto π^*/σ^* così determinato viene confrontato con quello ricavato da uno standard di a-C che presenta una percentuale di carbonio ibridizzato sp^2 pari al 100% ed un ordine cristallino limitato al nanometro e perciò comparabile con quello della maggior parte dei film DLC. La frazione di ibridizzazione sp^2 (χ) nel film viene ricavata dalla formula [21]:

$$\frac{(\pi^*/\sigma^*)_{DLC}}{(\pi^*/\sigma^*)_{std}} = \frac{3x}{4-x} \quad (1.12)$$

Uno svantaggio di questa tecnica è che il film deve venire staccato dal substrato sul quale è stato depositato.

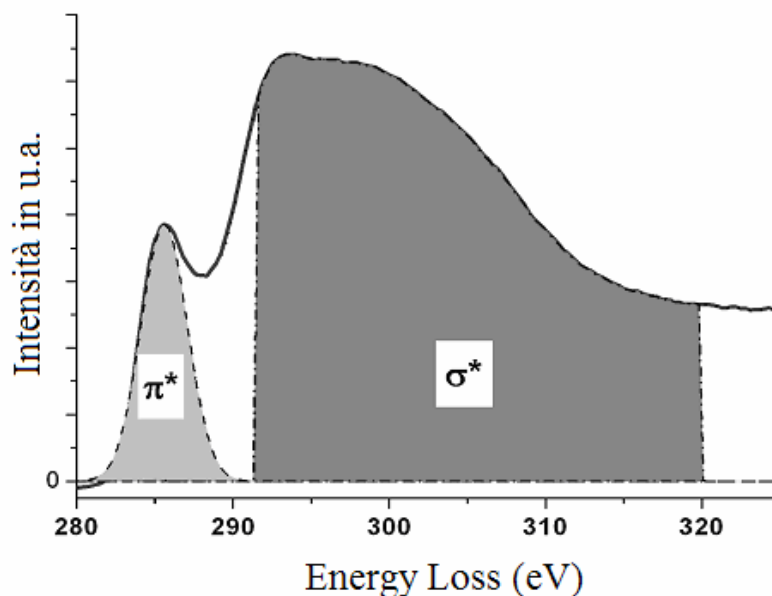


Fig. 1.24 Spettro EELS di un campione di a-C depositato per sputtering [21].

1.4.4 Raman

La spettroscopia Raman è il modo più tradizionale per determinare la struttura dei legami in un DLC film. Verrà dedicato un capitolo a parte per la discussione di questa tecnica.

Bibliografia:

- [1]. Laurence A. Nafie Cap 1, *Raman handbook of spectroscopy* Vol 28 Lewis and Edwards.
- [2]. R. Hauert, U. Müller, *Diamond Rel. Mater.* 12 (2003) 171-177.
- [3]. D. Sheeja, B.K. Tay, L. Yu, S.P. Lau, *Surf. Coating Technol.* 154 (2002) 289-293.
- [4]. D. Sheeja, B.K. Tay, S.M. Krishnan, L.N. Nung, *Diamond Rel. Mater.* 12 (2003) 1389-1395.
- [5]. M. Suzucki, T. Watanabe, A. Tanaka, Y. Koga, *Diamond Rel. Mater.* 12 (2003) 2061-2065.
- [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]. A. Grill, *Diamond Rel. Mater.* 12 (2003) 166-170.
- [9]. T. Yamamoto, H. Hyodo, *Tribology International* 36 (2003) 483-487.
- [10]. B.S. Satyanarayana, J. Robertson, W.I. Milne, *Diamond Rel. Mater.* 9 (2000) 1213-1217.
- [11]. W.I. Milne, B.S. Satyanarayana, A. Hart, J. Robertson, *App. Surf. Science* 159-160 (2000) 561-566.
- [12]. A.T. Dideikin, E. D. Eidelman, A.Y. Vul', *Solid State Communications* 126 (2003) 495-498.
- [13]. V.I. Merkulov, D.H. Lowndes, L.R. Baylor, S. Kang, *Solid State Electronics* 45 (2001) 949-956.
- [14]. J. Robertson, *Material Science and Engineering R* 37 (2002) 129-281.
- [15]. Wilhelm Kulish, *Deposition of superhard materials*, Springer (1999)
- [16]. R.V. Stuart, *Vacuum technolog, thin films and sputtering*, Academic Press (1983).
- [17]. P.J. Martin, *Handbook of thin film process technology*, IOP (1995).
- [18]. R. Berman, F. Simon, *Z. Elektrochem*, 59 (1955) 333.
- [19]. E.G. Spencer, P.H. Schmidt, D.C. Toy, F.J. Sansalone, *Appl. Phys. Lett.* 29 (1976) 118.
- [20]. A.C. Ferrari, S.E. Rodil, J. Robertson, W.I. Milne, *Diamond and Rel. Materials* 11 (2002) 994-999.

[21]. D. Galvan, Y.T. Pei, J. Th. M. De Hosson, A. Cavaleiro, Proceedings PSE 2004 (Surface coatings technology), settembre 13-17 2004, Garmish-Germany.

Capitolo 2

Deposizione di film sottili con tecnica ad arco catodico

2.1 La scarica ad arco catodico in vuoto

L'arco catodico in vuoto (*Cathodic Vacuum Arc*, CVA) è una scarica elettrica ad alta corrente, la corrente elettrica è portata da un plasma formato da elettroni e materiale ionizzato emesso dal catodo. Questo plasma condensa su qualsiasi superficie fredda venga a contatto e per questo motivo può essere utilizzato per la produzione di film sottili [1].

La vaporizzazione tramite arco avviene a basse pressioni quando la scarica elettrica, ad elevata corrente e bassa tensione, si manifesta tra due elettrodi posti a breve distanza. Il regime in cui opera l'arco in vuoto possono essere compresi dalla tipica curva Tensione-Corrente (V-I) di una scarica a basse pressioni riportata in Fig. 2.1.

Per correnti minori di 10^{-5} A, una scarica a basse correnti può essere mantenuta se si forniscono elettroni o se in qualche modo si eccita esternamente il sistema. Questo particolare fenomeno è denominato scarica di Townsend.

Quando si supera una corrente critica o se il potenziale applicato è sufficientemente elevato da ionizzare il gas, si forma una scarica che può autosostenersi, in presenza di un gas che fornisca atomi ionizzabili, (Scarica a bagliore normale): si ha così la formazione di una scarica luminescente generata da elettroni e ioni. Generalmente in questo tratto della curva un aumento della corrente non provoca un rilevante aumento della tensione, e non c'è un'apprezzabile erosione degli elettrodi.

Se però la corrente è aumentata ulteriormente (fino a circa 0.1 A) si nota un apprezzabile aumento della tensione (Scarica a bagliore anormale) e l'elettrodo caricato negativamente (catodo) è bombardato dagli ioni del gas che ne erodono la superficie. È proprio in questa zona della curva V-I che operano tutti i sistemi di deposizione per *sputtering*.

Aumentando ulteriormente la corrente si produce una scarica che si autosostiene in vuoto anche senza la presenza di un gas. Il catodo emette elettroni, e la scarica, che ha la

caratteristica di avere elevate correnti (centinaio di Ampere) e basse tensioni (qualche decina di Volt) può autosostenersi senza, appunto, l'immissione di gas nel sistema [2].

L'arco catodico in vuoto è, in verità, una scarica elettrica sostenuta da materiale proveniente dal catodo in un ambiente che altrimenti sarebbe davvero in vuoto. Prima che avvenga la scarica non c'è alcun materiale tra gli elettrodi che possa sostenere il fenomeno, di conseguenza bisogna prevedere un sistema di innesco in modo da superare la barriera di potenziale che è presente prima dell'evaporazione. In

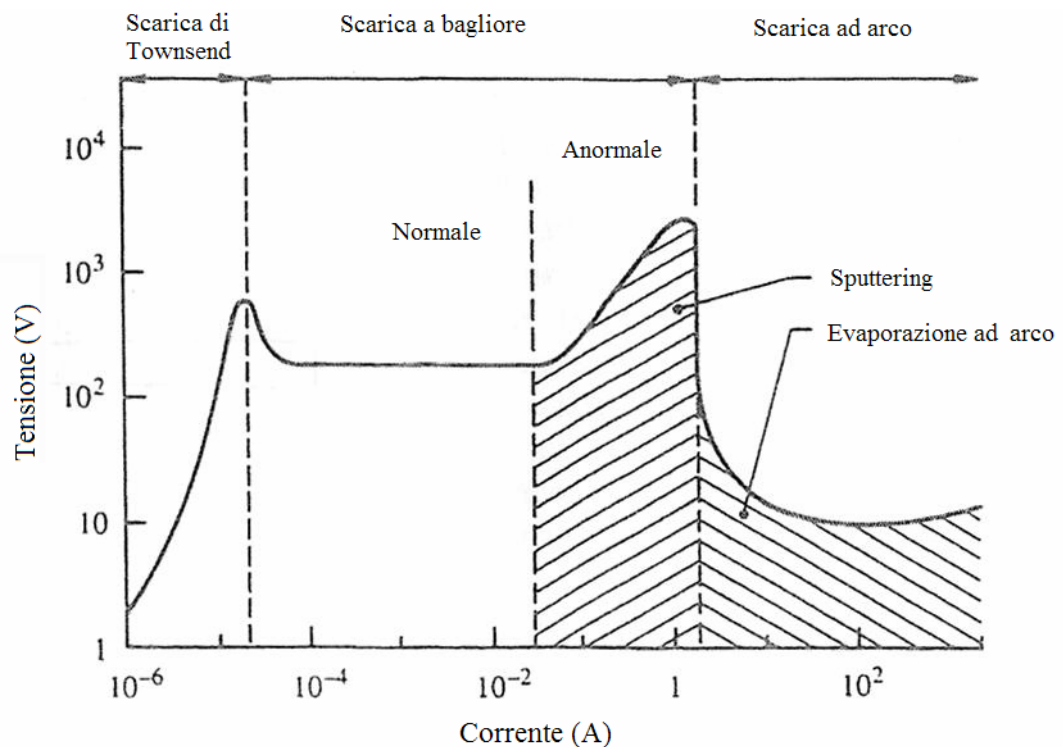


Fig. 2.1. Curva Tensione-Corrente applicata di una scarica in vuoto [2].

particolare si può intervenire o con inneschi meccanici (che mettono a contatto fisico gli elettrodi) oppure con inneschi ad alta tensione (in modo che una piccola zona del catodo riesca ad avere una sufficiente emissione elettronica tale da espellere materiale che servirà per autosostenere la successiva scarica).

I punti sul catodo che emettono materiale ionizzato prendono il nome di spot catodici (*Cathode Spots*, in seguito abbreviati in CS) e si presentano come luminosi ed in rapido movimento sulla superficie dell'elettrodo.

2.2 Arco catodico discreto

L'arco catodico discreto è stato il tipo di scarica utilizzata per la deposizione dei film DLC durante questo lavoro di tesi.

Nell'arco catodico discreto l'erosione di materiale avviene principalmente al catodo. Esso si trova allo stato solido e, generalmente, lavora a temperature inferiori ai 1000 K. Sulla superficie del catodo si forma, dopo che è stato innescato l'arco, un punto luminoso (*cathode spot*, anche abbreviato CS). I processi che avvengono in questo punto sono molto difficili da studiare e da quantificare. Si stima, tuttavia, che le dimensioni dello spot siano molto piccole ($10^{-8}\div 10^{-4}$ m²), che abbia una densità di corrente molto elevata, dell'ordine dei $10^4\div 10^{12}$ A/cm², e che si muova molto rapidamente sulla superficie del catodo (10^2 ms⁻¹). Questa velocità è, come si vedrà in seguito, influenzata da una serie di fattori come la composizione del catodo, la pressione e le specie di gas presenti in camera, ma principalmente il confinamento tramite l'applicazione di campi magnetici sulla sorgente. I parametri che influenzano lo spot sono numerosi; tra questi emergono come prioritari i seguenti:

- Superficie del target
- Diametro dello spot
- Tensione del catodo
- Densità di corrente
- Velocità e movimento dello spot
- Tempo di vita dello spot

Il processo che avviene sul CS non è del tutto chiaro. Si suppone però che l'elevata densità di corrente locale provochi un rapido riscaldamento di un piccolo volume di materiale del catodo, di conseguenza avviene un'evaporazione esplosiva tanto più violenta, quanto più è breve l'intervallo in cui avviene il rilascio energetico. In seguito lo spot si sposta in una zona adiacente e dà origine nuovamente a questo processo. All'anodo, invece, la densità di corrente è molto minore, di conseguenza l'erosione avviene, solamente al catodo.

Come anticipato, un parametro critico è la superficie del target: si è osservato che su di una superficie pulita l'arco tende a muoversi su un'area relativamente piccola, mentre su di un catodo rugoso tende a muoversi sull'intera superficie. Inoltre, sembrerebbe che l'arco tenda a seguire preferenzialmente le irregolarità superficiali presenti, quali abrasioni,

protuberanze e microcricche. Questi cammini preferenziali in particolare nelle abrasioni sono dovuti all'accumulo di elementi contaminanti [3,4].

Per misurare la grandezza dello spot esistono due tecniche: 1) *autograph method*, che utilizza il diametro del cratere lasciato dall'arco per generare una stima dello spot; 2) *fast registry method*, che stima le dimensioni partendo dalla più luminescente area presente sul catodo. Questi due metodi danno dei risultati abbastanza differenti. La corrente d'arco e la dimensione di singoli spot catodici sono correlate [10]. Come si può osservare dalla Fig. 2.2 questa relazione ha un andamento lineare per correnti superiori ai 50 A, mentre al di sotto di questo valore il diametro dello spot tende ad arrivare a 4 μm , quando la corrente è quasi zero. Da questo grafico si può facilmente ricavare che la maggiore densità di corrente si ha intorno ai 50 A ($\sim 10^8 \text{ Acm}^{-2}$). A correnti più elevate l'aumento del diametro del cratere riduce la densità di corrente [5].

Valori medi dei diametri misurati analizzando il cratere lasciato sulla superficie (*autograph method*) sono intorno ai $7 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$.

Studi sulle dimensioni dello spot utilizzando tecniche fotografiche ad alta velocità riportano che la zona luminosa impressionata sulla pellicola ha dimensioni che variano da $1.4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$ a $5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$, con densità di corrente da $1.3 \cdot 10^5 \text{ Acm}^{-2}$ a $7.8 \cdot 10^5 \text{ Acm}^{-2}$. Gli spot singoli hanno invece un'area stimata di $2.1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$ [5].

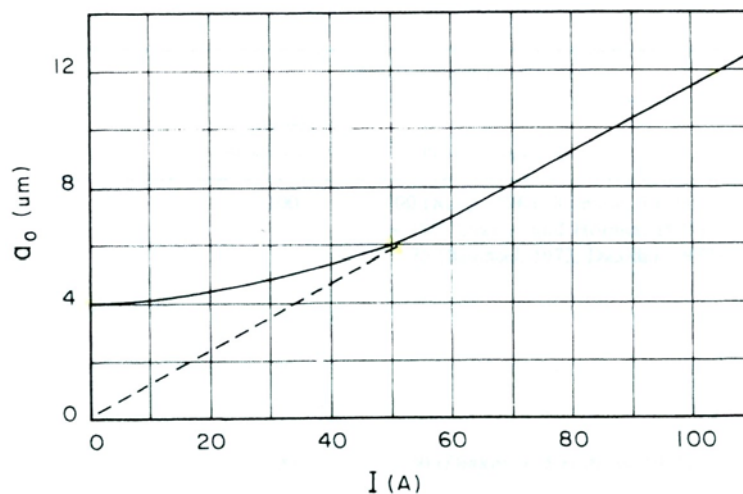


Fig. 2.2. Dipendenza del più probabile diametro di un cratere dalla corrente di arco [5].

La tensione del catodo è un parametro in letteratura considerato generalmente non molto importante. Essa dipende dalla composizione del catodo, dalla disposizione degli elettrodi nella camera, dalla pressione e specie di gas impiegati nel processo e dai campi magnetici applicati. La tensione assume valori che variano da una decina di Volt fino a 40 V (Tabella 2.1).

La densità di corrente, come già accennato in precedenza, dipende dai medesimi parametri che influenzano la d.d.p. tra gli elettrodi. Aumentando eccessivamente la corrente si ha inizialmente che aumenta la dimensione degli spot catodici e quindi la densità di corrente diminuisce, in seguito l'arco trova energeticamente favorevole dividersi dando luogo a più spot di superficie ridotta sulla superficie del target, in questo modo possono essere osservati più archi contemporaneamente e la densità di corrente torna a salire. Lo schema riportato in Fig. 2.3 riassume la variazione di densità di corrente e di dimensione e numero di un CS al variare della corrente d'arco.

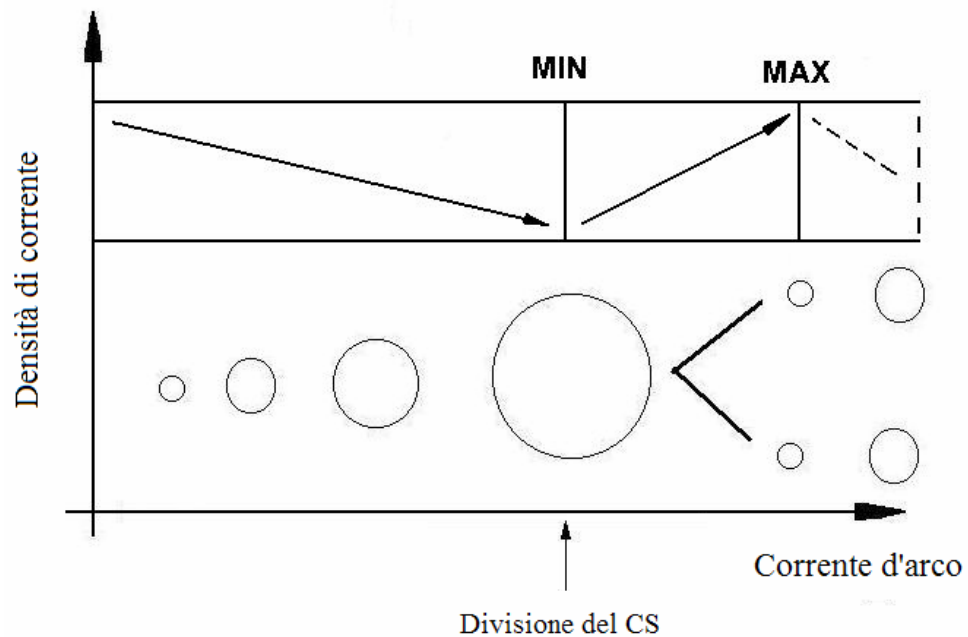


Fig. 2.3 Schema dell'andamento della densità di corrente e della dimensione di un CS in funzione della corrente d'arco.

I risultati di uno studio [5] su questo fenomeno per alcuni metalli (Zn, Bi, Pb, Al e Cu) sono visualizzati in Fig. 2.4. dove viene presentato un grafico che riporta il numero di CS che si formano in funzione della corrente applicata (corrente d'arco). Questi dati evidenziano come la corrente richiesta per avere una divisione dello spot sia una funzione lineare e crescente di $T_B \cdot \lambda^{1/2}$, dove T_B è la temperatura di ebollizione e λ la conducibilità termica.

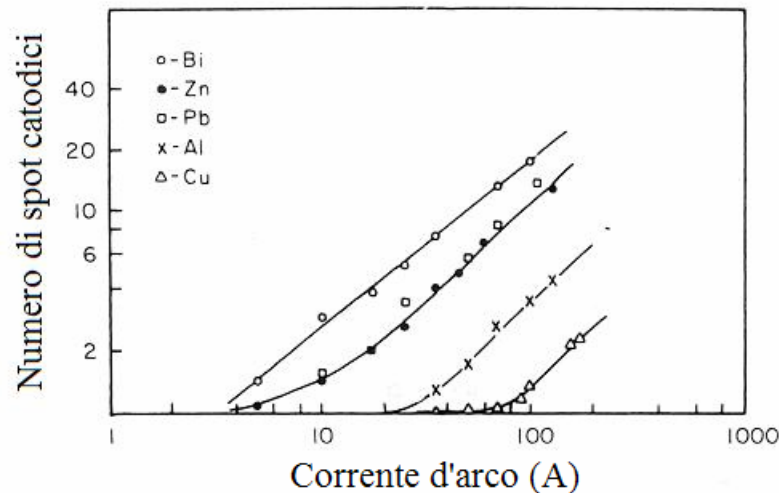


Fig. 2.4. Numero medio di spot catodici in funzione della corrente di arco applicata per vari metalli [6].

Lo studio della velocità e del movimento dell'arco sulla superficie del catodo è un parametro importante da prendere in considerazione, sia per evitare un'erosione localizzata, sia per evitare una fusione del target. Generalmente la scarica si muove sulla superficie in modo casuale, se ci si trova in assenza di campi magnetici applicati o d'altri sistemi di confinamento [6]. È da notare che se applicato un campo magnetico parallelo alla superficie del catodo, lo spot si muove con un moto retrogrado, cioè contrario alla direzione della forza $\mathbf{F} = q \cdot (\mathbf{v} \times \mathbf{B})$, dove q è la carica dello ione e \mathbf{v} la sua velocità. Il moto dei CS è retrogrado fin tanto che la pressione in camera rimane bassa; quando la pressione raggiunge un valore critico il moto cambia e assume la direzione stabilita dalla forza di Lorentz. Oggigiorno non è ancora stata data una spiegazione accettabile al moto retrogrado dei CS e nemmeno all'esistenza di una pressione che inverte la direzione di questo movimento [7].

Studi sulla variazione della velocità di spostamento dell'arco in funzione del campo magnetico applicato [8] riportano che, per valori di campo applicati inferiori a 2×10^{-2} T la velocità ha una dipendenza lineare dal campo ed arriva fino a 15 ms^{-1} . Aumentando il campo la velocità tende a salire, ma più lentamente e non linearmente, inoltre non sono stati osservati valori di velocità superiori ai 30 ms^{-1} . Si è inoltre notato che all'aumentare della pressione in camera si riduce la velocità dell'arco [7].

2.3 Arco catodico pulsato

Le sorgenti ad arco pulsato, come quella utilizzata per deporre i film di carbonio durante questo lavoro di tesi, sono molto simili alle sorgenti per arco catodico continuo, con la differenza che l'alimentatore non fornisce una corrente DC, ma pulsata. Questa tecnica è, quindi, più semplice, meno costosa, e permette di avere sorgenti più compatte, eliminando i problemi di raffreddamento del target che devono assolutamente essere presi in considerazione nelle sorgenti alimentate in corrente continua. La fisica che sta alla base della generazione del plasma è identica a quella delle sorgenti DC, anche se ci sono delle differenze che rendono questa tecnica molto interessante. È importante analizzare le caratteristiche del plasma che si forma: esso può essere generato da ogni target di metallo solido e ha la peculiarità di essere altamente ionizzato e di avere una minore contaminazione da macroparticelle rispetto alle sorgenti per arco catodico continuo. Gli ioni emessi hanno un'energia che varia dai 20 ai 200 eV, per elementi con elevato numero atomico.

2.4 Materiale emesso dal catodo

Il flusso di materiale che è emesso da una sorgente per arco catodico discreto o pulsato è composto da ioni, cluster fusi o solidi (a seconda del materiale del target) in gergo chiamati macroparticelle, elettroni e da una piccola parte di atomi neutri. Come detto in precedenza, uno dei grandi vantaggi di questa tecnica è proprio l'alto grado di ionizzazione del plasma generato. Da varie indagini effettuate si è osservato che gli atomi neutri emessi sono all'incirca l'1-2% e che la maggior parte delle macroparticelle è espulsa a bassi angoli (tra 0° e 30°), mentre il flusso di ioni è principalmente emesso in una direzione perpendicolare al piano del catodo.

Si è verificato che per numerosi materiali non esiste una spiccata dipendenza tra la velocità di erosione del target e la corrente d'arco; la dipendenza maggiore si verifica, come si può vedere dalla Fig. 2.5, solamente per metalli con temperatura di fusione minore (Pb, Sn, Cu) [9].

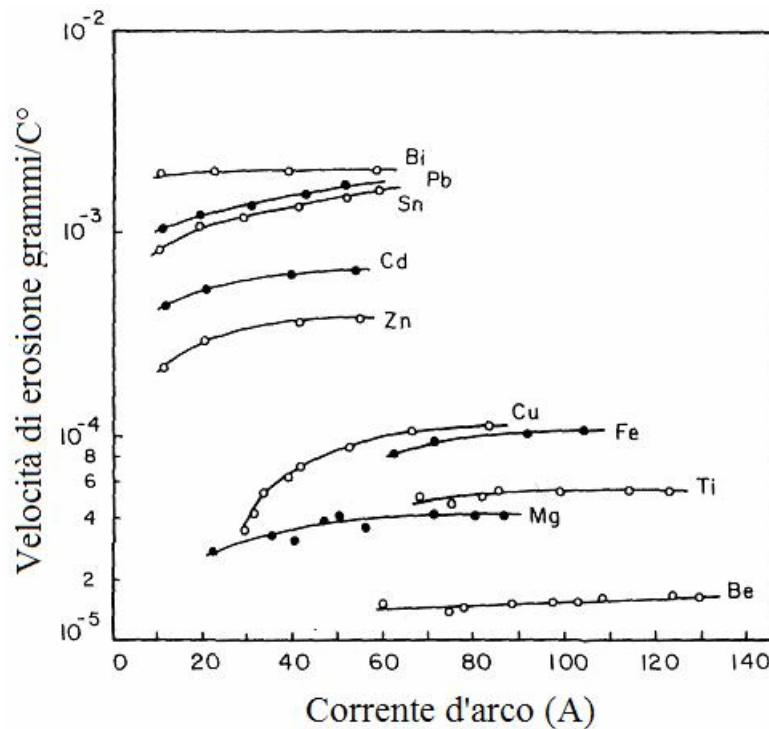


Fig. 2.5. Velocità di erosione per vari metalli in funzione della corrente d'arco [9].

La velocità di erosione dipende da diverse variabili, tra cui la corrente d'arco, il periodo di tempo per il quale lo stesso rimane acceso e le dimensioni del catodo. La velocità di erosione è determinata dalla seguente equazione:

$$W_{total} = \frac{\Delta m_c}{I_e n \Delta t}, \tag{2.1}$$

dove n è il numero di sequenze d'arco, Δt è la durata della loro scarica, Δm_c la massa persa dal catodo, I_e è la corrente dell'arco. Da questa si osserva che l'erosione è connessa all'energia che è immessa nel catodo [10].

2.4.1 Emissione ionica

Per poter caratterizzare l'emissione di ioni bisogna valutare: l'energia, la carica e la percentuale di ioni emessi rispetto al materiale espulso.

Gli ioni emessi dallo spot catodico sono caricati positivamente e si osserva che hanno un'energia maggiore di quella che ci si aspetterebbe dalla differenza di potenziale esistente tra catodo e anodo.

Ci sono diverse misure sull'energia media degli ioni emessi da catodi differenti e la Tabella 2.1 ne riassume alcuni. Da notare che il carbonio presenta una trascurabile frazione

di ioni multicaricati, questo facilita il calcolo dell'energia di deposizione dato che è possibile assumere che il 100% degli ioni di carbonio emessi dal target siano caricati 1+.

Tabella 2.1. Proprietà degli ioni emessi da un arco catodico, al variare del materiale del catodo [2].

Materiale	Tensione Arco (V)	Flusso medio di Ioni			Frazione di ioni					
		e	V	eV	+1	+2	+3	+4	+5	+6
C	16	1.04	27	30	96	4				
	20	1.02	34	34	98	2				
		1.00			100					
Mg	14.2	1.50	33	49	50	50				
	16	1.63			37	63				
Al	20	1.42	46	66	60	38	2			
	20	1.58	39	62	49	44	7			
	20.5	1.48			56	39	5			
Ca	13	1.47	28	41	53	47				
Ti	20	1.79	42	76	27	67	6			
		1.65	31		40	55	5			
	20.5	2.05			6	82	12			
Cr	19.5	2.02	38	76	16	68	14	2		
	20	1.82			25	67	8			
Fe	19	1.47	72	106	54	46	0.5			
	20.5	1.73			33	64	3			
Ni	18	1.37	43	59	65	33	2			
	18.5	1.54	34.5	53	48	48	3			
	20	1.51			53	44	3			
Cu	22	1.70	48	82	38	55	7	0.5		
	20.5	1.70			44	42	14			
Zn	14	1.14			86	14				
Zr	21.5	2.17	46	100	14	60	21	5		
	22	2.33			9	55	30	6		
Mo	28	2.86	53	152	3	33	42	19	3	
	24.5	2.35			14	47	28	11		
Ag	16.5	1.36	44.5	61	65	34	1			
	19	1.77			32	59	5			
Cd	10.8	1.003	16	15.8	99.7	0.3				
Ta	24	2.72	65	178	13	35	28	13	10	0.3
W	28	2.74			8	34	36	19	3	

Sono state proposte due teorie [2] per giustificare la creazione di ioni con energia maggiore rispetto alla differenza di potenziale esistente tra gli elettrodi. Nella prima, conosciuta con il nome di “*potential hump*” (gobba di potenziale), gli ioni generati dai CS vengono espulsi dal catodo e proiettati verso una regione positiva che si forma immediatamente sopra al target. Nella Fig 2.6 è visibile l'andamento del potenziale in funzione della distanza dal catodo, la regione di plasma caricata positivamente accelera alcuni ioni e respinge quelli che non hanno energia sufficiente per attraversarla. Questa zona di plasma si trova ad un potenziale di circa 50 V sopra al catodo. Questa d.d.p. è sufficiente ad accelerare gli ioni espulsi fino all'energia che sperimentalmente si osserva.

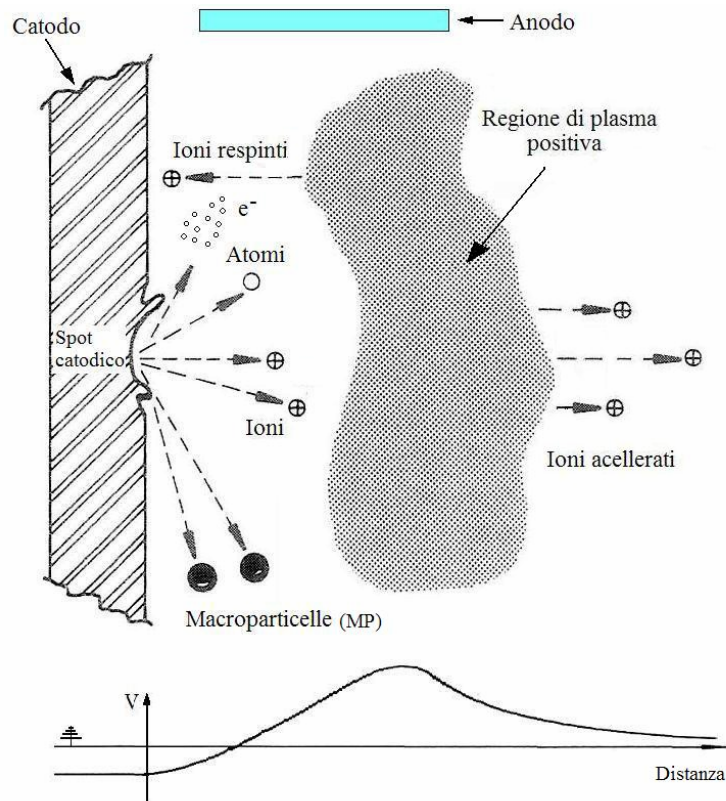


Fig. 2.6. Schema delle emissioni provenienti da uno spot catodico e diagramma della distribuzione del potenziale [2].

La seconda teoria giustifica l'aumento dell'energia degli ioni grazie a un trasferimento di momento dal flusso di elettroni emessi dai CS agli ioni, per mezzo di collisioni [2].

Un modello preciso che giustifichi questa elevata energia degli ioni non è ancora stato elaborato ed in ogni caso si pensa che entrambi i meccanismi sopra citati operino in simbiosi all'interno del plasma.

La regione dello spot catodico e quella tra gli elettrodi sono zone in cui si ha un'intensa emissione di fotoni. Studi spettroscopici hanno evidenziato la presenza di particelle neutre con energia di circa 5 eV e di ioni con energie comprese tra 50÷60 eV che si spostano in direzione normale alla superficie del target.

2.4.2 Emissione elettronica

Studi sull'emissione elettronica di un arco catodico hanno stimato che l'energia degli elettroni va dai 3 ai 6 eV per un elettrodo di Cu, e la loro densità è all'incirca di

$1\div 5 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$. Questi elettroni possono essere eventualmente utilizzati per vaporizzare materiale da un anodo, questo fenomeno viene utilizzato nelle sorgenti ad arco anodico [11].

2.4.3 Emissione di macroparticelle (MP)

Le macroparticelle (o macrogocce) prodotte da un arco catodico sono delle piccole gocce di materiale fuso (nel caso del carbonio si tratta addirittura di frammenti solidi) con dimensioni dai 10 nm ai 100 μm . Il termine **macroparticella** non è quindi utilizzato per definire la dimensione di questi cluster. La Fig. 2.7, eseguita con un microscopio elettronico, visualizza delle macroparticelle di rame su un film di rame; la dimensione della goccia maggiore è di circa 4 μm [12]. In Fig 2.8 è invece riportata un immagine SEM di un campione DLC depositato durante il lavoro di tesi. Si nota che mentre le macroparticelle di Cu derivano da gocce fuse del metallo che solidificano poi sulla superficie del film, quelle di grafite sono appunto schegge del target che si staccano dai CS a causa dell'effetto esplosivo dovuto all'emissione del plasma. La struttura solida delle macroparticelle di grafite permette loro di rimbalzare con maggior efficacia all'interno della camera di deposizione aumentando la probabilità di impattare sul film in crescita.

La formazione delle macroparticelle è di importanza cruciale perché la loro presenza sulla superficie ed all'interno dei film influenza in modo negativo la qualità dei ricoprimenti depositati.

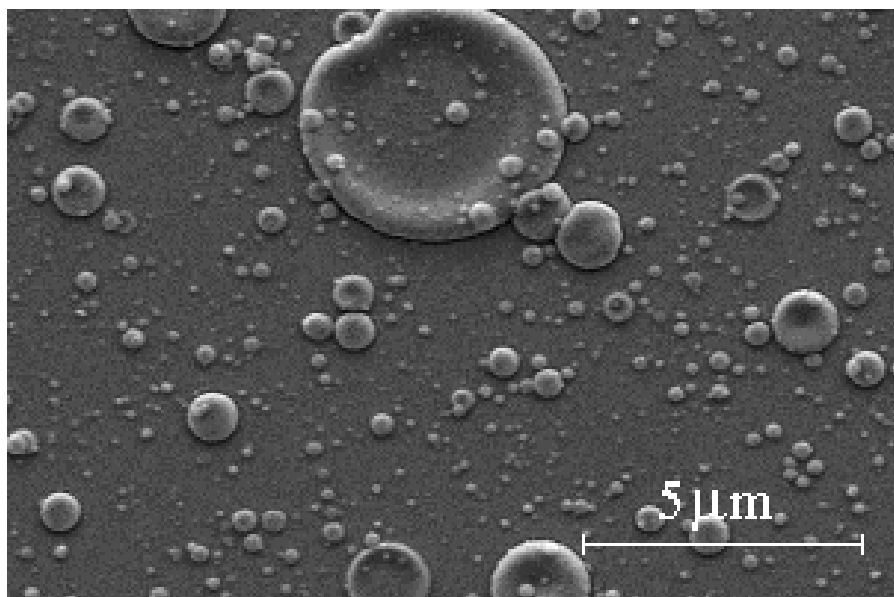


Fig. 2.7. Fotografia al microscopio elettronico di macroparticelle di Cu su un film di Cu depositato tramite arco catodico pulsato [12].

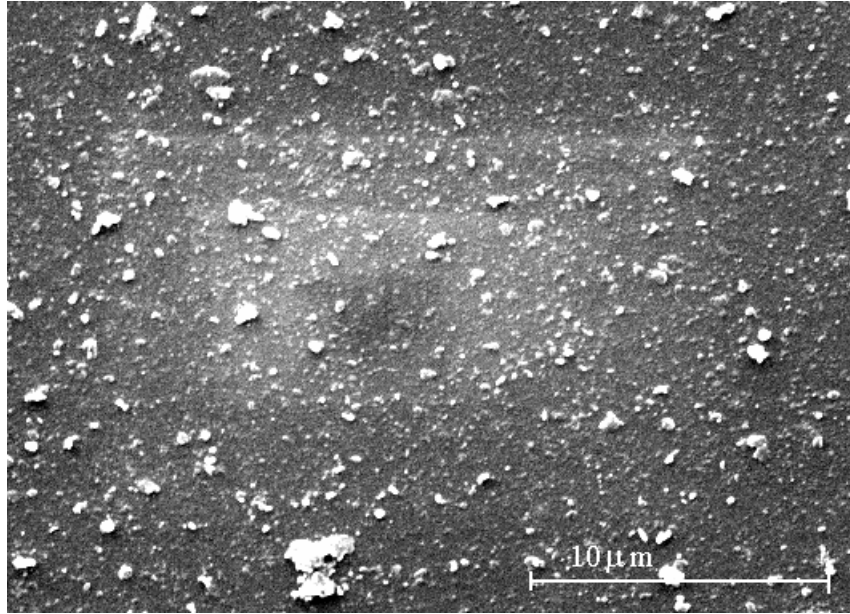


Fig. 2.8. Fotografia al microscopio elettronico di macroparticelle di grafite su un campione DLC depositato durante il lavoro di tesi mediante arco catodico pulsato.

Il numero di MP emesse è una funzione che decresce esponenzialmente in funzione della grandezza delle stesse, per cui se ne trovano molte di piccole e meno di grandi. La direzione di emissione è prevalentemente a basso angolo: entro 30° dalla superficie del catodo [2]. La velocità di erosione dovuta alle macroparticelle può essere stimata dall'equazione (2):

$$W_{mp} = W_{total} - \frac{fm_i}{eZ}, \quad (2.2)$$

dove W_{total} rappresenta la velocità d'erosione totale del catodo ed è ricavata dalla (2.1), f la frazione di corrente ionica (~ 0.1), m_i ed eZ sono rispettivamente la massa e la carica degli ioni.

E' importante dire che il potenziale di bias non ha alcuna influenza sull'emissione delle macroparticelle, è infatti unicamente correlato all'energia con cui gli ioni arrivano ai substrati.

Sono stati elaborati due modelli per spiegare l'emissione di macroparticelle da uno spot catodico:

- il primo modello prende il nome di *Modello ad espansione di plasma (plasma expansion model)* [14], si basa sul bombardamento da parte degli ioni appartenenti alla regione di plasma positiva situata subito sopra al catodo. Come

viene illustrato nello schema di Fig. 2.9, questi ioni vengono accelerati verso la superficie liquida dello spot catodico generando una pressione che spinge il materiale fuso verso i bordi del cratere dando così luogo ad un'emissione di macroparticelle prevalentemente a bassi angoli, come viene osservato sperimentalmente.

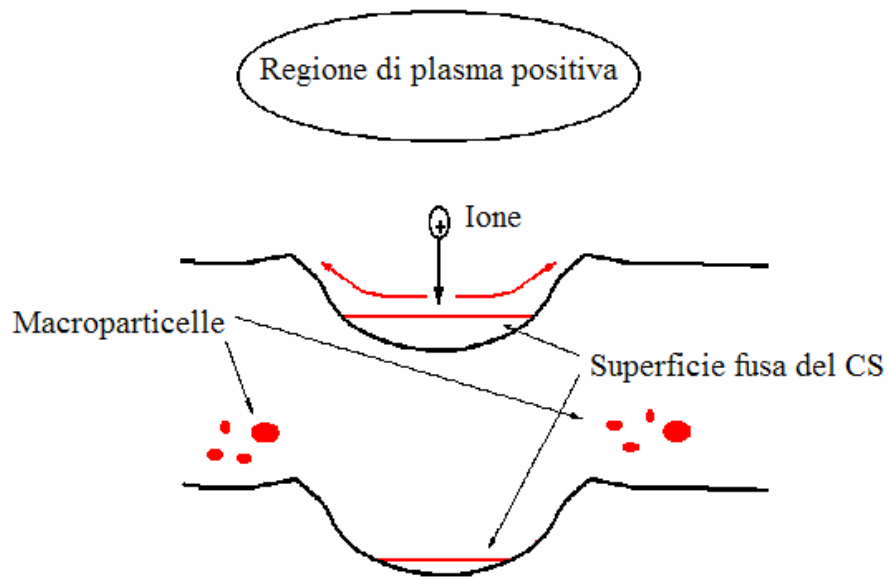


Fig. 2.9. Schema dell'emissione di macroparticelle secondo il modello ad espansione di plasma.

- Il secondo modello proposto è conosciuto col nome di *Modello ad emissione esplosiva (explosive emission model)* [14]. Il modello assume che l'emissione elettronica sia concentrata su piccole protrusioni presenti sui bordi degli spot catodici, il vertiginoso aumento di temperatura localizzato in corrispondenza di queste strutture provoca un'esplosione con una pressione locale che arriva fino a 2×10^8 mbar. L'esplosione provoca l'emissione di macroparticelle e la creazione di altre protrusioni. Il fenomeno dell'emissione esplosiva è schematizzato in Fig. 2.10.

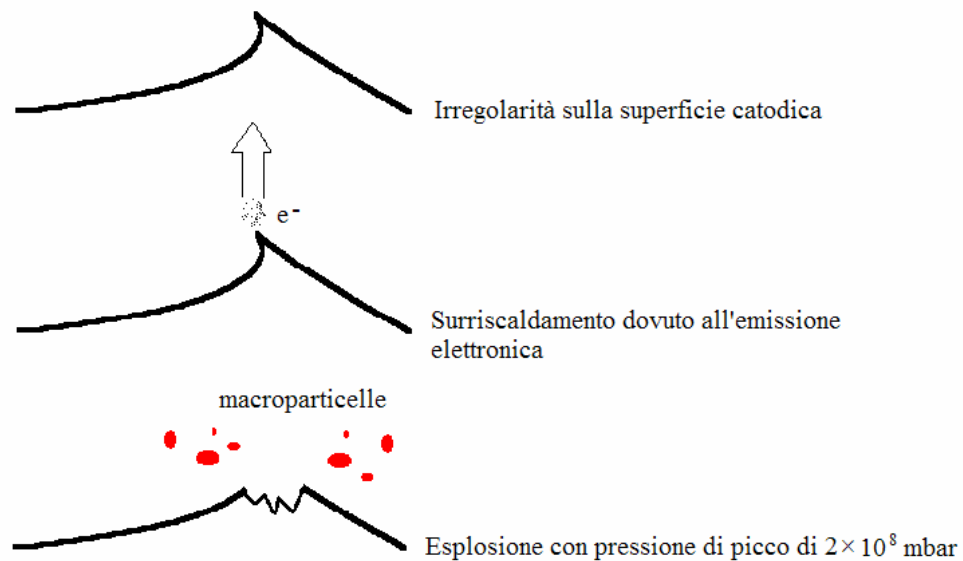


Fig. 2.10. Schema dell'emissione di macroparticelle secondo il modello ad emissione esplosiva.

L'emissione di macroparticelle aumenta al diminuire del punto di fusione del materiale che si vuole depositare, infatti i materiali refrattari con un buon raffreddamento del catodo riescono ad avere una bassa produzione di macroparticelle.

Queste macroparticelle sono da evitare nella deposizione di film di buona qualità; esse sono emesse a bassi angoli e di conseguenza si possono utilizzare dei filtri che deflettono gli ioni per evitare che giungano fino al substrato dove si vuole eseguire la deposizione.

Un'altra tecnica che permette di ridurre il numero è l'applicazione di un campo magnetico perpendicolare o con configurazione ad arco sulla superficie del target al fine di aumentare la densità del plasma e uniformare l'erosione del target grazie al movimento retrogrado degli spot. L'utilizzo di sorgenti che funzionino con corrente pulsata permette di ridurre la temperatura del catodo durante la deposizione riducendo anche l'emissione delle macroparticelle [2]. Ulteriori accorgimenti per la riduzione della temperatura riguardano l'utilizzo di catodi dotati di efficienti circuiti di raffreddamento ad acqua, operare riducendo la corrente di arco e aumentando la distanza tra sorgente e substrato.

Tutti questi accorgimenti sono stati utilizzati fin dalle prime deposizioni di film DLC, tuttavia, come si discuterà nel capitolo relativo all'analisi dati, i film depositati risultano altamente contaminati dalla presenza di macroparticelle grafittiche.

2.5 Film DLC depositati tramite tecnica ad arco catodico in vuoto (CVA)

Il plasma generato in un sistema di deposizione ad arco catodico discreto ha caratteristiche esclusive per la deposizione di film DLC di tipo ta-C che possono raggiungere percentuali di ibridizzazione sp^3 vicine al 90% [15].

L'altissima percentuale di ionizzazione del plasma (fino al 90%) permette di poter variare con precisione, attraverso un potenziale negativo applicato ai substrati (potenziale di bias), l'energia di deposizione. Una stretta distribuzione energetica degli ioni incidenti permette di produrre film con energia centrata attorno ai 100 eV dimostratasi essere l'energia che porta alla formazione di ta-C con più alta percentuale di ibridizzazione sp^3 [16]. L'elevata densità di corrente emessa dai CS (10^4 - 10^8 A/cm²) permette velocità di crescita del film molto elevate (raggiunte velocità di 6 nm/s per le deposizioni effettuate durante il lavoro di tesi) rispetto ad altre tecniche di deposizione in vuoto tipo sputtering o MSIB, questa caratteristica fa dell'arco una tecnica di deposizione adatta ad utilizzi industriali dove spesso viene privilegiata la velocità di deposizione rispetto alla qualità del film. La tecnica di deposizione per arco è anche una tecnica molto "pulita", potendo l'arco essere innescato a pressioni basse fino ai 10^{-9} mbar, questo permette di depositare film DLC privi di idrogeno.

Durante la formazione dell'interfaccia film-substrato il continuo bombardamento ionico aumenta l'interdiffusione del carbonio sul substrato e aumenta, di conseguenza, l'adesione del film.

Il grande svantaggio della tecnica di deposizione ad arco catodico è l'emissione di macroparticelle che abbassano la qualità dei film depositati.

2.6 Apparato di deposizione utilizzato

L'apparato di deposizione utilizzato è riportato in Fig. 2.11. È formato da una camera verticale sulla cui flangia inferiore è montata la sorgente ad arco, nella flangia superiore della camera è inserito il portacampioni descritto al cap. 4. La camera di deposizione è collegata al sistema di pompaggio attraverso un lungo raccordo a forma di "T". Il vantaggio di avere la camera di deposizione lontana dal sistema di pompaggio permette di evitare che macroparticelle possano arrivare fino alla pompa turbomolecolare mettendone in pericolo il funzionamento. Per lo stesso motivo i sensori per la misura del vuoto sono situati dopo il raccordo a T, giusto prima del sistema di pompaggio.

Tra i sensori ed il sistema di pompaggio è posizionata una valvola elettropneumatica *Gate* che serve per isolare le pompe dalla camera di deposizione. In caso di improvvisa interruzione di corrente la valvola si chiude automaticamente evitando il reflusso dell'olio proveniente dalla pompa rotativa in camera di deposizione.

Attorno alla camera di deposizione, al raccordo a T ed attorno ad ogni flangia sono state sistemate delle fasce riscaldanti per effettuare il *Baking*. Questa operazione consiste nel riscaldare il sistema da vuoto a temperature di circa 170°C per favorirne il degassaggio e poter raggiungere pressioni di 2×10^{-9} mbar.

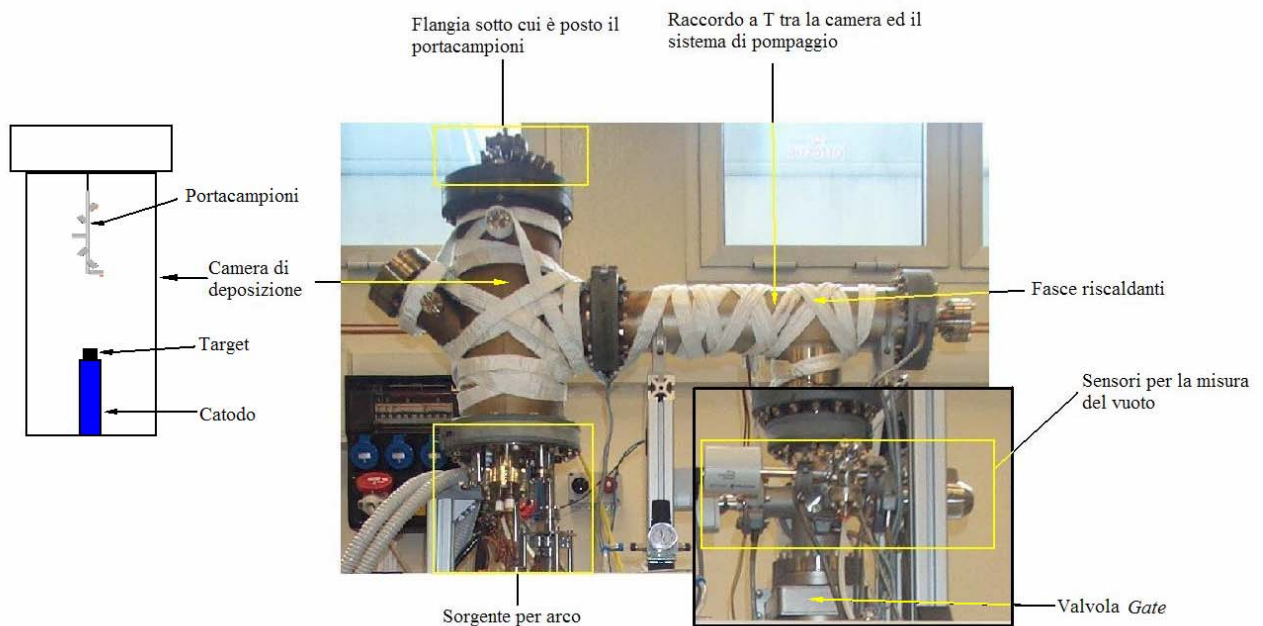


Fig. 2.11. Sistema di deposizione ad arco catodico discreto utilizzato durante il lavoro di tesi. Sulla parte sinistra della figura è schematizzato l'interno della camera di deposizione.

In Fig. 2.12 è riportato lo schema funzionale del sistema da vuoto. Come si può osservare, per il prevuoto (fino a 10^{-3} mbar) il sistema di deposizione è dotato di una pompa rotativa da $20 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$. Per raggiungere regimi di ultra alto vuoto il sistema è dotato di una pompa turbomolecolare da $60 \text{ lt}\cdot\text{sec}^{-1}$.

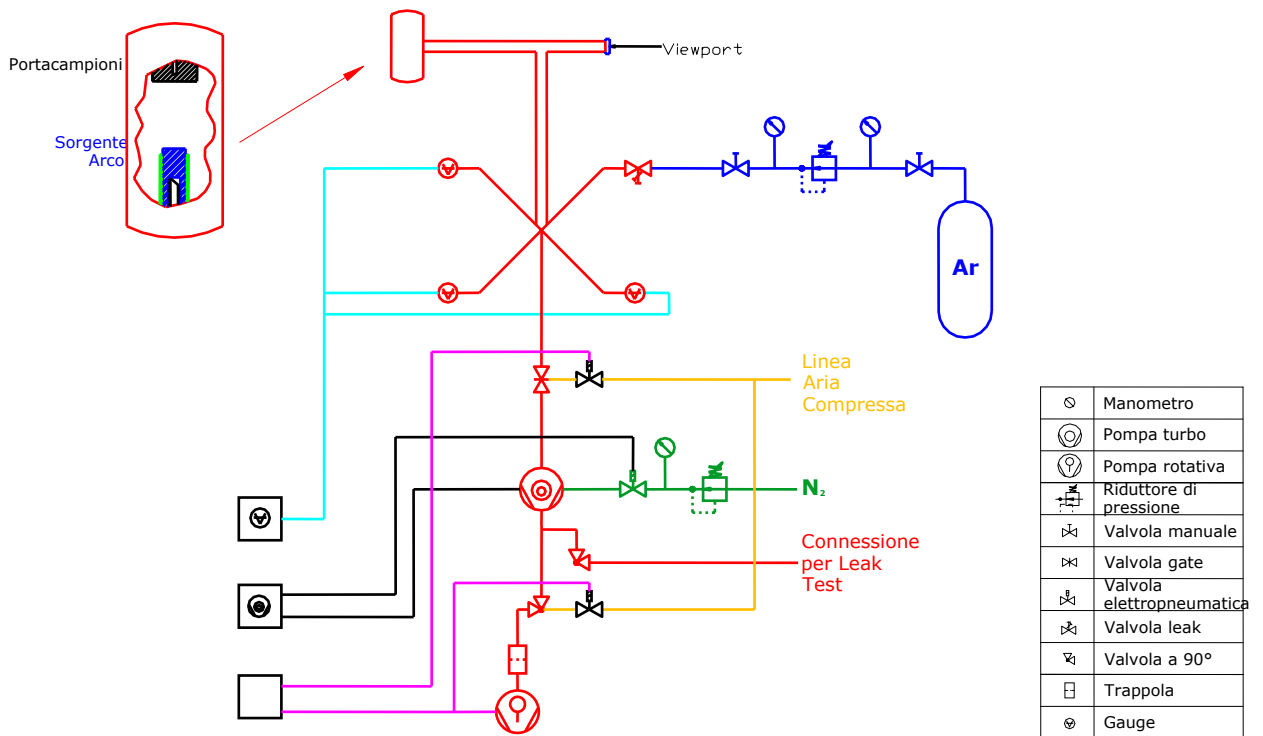


Fig. 2.12. Schema funzionale sistema da vuoto.

Subito dopo la pompa rotativa si trova una trappola in lana di rame (allo scopo di assorbire eventuale *backstreaming* d'olio), una piccola valvola elettropneumatica ed una "T" collegata ad una valvola manuale. In questo modo, chiudendo la valvola elettropneumatica e aprendo quella manuale, si può eventualmente isolare la rotativa dal sistema e si può collegare al raccordo a "T" un rilevatore di fughe per eseguire un *leak test* sul sistema, senza dover interrompere il pompaggio in camera.

I vacuometri, collegati alla croce centrale, sono un *Bayard Alpert* (per misurare pressioni nell'intervallo da 10^{-4} a 10^{-9} mbar), uno a ionizzazione (per misurare pressioni nell'intervallo tra 10^{-4} a 10^{-6} mbar) ed un capacitivo (in grado di misurare da pressione ambiente fino a 10^{-4} mbar). I sensori servono per poter misurare il livello di vuoto in un intervallo di pressioni che va da quella ambiente fino ai 2×10^{-9} mbar, inoltre durante la deposizione viene tenuto in funzione solamente il capacitivo (dato che la pressione in camera oscilla tra i 10^{-3} e i 10^{-4} mbar), gli altri sensori, più delicati, devono essere tenuti spenti per evitare che l'oscillazione del valore di pressione possa danneggiarli.

In Fig. 2.13 si può vedere una fotografia dell'intero sistema. Sono indicati gli alimentatori per la corrente d'arco e per la tensione di bias, i display per il controllo del livello di vuoto in camera e per il controllo delle condizioni di lavoro della pompa turbomolecolare.

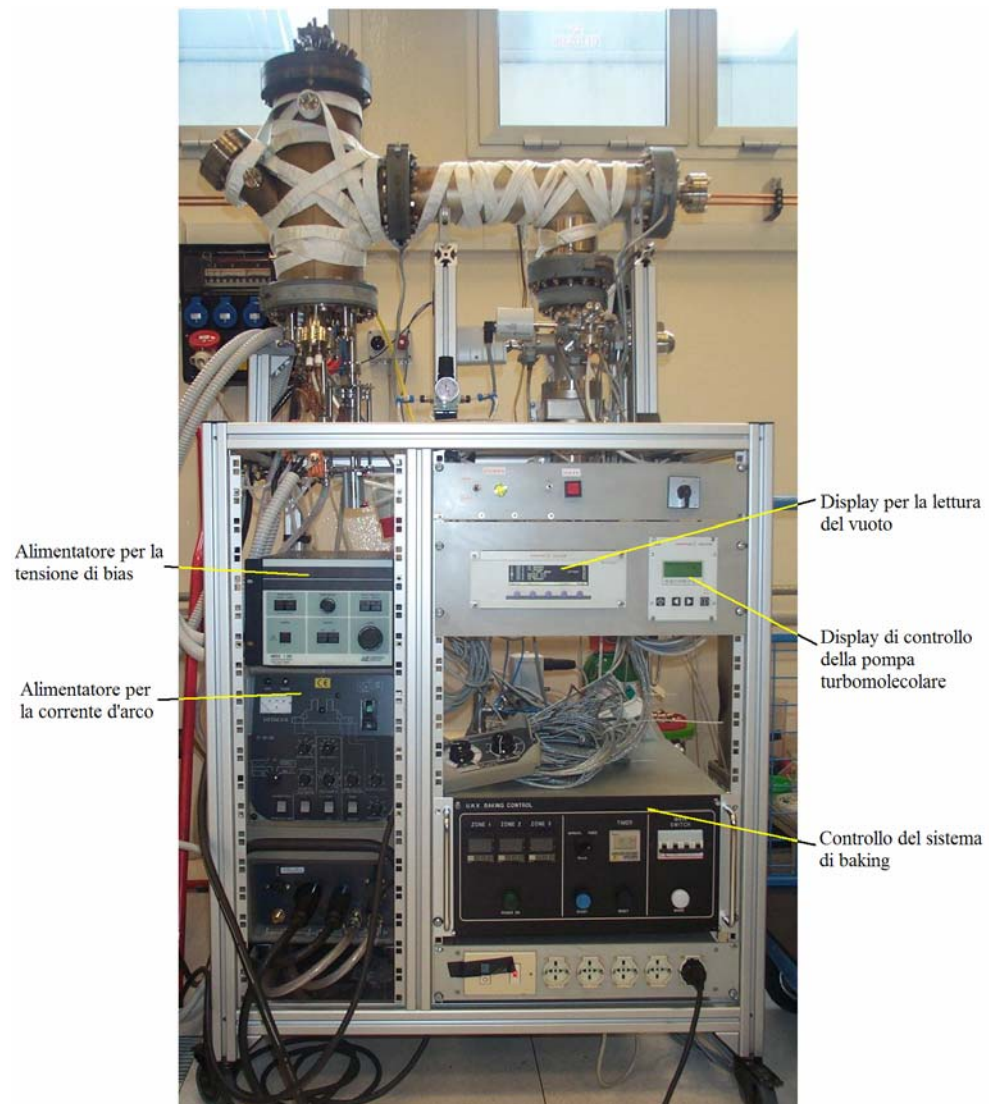


Fig. 2.13. Fotografia dell'intero sistema di deposizione, progettato e costruito durante un precedente lavoro di tesi presso i LNL [12].

Il cuore del sistema di deposizione è la sorgente per l'arco la cui posizione sul sistema di deposizione è indicata in Fig. 2.11. Si tratta di una flangia del tipo CF150 su cui è montato il catodo, sulla cui sommità viene posto il target, l'anodo ed il trigger d'innesco per l'arco.

In Fig. 2.14 è riportata un immagine della sorgente utilizzata per la deposizione CVA dei film DLC durante il lavoro di tesi. Sono indicati l'anodo raffreddato ad acqua, composto da un tubo d'acciaio cavo con diametro interno di 8 mm avvolto a spirale attorno al catodo su cui poggia il target di grafite. Il catodo è fatto di rame e raffreddato ad acqua, attorno al catodo è posizionato un tubo di allumina che ha lo scopo di confinare gli spot catodici solo sulla superficie del target, senza questo tipo di confinamento l'arco sarebbe

libero di correre giù dal target e lungo il catodo di rame. Sicuramente l'allumina sarà una fonte di contaminazione durante la deposizione dei DLC, i CS infatti nel momento in cui vengono riflessi dal tubo ionizzeranno una piccola parte d'allumina.

Un ulteriore tipo di confinamento è dovuto alla presenza di un magnete cilindrico di NdFeB posto internamente al catodo, vicino alla sua sommità. L'arco tende a spostarsi prevalentemente nelle zone a minor angolo tra linee del campo magnetico e superficie del target sono minori [2]. Il trigger d'innescò in tungsteno è messo a massa (ha lo stesso potenziale anodico) ed è collegato ad un pistone elettropneumatico che permette di portarlo a contatto con il target innescando così la scarica ad arco. Il portacampioni, non visibile in Fig. 2.14 si trova esattamente in asse col catodo ad una distanza di 130 mm dal target.

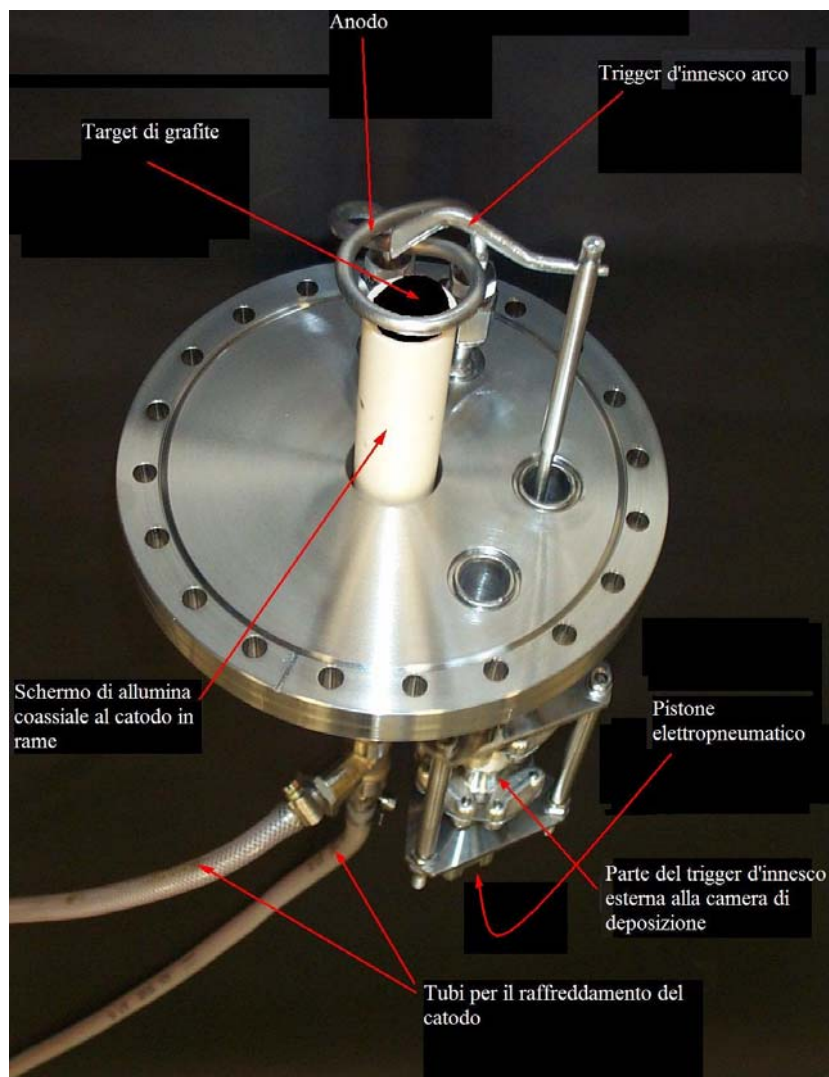


Fig. 2.14. Sorgente per arco catodico assemblata su una flangia CF150.

2.7 Test di produzione di film di Nb

Un test universalmente utilizzato nei laboratori di ricerca allo scopo di verificare se ci sono problemi nel sistema da vuoto non rilevabili con una semplice detenzione di fughe tramite *leak detector*, come possono essere fughe verso l'esterno che si aprono solo a caldo o fughe virtuali dovute ad estese superfici parallele a contatto, è la deposizione di Nb. La sua T_c infatti (temperatura alla quale avviene la transizione da conduttore a superconduttore) dipende in modo cruciale dal contenuto di impurezze inglobate nel film e quindi presenti nella camera di deposizione. Solo se il Nb mostra una transizione superconduttiva netta allora si è veramente sicuri che il sistema di deposizione è scevro da contaminazioni.

Pertanto prima di iniziare il lavoro di deposizione di film di carbonio DLC sono stati effettuati dei test di produzione di film di Nb superconduttivo.

Queste deposizioni sono state molto più difficoltose rispetto alle deposizioni dei film di carbonio. Il principale problema è stato quello di trovare i parametri di corrente d'arco che permettessero la formazione di spot catodici stabili in modo da mantenere acceso l'arco per un periodo di tempo abbastanza lungo. Si è utilizzata una corrente d'arco pulsata a 1 KHz, con valore di picco 170 A e base a 70 A. L'arco risultava stabile mediamente per 10 s, è stata quindi necessaria un frequente reinnesco dell'arco. L'azione continua di contatto tra il trigger ed il target ha portato varie volte al distacco di quest'ultimo dalla cima del catodo con conseguente impossibilità di procedere con la deposizione. D'altra parte lavorando a correnti più elevate per allungare il tempo di vita dell'arco c'è il rischio che il raffreddamento anodico non sia più sufficiente a dissipare tutto il calore generato per effetto Joule dalla corrente elettronica dell'arco. È capitato infatti di fondere l'anodo raffreddato ad acqua con conseguente allagamento e contaminazione della camera, nonché rottura del sensore da vuoto *Bayard Alpert* a causa dell'istantaneo aumento di pressione.

Una possibile tecnica di accensione dell'arco che potrebbe evitare i problemi derivanti dalle sollecitazioni dovute al trigger meccanico è quella di utilizzare un impulso laser focalizzato sul target così da ionizzare una piccola porzione di materiale ed innescare quindi l'arco.

Un parametro collegato alla T_c e quindi al grado di purezza dei film depositati è il Rapporto di Resistività Residua (RRR). La resistenza elettrica al di sopra della temperatura di transizione è composta dalla somma di due termini:

$$R(T) = R_{ph}(T) + R_{res} \quad (2.3)$$

dove $R_{ph}(T)$ è la resistenza causata da collisioni elettrone–fonone e decresce con la temperatura in quanto le vibrazioni reticolari vengono progressivamente inibite;

R_{res} è la resistenza residua indipendente dalla temperatura.

L'RRR è definito come:

$$\begin{aligned} RRR &= \frac{R(300\text{ K})}{R(10\text{ K})} = \frac{R_{ph}(300\text{ K}) + R_{res}}{R_{ph}(10\text{ K}) + R_{res}} \approx \frac{R_{ph}(300\text{ K}) + R_{res}}{R_{res}} = \\ &= 1 + \frac{R_{ph}(300\text{ K})}{R_{res}} = 1 + \frac{\rho_{ph}(300\text{ K})}{\rho_{res}} \end{aligned} \quad (2.4)$$

$\rho_{ph}(300\text{K})$ è costante e vale $15\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$. Il terzo passaggio è giustificato dal fatto che a 10K la resistività fononica è trascurabile.

Siccome la resistenza residua è essenzialmente determinata dalla quantità di impurezze presenti nel campione, l' RRR fornisce una stima immediata della qualità del materiale: più è elevato e più il campione è puro, cioè si comporta da “buon” superconduttore.

Per i film di Nb depositati durante questo test del sistema da vuoto il valore massimo di T_c è pari a 9.10 K e quello di RRR arriva ad un massimo di 6. La T_c e l' RRR di film di Nb relativa ad apparati di deposizione puliti valgono rispettivamente 9.25 K e 30, di conseguenza si può concludere che malgrado si riesca a portare il sistema a pressioni stabili di 1.4×10^{-9} mbar esso non è un sistema estremamente pulito. La contaminazione più importante è probabilmente dovuta alla presenza di carbonio a causa di deposizioni di grafite fatte in passato prima dell'inizio di questo lavoro di tesi.

Questo tipo di contaminazione della camera di deposizione non dovrebbe influenzare la struttura dei film DLC depositati visto che la sorgente di ioni è un target di grafite.

I film di Nb depositati sono anche serviti per verificare se la morfologia e le proprietà superconduttive dei film depositati tramite arco catodico variano al cambiare dell'angolo di inclinazione dei substrati.

In Fig. 2.15 è riportato il portacampioni utilizzato per le deposizioni costruito durante un precedente lavoro di tesi [18]. Ci sono sette alloggiamenti a differente angolazione dove inserire i substrati su cui fare la deposizione, gli angoli variano da 0° (parallelo al target) a 90° (normale al target) con incrementi di 15° .

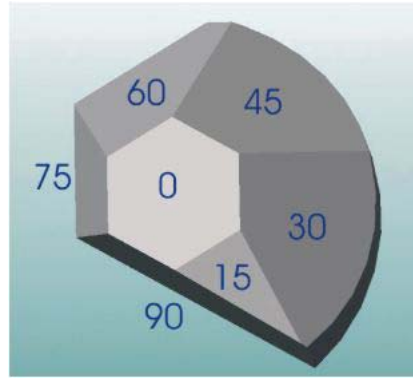


Fig. 2.15. Portacampioni ad angolo multiplo utilizzato per la deposizione di film di Nb [17].

Le conclusioni di questo studio [17] evidenziano come non vi sia dipendenza tra l'angolo a cui sono posti i substrati durante la deposizione e le loro caratteristiche strutturali e superconduttive, a differenza di quanto avviene per le deposizioni di Nb mediante Magnetron sputtering.

Tuttavia la presenza di macroparticelle determina proprietà superconduttive inferiori rispetto ai migliori film depositati per Magnetron Sputtering.

L'arco catodico potrebbe quindi essere utilizzato per depositare Nb su cavità superconduttrici se si riuscisse a filtrare il plasma dalle macroparticelle.

2.8 Filtro per macroparticelle

Il metodo più semplice per ridurre il flusso di macroparticelle incidente sul film è quello di interporre uno schermo tra il portacampioni ed il target in modo da impedire che ci sia "luce" diretta tra essi. Questa configurazione porta ad un grande abbassamento della corrente ionica incidente sui substrati da ricoprire e di conseguenza la velocità di crescita del film si abbassa drasticamente.

Un altro modo per filtrare il plasma consiste nel confinarlo mediante campo magnetico e fargli eseguire un percorso curvo che le macroparticelle, essendo neutre, non possono seguire proseguendo invece in linea retta. Generalmente il campo magnetico è sufficientemente forte da guidare gli elettroni ma non gli ioni. Essi però riescono a seguire gli elettroni che spiralizzano lungo delle linee curve di campo magnetico perché attratti elettrostaticamente da essi [19].

Utilizzando filtri magnetici si riesce a liberare il plasma dalla maggior parte delle macroparticelle, tuttavia la loro eliminazione non è totale. Le MP possono infatti comunque arrivare sul substrato in diversi modi: quelle di dimensione più piccola possono venire trasportate dal flusso di plasma, alcune caricate elettrostaticamente possono venire riflesse dal filtro (soprattutto se questo è messo a potenziale positivo per incrementare il confinamento del plasma), altre semplicemente rimbalzando sulle pareti della camera.

In Fig. 2.16 sono riportate alcune delle geometrie più comuni per la costruzione di filtri magnetici.

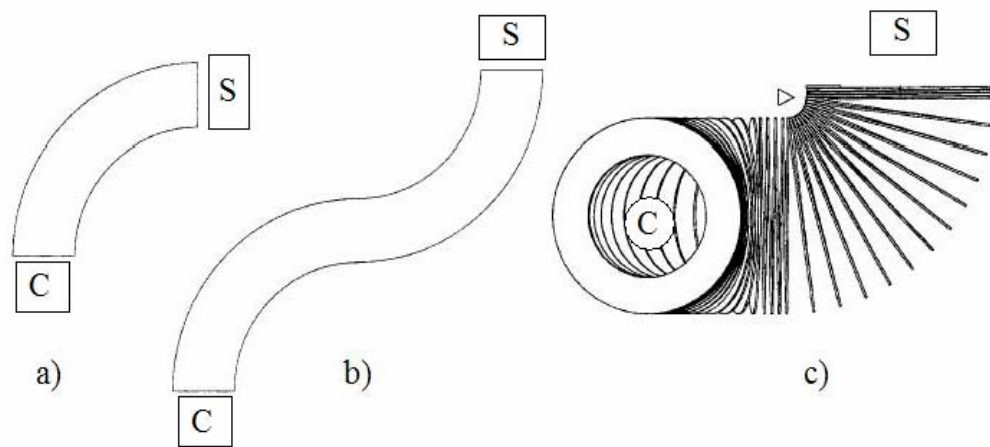


Fig. 2.16. a) Filtro a quarto di toro; b) filtro ad S; c) filtro ad S su due piani. Con le lettere C ed S sono indicati rispettivamente il catodo (è quindi la posizione del target) ed il substrato [1].

2.9 Progettazione e costruzione di un filtro per deposizioni con arco catodico filtrato (FCVA)

In fase di caratterizzazione mediante immagini ottiche, immagini SEM, analisi AFM e mediante analisi di spettroscopia di diffusione Raman, si è verificata un'elevatissima presenza di macroparticelle.

Per cercare di ridurre il più possibile la presenza delle macroparticelle nel film si è deciso di avviare la progettazione di un filtro.

Avendo a disposizione uno spazio molto ridotto all'interno della camera di deposizione non è stato possibile utilizzare una delle geometrie di filtro che prevede di posizionare target e substrato in punti non allineate per portare poi il plasma dal catodo al substrato (mediante confinamento magnetico) lasciando che le macroparticelle si disperdano nella camera. Si è deciso quindi di interporre tra catodo e portacampioni (il cui posizionamento all'interno della camera è schematizzato in Fig. 2.11) uno schermo che ha la funzione di intercettare la maggior parte delle macroparticelle emesse dai CS del target, mentre il plasma viene guidato oltre lo schermo da un filtro magnetico dalla particolare geometria. Il filtro magnetico e lo schema della sua collocazione all'interno della camera è illustrato in Fig. 2.16, la particolare forma a "a scala a chiocciola" permette :

- 1) di evitare che vi sia cammino diretto tra target e substrati perchè è possibile inserire uno schermo tra la spira più bassa e quella più alta del filtro;
- 2) di mantenere molto compatte le dimensioni del sistema di filtraggio.

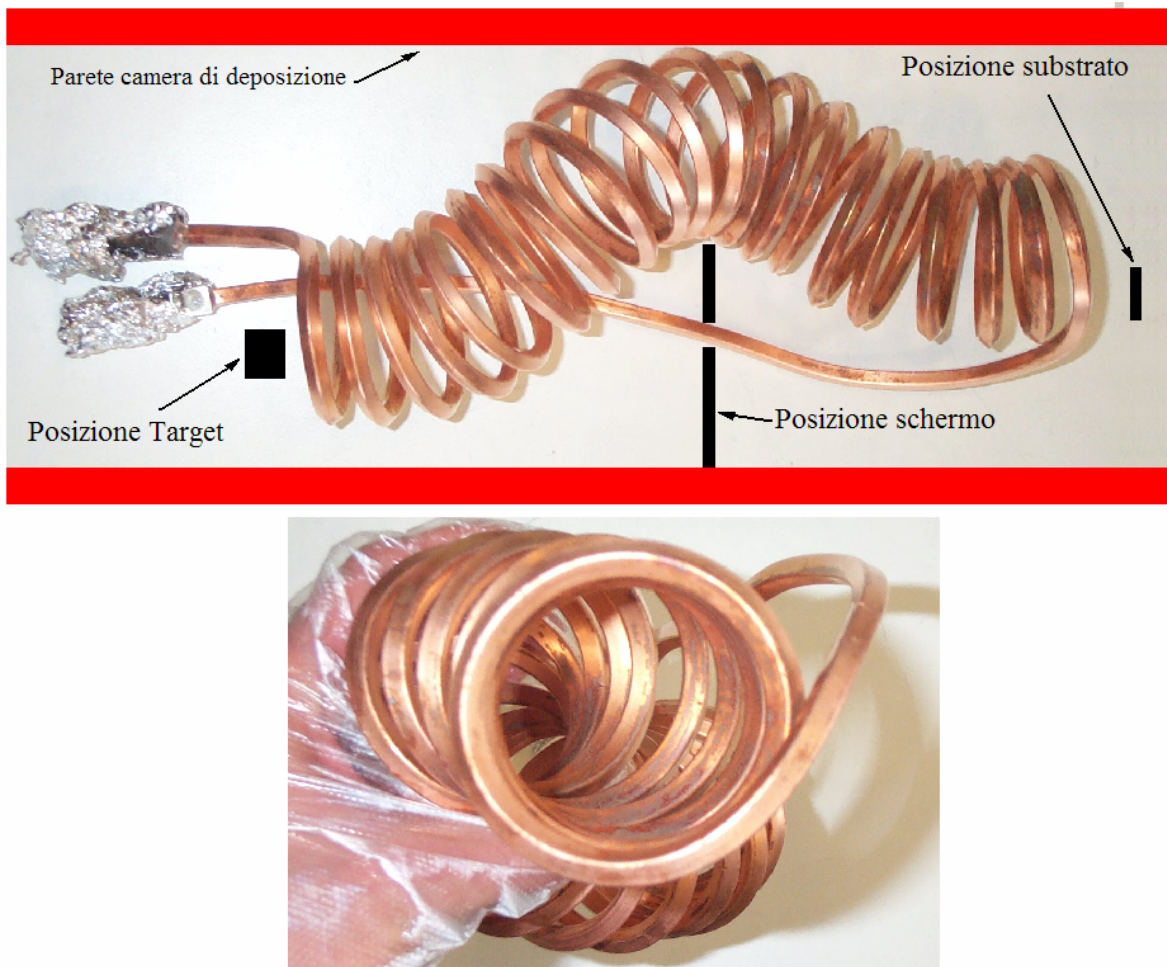


Fig. 2.16. a) Vista laterale e schema della posizione del filtro all'interno della camera di deposizione b) vista verticale del filtro che evidenzia l'assenza di un cammino diretto tra le due estremità.

In fase di progettazione si è cercato di ideare un filtro che potesse generare un campo magnetico di 100 G. Questo valore è infatti sufficiente per guidare il plasma di carbonio attraverso un percorso a quarto di toro (Fig.2.16a) che ha raggio di curvatura paragonabile al filtro a scala a chiocciola [19].

In prima approssimazione il filtro può essere paragonato ad un solenoide rettilineo con raggio delle spire molto minore della sua lunghezza, si può quindi stimare la corrente necessaria per generare un campo magnetico di 100 G (10 mT) utilizzando l'equazione [20]:

$$i = \frac{B}{\mu_0 n}, \quad (2.5)$$

dove B è il campo magnetico in Tesla, μ_0 è la permeabilità magnetica del vuoto ($4 \pi \times 10^{-7}$ N/A²) ed n è la densità di spire (20 spire in 30 cm di lunghezza) . Il valore di corrente così calcolato vale 120 A.

Per poter dissipare il calore prodotto per effetto *Joule* dal passaggio di una tale intensità di corrente (la dissipazione di calore in ultra alto vuoto avviene solo per irraggiamento e non per scambio di calore con il gas circostante) il filtro è stato costruito utilizzando un tubo di rame a sezione quadrata di lato 6 mm e diametro del foro 4 mm, al cui interno scorre acqua per il raffreddamento .

Servendosi di un tornio si è avvolto il tubo di rame attorno ad un cilindro di acciaio del diametro di 50 mm. Il solenoide così costruito è stato poi abilmente sagomato in modo che seguisse un andamento tipo “a scala a chiocciola”. Il tubo di rame è stato avvolto avendo cura che ci fosse sempre lo spigolo diretto verso il centro delle spire, in questo modo le MP che impattano sul filtro vengono retroriflesse invece di proseguire come avverrebbe se verso il centro delle spire ci fosse il lato piatto del tubo.

In Fig. 2.17 è riportata la foto del filtro montato sulla sorgente per arco catodico prima del suo inserimento nella camera di deposizione. Si vede come non vi sia cammino diretto tra target e substrato. Lo schermo è sostenuto da un’asta di acciaio a cui è collegato tramite un nastro ancora di acciaio (riquadro a sinistra): questo semplice sistema permette di aggiustare la posizione dello schermo in altezza, la sua posizione laterale e la sua inclinazione semplicemente deformando plasticamente il nastro.

Bisogna notare che il filtro non può venire in contatto né col trigger, né con lo schermo e né con la parete della camera di deposizione, questo per non avere dispersione di corrente a massa. Per evitare ciò sono stati inseriti dei piccoli pezzi di allumina (non visibili nella foto) tra schermo e filtro, e tra filtro e camera di deposizione. La distanza tra trigger e l’ultima spira del filtro è invece sufficientemente elevata da non rendere necessario un ulteriore isolamento precauzionale.

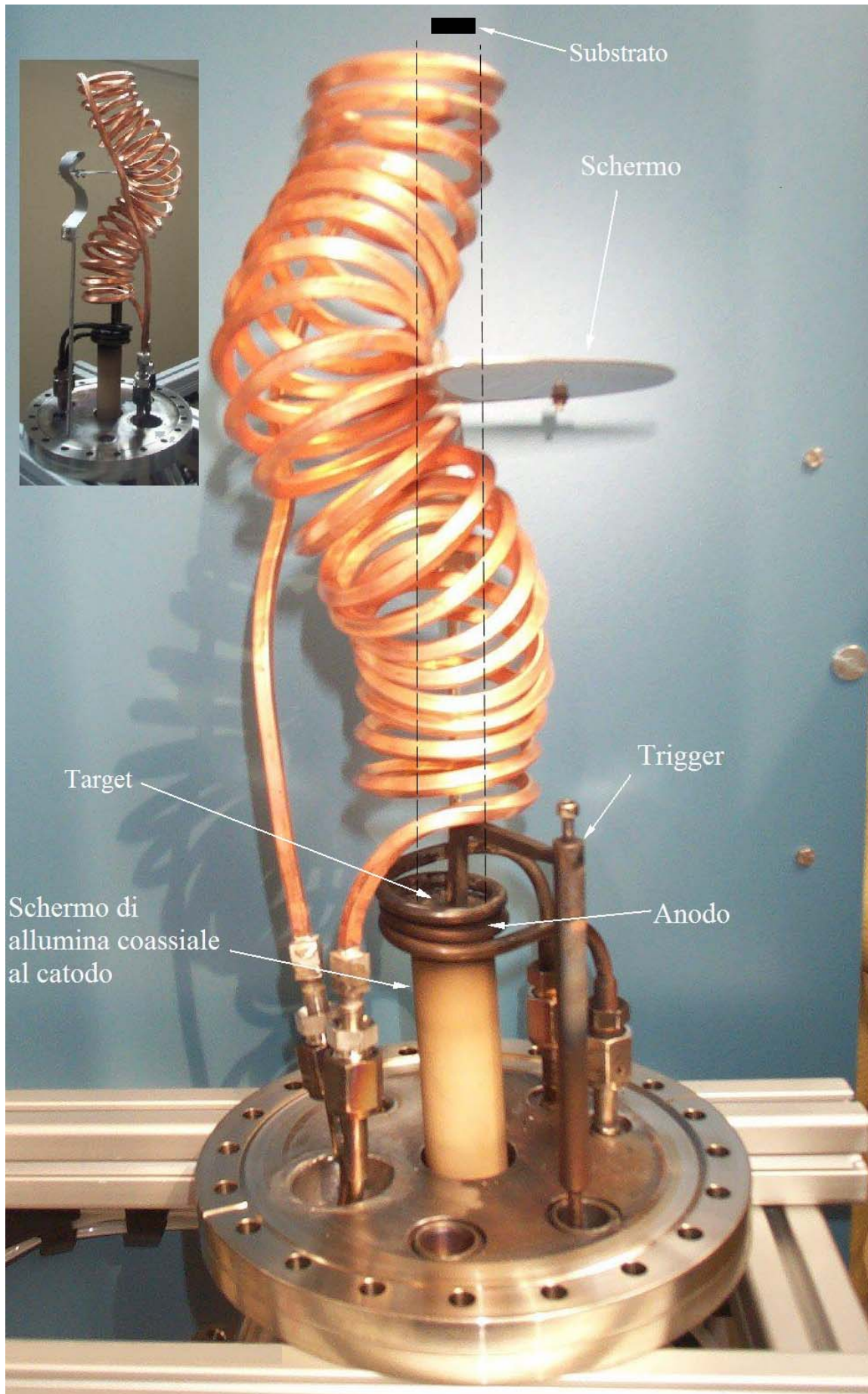


Fig 2.17. Sorgente per deposizioni ad arco catodico filtrato (FCVA) costruita durante il lavoro di tesi.

Si è verificato che il confinamento del plasma è tanto maggiore quanto maggiore è il campo magnetico all'interno del filtro. L'intensità massima del campo magnetico misurata tramite Gaussmetro a cinque spire dalla estremità superiore è 99.7 G, per 120 A di corrente.

In Fig. 2.18 viene riportata una foto scattata durante una prova di collaudo del filtro. Si vede bene come il flusso di plasma venga confinato e piegato per aggirare lo schermo, sono anche visibili le tracce lasciate da due macroparticelle presumibilmente della dimensione di qualche μm : una viene respinta dall'impatto con il filtro (se fosse passata tra le spire si sarebbe invece fermata sullo schermo), un'altra impatta prima sulla parete della camera di deposizione e poi prosegue verso lo schermo.

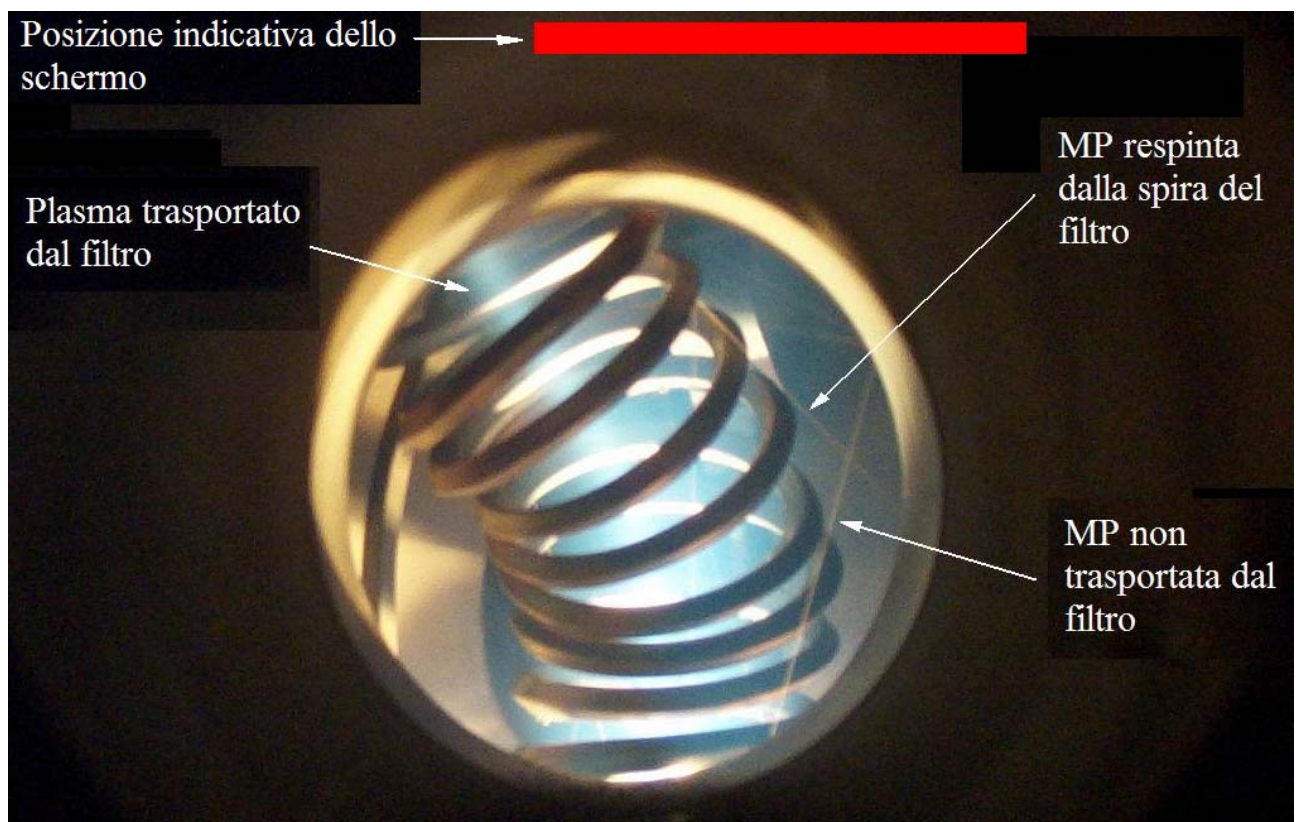


Fig 2.18. Confinamento del plasma da parte del filtro alimentato con corrente di 120 A (campo magnetico di 99.8 G) durante una deposizione di DLC con corrente d'arco pulsata a 200 A di picco e 0 A di base, 1 Khz e 50% duty cycle.

Le tracce delle macroparticelle più piccole non sono visibili in foto. La probabilità che vengano trasportate dal flusso del plasma per trasferimento di momento da parte degli ioni è tanto maggiore quanto minore è la loro massa. Di conseguenza i film depositati mediante FCVA avranno molte meno macroparticelle dell'ordine del μm e poche meno macroparticelle di dimensione inferiore.

Bibliografia:

- [1]. R. L. Boxman, *IEE Transactions on plasma science*, Vol. 29 (5 Ottobre 2001) N° 5 ;
- [2]. P.J. Martin, *Handbook of Thin Film Process Technology*, 1997, Noyes ed.
- [3]. B. Juttner, H. Pursch, and V.A. Shilov, *J. Phys. D: Appl. Phys*, 17 (1984) L31-L34.
- [4]. D.R.Porto, C.W. Kimblin, and D.T.Tuma, *J. Appl. Phys.* 53 (1982) 4740-4749.
- [5]. B. E. Djakov and R. Holmes, *J. Phys. D: Appl. Phys*, 4 (1971) 504-509.
- [6]. J. E. Daalde, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 16 (1983) 17-27.
- [7]. A. E. Robson and A. Von Engel, *Phys. Rev.*, 93 (1954) 1121.
- [8]. J. C. Scherman, R. Webster, J.E. Jenkins and R.Holmes, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 8, 696-702 (1975).
- [9]. John L. Vossen, Werner Kern, *Thin Film Process II*, Academic Press, 1991 pp 209-280.
- [10]. J. E. Daalder, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 16 (1983) 17-27.
- [11]. R. L. Boxman, S. Goldsmmith, *J. Appl. Phys.* 51 (1980) 3644-3648.
- [12]. G. Keppel, Tesi 2001-2002, Università di Padova, Facoltà di Scienze MM.FF.NN., Laurea in Scienza dei Materiali.
- [13]. G. W. McClure, *J. Appl. Phys.* 45, 2078.
- [14]. R. L. Boxman, S. Goldsmmith, *Surf. Coat. Technol.*, 52 (1992) 39.
- [15]. M.Hakovirta, V. M. Tiainen, P. Pekko, *Diamond Rel. Mater.* 8 (1999) 1183-1192.
- [16]. J.Robertson, *Materials Science and Engineerinnng R 37* (2002) 129-281.
- [17]. G. Keppel, M. Musiani, N. Patron, V. Palmieri, D, Tonini, G. Torzo, *Proceeding of XVII AIV congress, Venezia Lido 28/06/04-02/07/04*, in via di pubblicazione.
- [18]. D. Tonini, Tesi 2002-2003, Università di Padova, Facoltà di Scienze MM.FF.NN., Laurea in Scienza dei Materiali.
- [19]. S. Anders, A. Anders, I. Brown, *J. Appl. Phys.* 75 (10) 15 Maggio 1994.
- [20]. P. Mazzoldi, M. Nigro, C. Voci, *Fisica 2*, EdiSES.

Capitolo 3

Spettroscopia di diffusione Raman e suo uso per la caratterizzazione di materiali a base di carbonio

3.1 Descrizione generale della spettroscopia di diffusione Raman

Quando un fascio di luce attraversa un mezzo materiale, una piccola frazione di esso viene diffusa in tutte le direzioni. La normale diffusione elastica è accompagnata da una piccola parte di radiazione le cui lunghezze d'onda variano a seguito dell'interazione tra i fotoni incidenti ed il mezzo stesso. La differenza tra la frequenza dell'onda incidente e dell'onda diffusa corrispondono a differenze di energia tra stati energetici vibrazionali del campione. E' questo il processo fisico su cui è basata la spettroscopia di diffusione (scattering) Raman dove, nella maggior parte dei casi lo scambio di energia fra campo elettromagnetico e campione coinvolge stati quantici vibrazionali del mezzo.

Quando si analizza lo spettro di diffusione che ha origine dall'interazione tra una molecola e una radiazione incidente monocromatica con frequenza ω_L , si trova che è caratterizzato da un'intensa banda centrata a ω_L e da una serie di segnali molto più deboli a frequenze $\omega_L \pm \omega_j(\mathbf{q})$, dove $\omega_j(\mathbf{q})$ sono frequenze di fonone ottico. In Fig. 3.1 è rappresentato lo schema di uno spettro Raman. La linea più intensa centrata a ω_L è dovuta allo *scattering elastico* di fotoni chiamato *Rayleigh scattering*. La serie di linee meno intense a $\omega_L \pm \omega_j(\mathbf{q})$ sono originate da *scattering anelastico* di fotoni dovuto a fononi e costituiscono lo spettro Raman. I segnali a frequenze $\omega_L - \omega_j(\mathbf{q})$ sono detti *Stokes*, quelli a frequenze $\omega_L + \omega_j(\mathbf{q})$ *anti-Stokes* e sono meno intensi dei precedenti.

3.1.1 Teoria classica

Lo scattering Raman ha origine dalla variazione della polarizzabilità delle molecole o della suscettibilità dei cristalli, dovuta ai moti vibrazionali (localizzati nel caso delle molecole o collettivi nel caso dei cristalli). Considereremo prima il fenomeno della diffusione Raman per molecole isolate e lo estenderemo poi anche ai cristalli.

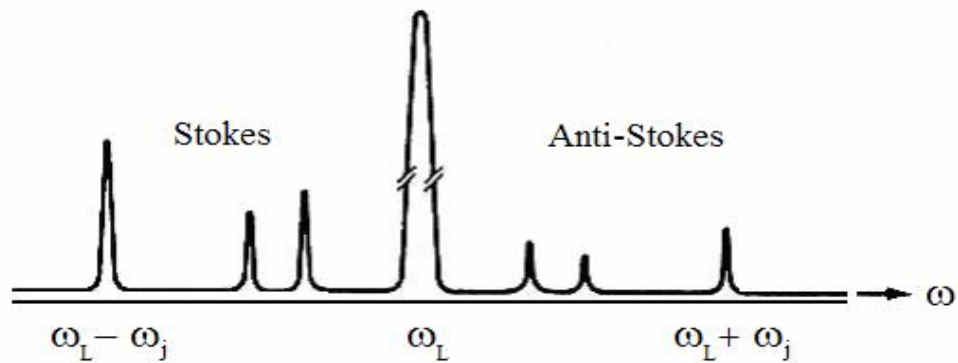


Fig. 3.1. Esempio di uno spettro Raman composto da bande Stokes e anti-Stokes. La banda più intensa ad ω_L è dovuta allo scattering Rayleigh [1].

La teoria classica della diffusione Raman per molecole isolate si basa sull'effetto di induzione di un dipolo oscillante $\mathbf{M}(t)$ da parte di un campo elettromagnetico incidente, le cariche che subiscono accelerazione riemettono radiazione la cui intensità è proporzionale a $|\dot{\mathbf{M}}(t)|^2$. Il vettore campo elettrico della luce incidente vale $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos \omega_L t$ ed essendo la frequenza di vibrazione molecolare molto minore di ω_L , solo gli elettroni risentono di \mathbf{E} . Il momento di dipolo indotto vale

$$\mathbf{M} = \alpha \mathbf{E} , \quad (3.1)$$

dove α è la polarizzabilità.

La polarizzabilità elettronica α dipende dalla distribuzione di carica elettrica del sistema: $\alpha = \alpha(\rho)$. In un modo vibrazionale, che sia Raman attivo, lo spostamento degli atomi dalla loro posizione di equilibrio comporta una variazione distribuzione di carica elettrica ρ e quindi una variazione della polarizzabilità α . Durante la vibrazione α oscilla ed il suo accoppiamento con il campo elettrico oscillante della radiazione elettromagnetica incidente porta al fenomeno di diffusione Raman. Nella Fig. 3.2a è rappresentata la vibrazione, detta di *stretching* di una molecola biatomica omonucleare, attorno alla distanza R di equilibrio tra i due atomi. I vettori \bar{u}_1 e \bar{u}_2 indicano lo spostamento degli atomi durante la fase di vibrazione; in Fig 3.2b è riportato il grafico della variazione di polarizzabilità elettronica in funzione della coordinata normale $Q = \sqrt{\mu}(u_2 - u_1)$ (dove μ

è la massa ridotta) che descrive lo spostamento degli atomi della molecola: per metà periodo di oscillazione atomica $\alpha(Q)$ assume un valore maggiore di quello di equilibrio α_0 ; per la metà rimanente, minore.

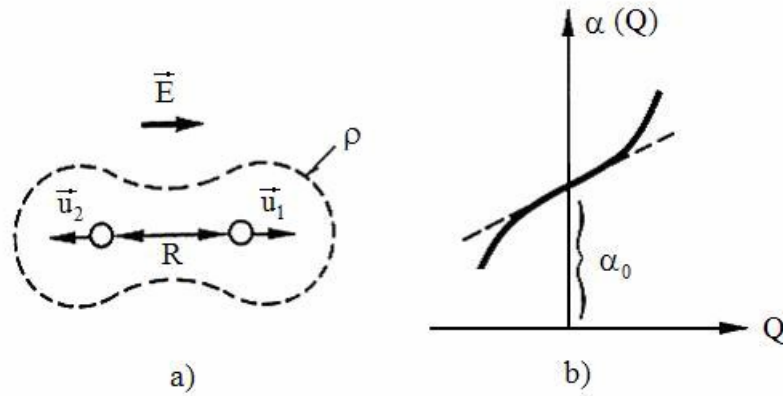


Fig. 3.2. (a) Cambiamento della distribuzione di carica e della polarizzabilità elettronica durante la vibrazione di una molecola biatomica. (b) Polarizzabilità elettronica in funzione della coordinata normale Q della molecola [1].

Assumiamo che il vettore campo elettrico sia parallelo all'asse della vibrazione molecolare. Per spostamenti nucleari dalla posizione di equilibrio sufficientemente piccoli è possibile effettuare la seguente espansione in serie di Taylor:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial Q^2} \right)_0 Q^2 + \dots \quad (3.2)$$

L'effetto Raman del primo ordine è dovuto al termine lineare in Q , il termine quadratico in Q è responsabile dell'effetto al secondo ordine che considereremo solamente in seguito nella trattazione quantistica. Se la molecola vibra con frequenza ω_s si ha $Q = Q_0 \cos \omega_s t$ e sostituendo nella (3.2) si ottiene

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q_0 \cos \omega_s t. \quad (3.3)$$

La sostituzione della (3.3) nella (3.1) e l'applicazione di alcune relazioni trigonometriche porta a

$$M(t) = \alpha_0 E_0 \cos \omega_L t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q_0 E_0 [\cos(\omega_L - \omega_s)t + \cos(\omega_L + \omega_s)t] . \quad (3.4)$$

Questa equazione mostra come il momento di dipolo indotto M vibri, e quindi emetta, non solo alla frequenza di eccitazione ω_L (Rayleigh), ma anche alle frequenze $\omega_L - \omega_s$ (Stokes) e $\omega_L + \omega_s$ (anti-Stokes), a patto che vi sia una variazione di α dovuta ad un modo vibrazionale.

Da questa trattazione si capisce che se la derivata prima della polarizzabilità molecolare rispetto ad un determinato modo normale di vibrazione Q_i , calcolata sulla posizione di equilibrio $Q_i = 0$, è diversa da zero, allora il modo vibrazionale da origine a diffusione Raman. Si dice quindi che un modo normale di vibrazione Q_i è Raman attivo quando vale [1]:

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_i} \right)_0 \neq 0 . \quad (3.5)$$

In Fig. 3.3 sono riportati alcuni esempi di deformazioni per molecole biatomiche simmetriche, biatomiche asimmetriche e lineari triatomiche simmetriche che danno diffusione Raman.

Molecole					
Vibrazioni					
Variazione di α con Q					
$\frac{d\alpha}{dQ}$	$\neq 0$	$\neq 0$	$\neq 0$	$= 0$	$= 0$
Raman attivi	si	si	si	no	no

Fig. 3.3. Regole di selezione per alcune vibrazioni Raman attive [3].

3.1.2 Teoria quantistica della diffusione Raman

In termini della teoria corpuscolare della luce la diffusione Rayleigh corrisponde ad eventi di collisioni elastiche tra un fotone e la molecola, la diffusione Raman invece è dovuta a collisioni anelastiche nelle quali i fononi possono venire creati (segnali Stokes), oppure soppressi (segnali anti-Stokes). Nello scattering del primo ordine è coinvolto solo un fonone; nello scattering del secondo ordine sono coinvolti due fononi che portano alla variazione della polarizzabilità elettronica.

- *Scattering Raman del primo-ordine*

In Fig. 3.4 sono riportati degli schemi per lo scattering Rayleigh, per quello Stokes e per l'anti-Stokes del primo ordine, di molecole isolate. Indichiamo il fotone della luce laser incidente con (ω_L, \mathbf{k}_L) , dove ω_L è la frequenza della radiazione e \mathbf{k}_L è il suo vettore d'onda. Con $(\omega_{SC}, \mathbf{k}_{SC})$ il fotone diffuso e con (ω_j, \mathbf{q}) il fonone coinvolto nel processo. Lo stato virtuale non è, generalmente, un vero stato elettronico eccitato, viene utilizzato come espediente in questo modello per far capire che avviene un'eccitazione della molecola. Qualora l'energia della radiazione incidente fosse sufficientemente alta da permettere un'eccitazione elettronica, i segnali Raman Stokes ed anti-Stokes sarebbero caratterizzati da un forte incremento di intensità e questo tipo di tecnica prende il nome di spettroscopia Raman di risonanza.

In Fig. 3.4a è schematizzata la diffusione Rayleigh: il fotone viene diffuso elasticamente, il livello energetico vibrazionale della molecola rimane invariato.

In Fig. 3.4b il fotone diffuso ha energia minore rispetto a quella di incidenza, l'energia persa vale $\hbar\omega_j$ ed è l'energia del fonone che è stato creato. La molecola che all'inizio si trovava nel livello vibrazionale fondamentale $n_i=0$, dopo il processo di diffusione Raman rimane in un livello vibrazionale eccitato pari $n_f = n_i + 1 = 1$. Quando viene **creato un fonone** il processo si chiama Stokes del primo ordine.

In Fig. 3.4c invece il fotone diffuso ha energia maggiore rispetto a quella di incidenza, l'energia guadagnata vale $\hbar\omega_j$ ed è l'energia del fonone che è stato annichilito. La molecola si trovava inizialmente in uno stato vibrazionale eccitato $n_i=1$ e dopo il processo

di diffusione Raman torna al livello vibrazionale fondamentale $n_f = n_i - l = 0$. Quando viene **eliminato un fonone** il processo si chiama anti-Stokes del primo ordine.

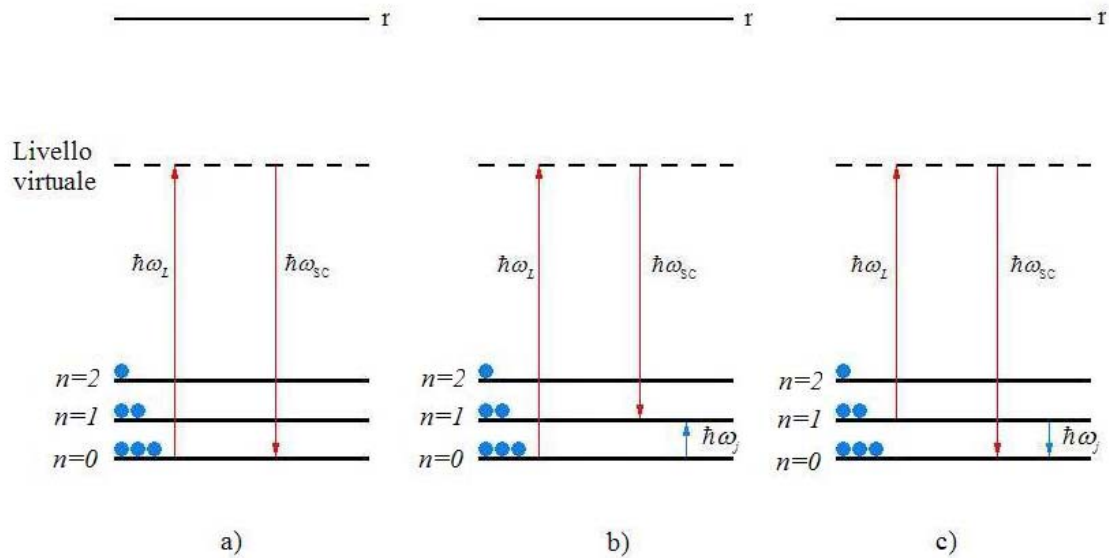


Fig. 3.4. Transizioni per (a) diffusione Rayleigh, (b) diffusione Stokes del primo ordine, (c) diffusione anti-Stokes del primo ordine [1].

I pallini azzurri indicano che gli stati vibrazionali ad energia maggiore sono anche i meno popolati, in situazione di equilibrio termico a temperatura ambiente, di conseguenza i processi anti-Stokes hanno meno probabilità di avvenire rispetto agli Stokes e danno quindi segnali Raman meno intensi.

Il rapporto tra due popolazioni di stati vibrazionali, in accordo con la statistica di Bose-Einstein, nei solidi è proporzionale a $\exp(\hbar\omega_S/k_B T)$ [1]. Il rapporto dell'intensità tra una riga Stokes e una riga anti-stokes vale:

$$\frac{I_{Stokes}}{I_{anti-Stokes}} = \left(\frac{\omega_L - \omega_S}{\omega_L + \omega_S} \right)^4 \exp\left(\frac{\hbar\omega_S}{k_B T} \right). \quad (3.6)$$

All'aumentare della temperatura il rapporto decresce come si riscontra sperimentalmente.

- *Scattering Raman del secondo-ordine*

In questo processo il fotone incidente (ω_L, \mathbf{k}_L) eccita una molecola da uno stato elettronico e vibrazionale iniziale ad uno stato virtuale. La molecola poi emette un fotone ($\omega_{SC}, \mathbf{k}_{SC}$) e passa dallo stato virtuale ad uno stato finale che differisce dallo stato iniziale per due quanti vibrazionali. Si tratta di un processo a due fononi. Le variazioni di numero quantico vibrazionale che possono avvenire tra lo stato iniziale e quello finale sono $n_{j'} \rightarrow n_{j'} \pm 1$ per un fonone e $n_{j''} \rightarrow n_{j''} \pm 1$ per l'altro, dove j' e j'' indicano appunto due fononi diversi. I segnali Raman che derivano dalla combinazione di due fononi diversi cadono a frequenze tipo $\omega_{j'} \pm \omega_{j''}$ e sono detti *righe di combinazione*. I segnali Raman del secondo ordine derivanti da fonone singolo che fa una transizione doppia $n_j \rightarrow n_j \pm 2$ cadono a frequenze $2\omega_j$ e sono detti *righe di overtone*.

In Fig. 3.5 è schematizzato il processo di scattering Stokes del secondo ordine per un segnale di combinazione. A sinistra il sistema si trova allo stato iniziale non eccitato. La radiazione incidente eccita la molecola portandola in uno stato virtuale da cui decade portandosi nello stato eccitato schematizzato nella parte destra della Fig. 3.5. Lo stato eccitato ha energia $\hbar(\omega_{j''} + \omega_{j'})$, sono stati creati due fononi con energie $\hbar\omega_{j'}$ e $\hbar\omega_{j''}$ e infatti il segnale Raman che ne deriva è uno Stokes di combinazione alla frequenza $\omega_{j'} + \omega_{j''}$.

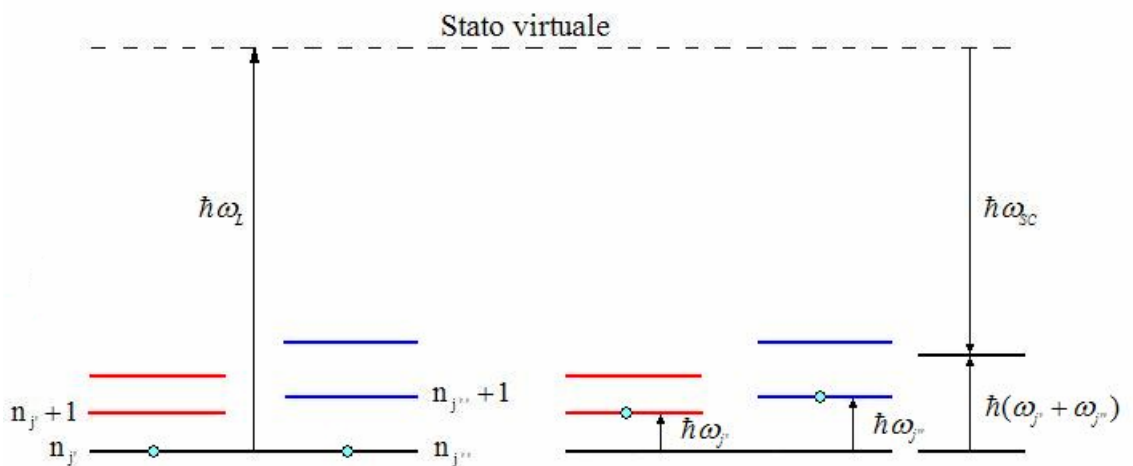


Fig. 3.5. Transizioni per un processo Stokes del secondo ordine nel quale sono creati i fononi $\omega_{j'}$ e $\omega_{j''}$. Il segnale Raman è di combinazione e si trova alla frequenza $\omega_{j'} + \omega_{j''}$ [1].

Come accennato l'effetto Raman si verifica anche nei cristalli. E' originato dalla variazione della suscettività χ dovuta ai moti vibrazionali collettivi degli atomi del reticolo cristallino. Un modo normale di vibrazione collettivo in un cristallo è Raman attivo se

$$\left(\frac{\partial \chi}{\partial Q_i} \right)_0 \neq 0. \quad (3.7)$$

I reticoli che formano i domini cristallini più o meno estesi sono caratterizzati da modi vibrazionali determinati dalle masse degli atomi che li costituiscono, dalle loro forze di interazione e dalla geometria che forma la struttura. Quando della luce con frequenza ω_L incide su un cristallo il suo campo elettrico induce delle perturbazioni vibrazionali sulla distribuzione locale di cariche elettriche. Gli elettroni oscillanti generano un dipolo elettrico ed emettono luce diffusa di tipo Rayleigh. Se però c'è accoppiamento tra l'oscillazione della suscettività, dovuta ai modi vibrazionali del reticolo, ed il campo elettrico oscillante della radiazione incidente allora l'energia dei fotoni diffusi può aumentare generando segnali anti-Stokes $\omega_L + \omega_j(\mathbf{q})$, o diminuire generando segnali Stokes $\omega_L - \omega_j(\mathbf{q})$ [2].

In Fig. 3.6 sono schematizzati i due processi Stokes ed anti-Stokes per diffusione Raman del primo ordine, il fotone incidente interagisce con il reticolo cristallino e viene diffuso creando (Stokes) o eliminando (anti-Stokes) un fonone.

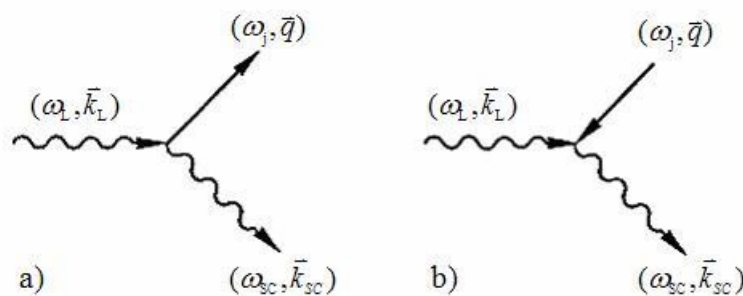


Fig. 3.6. (a) Processo Stokes, (b) processo anti-Stokes [1].

Nella diffusione Raman l'energia ed il momento devono conservarsi, questo si traduce nelle equazioni:

$$\omega_L = \omega_{SC} \pm \omega_j(\mathbf{q}); \quad (3.8)$$

$$\mathbf{k}_L = \mathbf{k}_{SC} \pm \mathbf{q}. \quad (3.9)$$

Essendo $\omega_L \gg \omega_j(\mathbf{q})$ risulta dalla (3.8) che $\omega_L \cong \omega_{SC}$. Facilmente si ricava anche che $k_L \cong k_{SC}$. Essendo λ_L e λ_{SC} molto maggiori del parametro reticolare a allora k_L e k_{SC} sono molto più piccoli di π/a (k vale infatti $2\pi/\lambda$), che è il valore del vettore d'onda sul bordo della prima zona di Brillouin. Dalla relazione (3.9) segue che $q \ll \pi/a$ e ciò si traduce nella regola che nello scattering Raman del primo ordine, per i cristalli, possono essere eccitati solo modi ottici di centrozona, quelli con $\mathbf{q} \cong 0$.

Le equazioni che regolano la conservazione dell'energia e del momento per diffusione Raman del secondo ordine sono:

$$\omega_L = \omega_{SC} \pm \omega_{j'}(\mathbf{q}') \pm \omega_{j''}(\mathbf{q}'') \quad (3.10)$$

$$\mathbf{k}_L = \mathbf{k}_{SC} \pm \mathbf{q}' \pm \mathbf{q}'' \quad (3.11)$$

Anche in questo caso vale $k_L \cong k_{SC} \ll \pi/a$. Si capisce che perché ci sia conservazione del momento non è necessario che i fononi siano di centrozona, basta che la somma dei loro vettori d'onda sia nulla. Possono quindi contribuire allo scattering Raman del secondo ordine anche fononi di bordozona.

In un cristallo l'energia dei fononi in funzione del relativo vettore d'onda è descritta dai grafici delle bande di dispersione fononica. In questi grafici viene riportata in ordinata la frequenza di vibrazione del fonone o la sua energia, in ascissa la posizione del vettore d'onda del fonone nelle prima zona di Brillouin.

In Fig. 3.7 è riportata la prima zona di Brillouin per la grafite e sono indicati i punti ad alta simmetria Γ che è il centrozona, K e M che sono punti di bordozona.

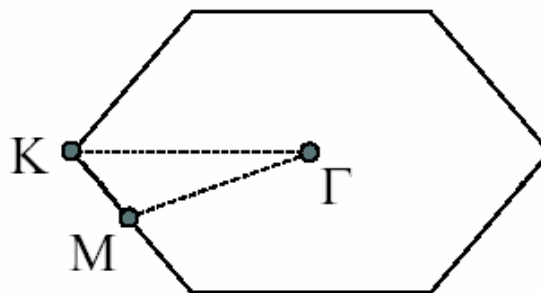


Fig. 3.7 . Prima zona di Brillouin della grafite con indicati tutti i punti ad alta simmetria.

In Fig. 3.8 è riportata la curva di dispersione fononica della grafite, in ascissa è riportata la prima zona di Brillouin e sono evidenziati i punti di alta simmetria. Con LO e TO sono indicati i rami dei fononi ottici denominati Longitudinali o Trasversali, a seconda della direzione di spostamento degli atomi del reticolo rispetto al vettore d'onda fononico q . Per direzione di propagazione del fonone nulla, $q = 0$, non c'è distinzione tra LO e TO [3]. I fononi che possono dare scattering Raman del primo ordine, essendo solo quelli di centrozona $q = 0$, sono quelli al punto Γ . Per la grafite al punto Γ c'è un fonone ottico di simmetria E_{2g} , Raman attivo, con energia pari a 1581 cm^{-1} .

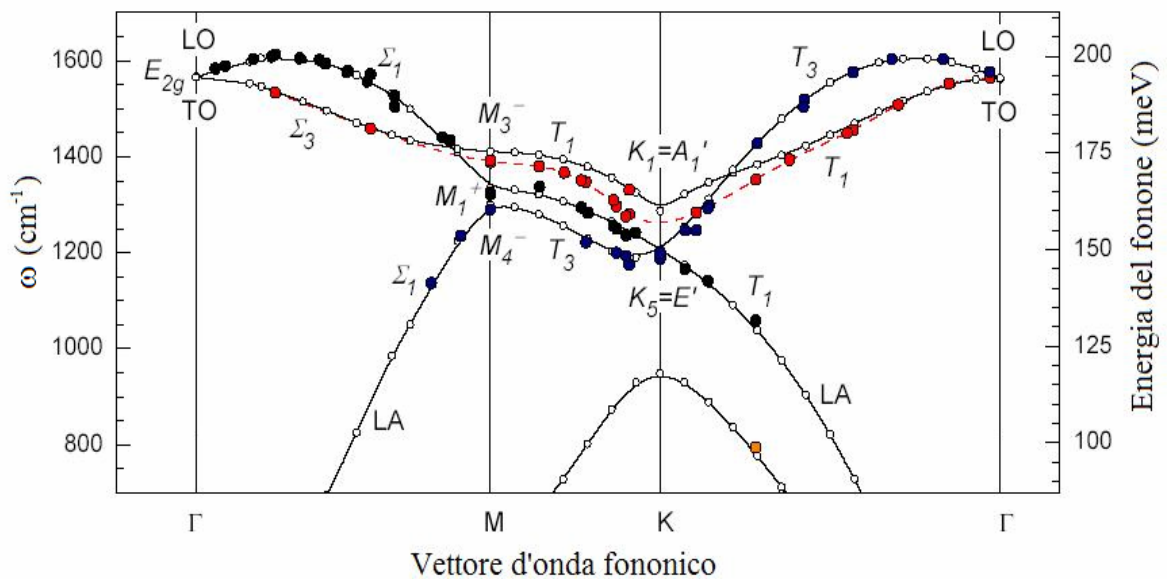


Fig. 3.8. Curva di dispersione fononica della grafite. I punti pieni sono valori sperimentali ottenuti mediante scattering neutronico. I punti vuoti sono dati da calcoli *ab-initio* [4].

Per la diffusione Raman del secondo ordine basta che la somma dei vettori d'onda dei due fononi coinvolti sia nulla perché vi sia conservazione del momento, di conseguenza fononi di bordozona ai punti K e M possono dare segnale Raman.

Se i fononi con vettore d'onda uguale in modulo e opposto in segno appartengono allo stesso ramo ottico allora il segnale del secondo ordine è un *overtone*, se appartengono a due rami ottici diversi il segnale è di *combinazione*.

La spettroscopia Raman è uno strumento molto diffuso per l'analisi strutturale del carbonio. Tradizionalmente le lunghezze d'onda di eccitazione utilizzate appartengono alla regione del visibile rosso-blu (632.8-488 nm), recentemente vengono preferite analisi Raman multi-lunghezza d'onda (MW-Raman)[5]. La diffusione Raman su film di carbonio amorfo sembra infatti essere sempre dovuta ad effetti di risonanza (elettroni non promossi

su stati virtuali ma su veri stati elettronici eccitati) nei quali si verifica un'eccitazione preferenziale di quelle configurazioni che presentano gap energetici uguali all'energia dei fotoni incidenti. Atomi di carbonio ibridizzati sp^3 , sp^2 ed sp^1 appartenenti ad un campione di carbonio amorfo possono presentare un gap compreso tra 0 e 5.5 eV e questa energia corrisponde a λ che vanno dall'IR all'UV.

3.2. Grafite

Il reticolo cristallino della grafite consiste in un impilamento ordinato di piani dove gli atomi di carbonio all'interno di uno stesso piano si organizzano ad anelli esagonali formando una struttura a nido d'ape. Ogni atomo di carbonio forma legami trigonali planari con tre atomi primi vicini appartenenti allo stesso piano attraverso orbitali ibridizzati sp^2 . Ne risulta un legame forte di tipo covalente σ che porta ad una distanza interatomica tra primi vicini pari a 1.42 Å. La sovrapposizione degli orbitali non ibridizzati $2p_z$ di ogni atomo di carbonio porta alla formazione di un addizionale legame π . L'interazione tra i piani di grafite dovuta all'interazione degli elettroni π di piani diversi è debole e permette due tipi di ordine di impilamento AB o ABC. Questo porta alla possibile formazione di due strutture cristalline della grafite: grafite esagonale per ordinamento AB, grafite romboedrica per ordinamento ABC.

In fig. 3.9 è schematizzato l'impilamento di due piani di grafite esagonale, un piano è indicato con pallini pieni, l'altro con pallini vuoti. Gli atomi A e B giacciono sul piano superiore mentre gli atomi A' e B' si trovano su un piano traslato alla distanza del semiasse cristallografico c , cioè di 3.35 Å. I vettori di traslazione della struttura della grafite sono indicati con \vec{a}_1 e \vec{a}_2 .

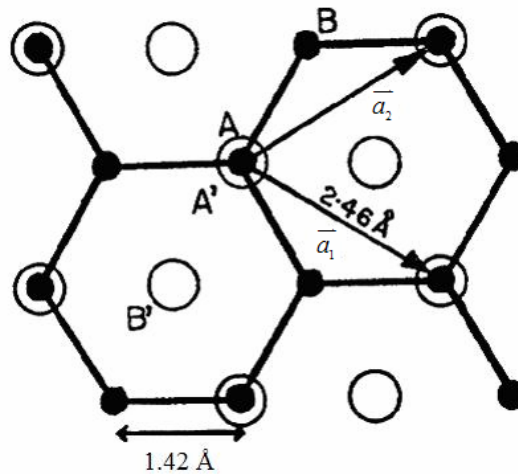


Fig. 3.9. Struttura dei piani della grafite. Il piano mostrato contiene atomi A e B (●). Sono anche visibili le posizioni degli atomi A' e B' (○) del piano subito adiacente.. I vettori di traslazione sul piano sono \vec{a}_1 e \vec{a}_2 [6].

In Fig 3.10a è riportata la struttura cristallina della grafite esagonale corrispondente al gruppo spaziale $P6_3/mmc$. Gli atomi appartenenti a piani indicati con la stessa lettera sono in esatta corrispondenza. Con le linee tratteggiate è indicata la cella primitiva, meglio schematizzata in Fig. 3.10b. La cella primitiva contiene quattro atomi di carbonio indicati con i numeri 1, 2, 3 e 4.

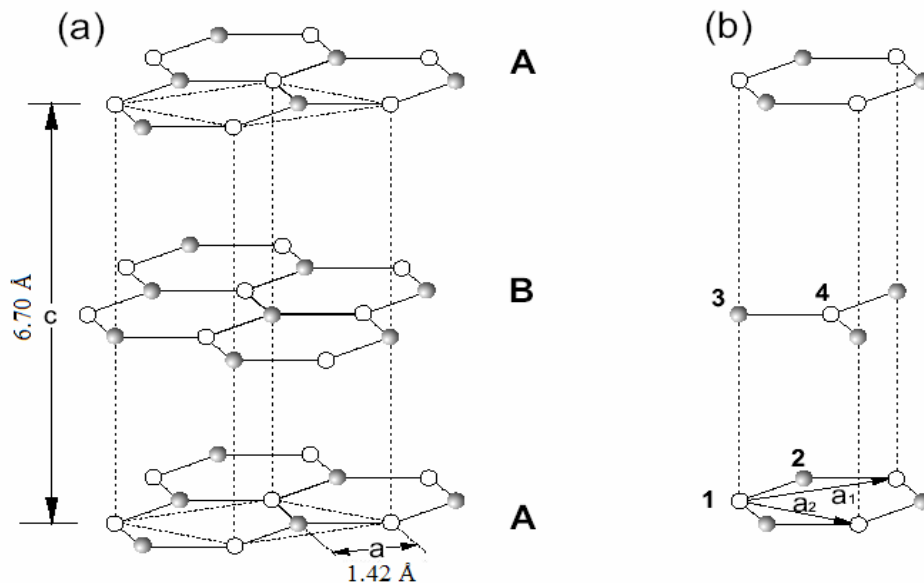


Fig. 3.10. Struttura cristallina della grafite esagonale. Gli atomi indicati con cerchi vuoti hanno vicini direttamente sui primi piani adiacenti sopra e sotto alla distanza di 3.35 Å ; gli atomi indicati con cerchi pieni, hanno vicini sopra e sotto su piani distanti 6.70 Å.

Quanto detto finora vale per un cristallo di grafite ideale, ed è quindi applicabile alla grafite sotto forma di monocristallo o a quella ottenuta mediante particolare tecnica di

riscaldamento a 3000°C del carbone *coke* che fornisce una grafite sintetica altamente orientata e praticamente monocristallina (Highly Oriented Pyrolytic Graphite, HOPG).

La diminuzione della dimensione dei domini cristallini porta ad una perdita di ordinamento che è massima nella grafite nano-cristallina (anche detta *Glassy carbon*) in cui i piani all'interno dei grani sono distorti e spesso formati da anelli con un numero dispari di atomi.

Quando la perdita di ordinamento interessa solamente l'impilamento tra i piani, la grafite viene detta *Turbostratica* [7].

La struttura della grafite presenta in generale una grande anisotropia. Il legame C-C tra atomi di carbonio primi vicini nel piano è considerevolmente più forte di quello del diamante, il legame tra i piani invece è di tipo Van der Waals. La presenza di legami molto deboli e molto forti porta alla presenza nello spettro di vibrazione reticolare di contributi ad alta e bassa frequenza [6].

3.2.1 Il picco G (*Graphite*)

Studi Raman sulla grafite [6,7] hanno portato alla precisa determinazione delle frequenze dei modi ottici di centrozona. Le loro rappresentazioni irriducibili sono:

$$\Gamma = A_{2u} + 2B_{1g} + E_{1u} + 2E_{2g}, \quad (3.12)$$

ed in Fig. 3.11 sono schematizzate le vibrazioni corrispondenti.

I modi A_{2u} e E_{1u} sono attivi nell'infrarosso, i B_{2g} sono otticamente inattivi e possono essere studiati con la diffusione neutronica.

I due modi E_{2g} sono invece Raman-attivi e cadono a frequenze di 42 cm^{-1} e 1581 cm^{-1} [8].

Entrambi descrivono una vibrazione nel piano formato dai fogli di grafite, il modo a bassa frequenza E_{2g1} è lo *shear* rigido tra due piani e cadendo a 42 cm^{-1} , cioè molto vicino al picco *Rayleigh*, risulta visibile solo con speciali tecniche; il modo ad alta frequenza E_{2g2} è lo *stretching* C-C dei singoli piani [9] e cade a 1581 cm^{-1} [8].

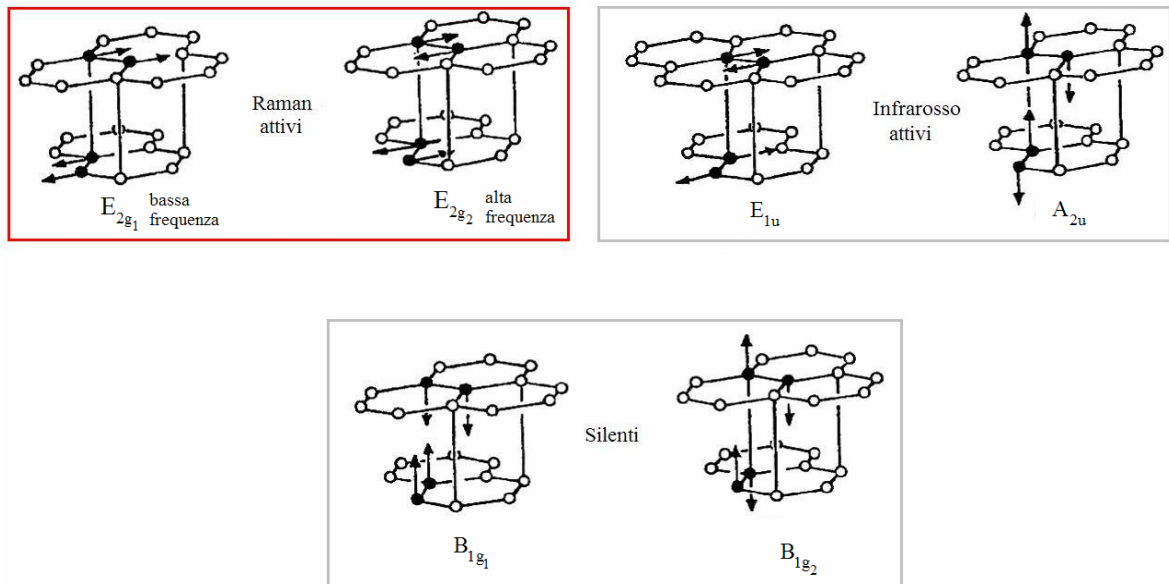


Fig. 3.11. Modi vibrazionali della grafite, in rosso sono evidenziati i modi Raman attivi [6].

Quanto finora descritto riguarda lo spettro Raman di grafite monocristallina o HOPG (grafite pirolitica altamente orientata), riguarda cioè sistemi il più vicini possibile al cristallo ideale. In Fig. 3.12 è riportato lo spettro Raman di piano di grafite acquisito durante il lavoro di tesi, le caratteristiche del secondo ordine (oltre i 2000 cm^{-1}) verranno discusse in seguito.

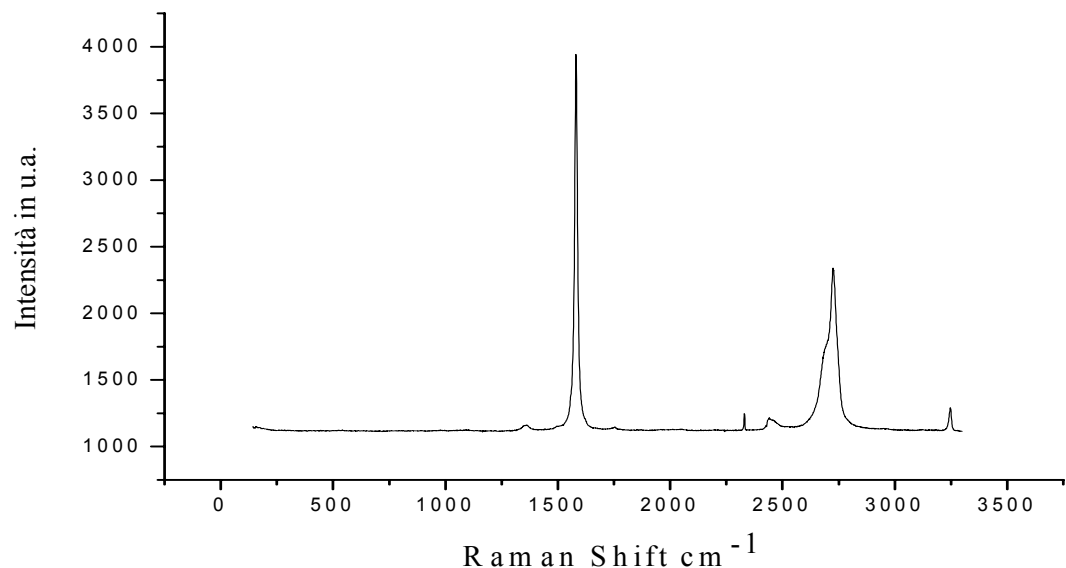


Fig. 3.12. Spettro Raman di un piano di grafite acquisito durante il lavoro di tesi.

Il segnale a 1581 cm^{-1} viene comunemente indicato come picco G ed è caratteristica comune a tutte le diverse forme di carbonio che hanno atomi ibridizzati sp^2 essendo dovuto al modo di *stretching* tra atomi di carbonio appunto ibridizzati sp^2 . Si sposta verso numeri d'onda maggiori al diminuire della dimensione dei grani in seguito all'aumentare della

distorsione loro distorsione che alza la frequenza della vibrazione C-C. Si può anche spiegare lo spostamento del picco G immaginando che il grano di grafite diminuendo di dimensione si avvicina al più piccolo grano di grafite esistente che è l'anello benzenico il quale da un picco Raman a 1584.8 cm^{-1} . La presenza del picco G non dipende dall'ordine di impilamento dei piani grafiteici. Osservando la Fig.3.11 si vede infatti che il modo E_{2g2} descrive vibrazione di *stretching* tra atomi in uno stesso piano, la presenza di un picco a 1581 cm^{-1} è infatti prevista anche dall'analisi dei modi vibrazionali fatta su un cristallo di grafite bidimensionale (ossia considerando un singolo piano e una cella unitaria con due atomi).

3.2.2 Il picco D (*Defect*)

Al diminuire della dimensione dei domini cristallini (indicata con L_a) gli spettri Raman della grafite presentano una riga addizionale (debolmente visibile nel grafico di Fig. 3.12) non presente nella grafite monocristallina o HOPG [7]. Spettri di diffusione del primo ordine e del secondo ordine per campioni con dimensioni dei domini cristallini variabili sono visibili in Fig. 3.13, si può notare come al diminuire del diametro medio del dominio cristallino L_a cresce un nuovo picco a 1355 cm^{-1} .

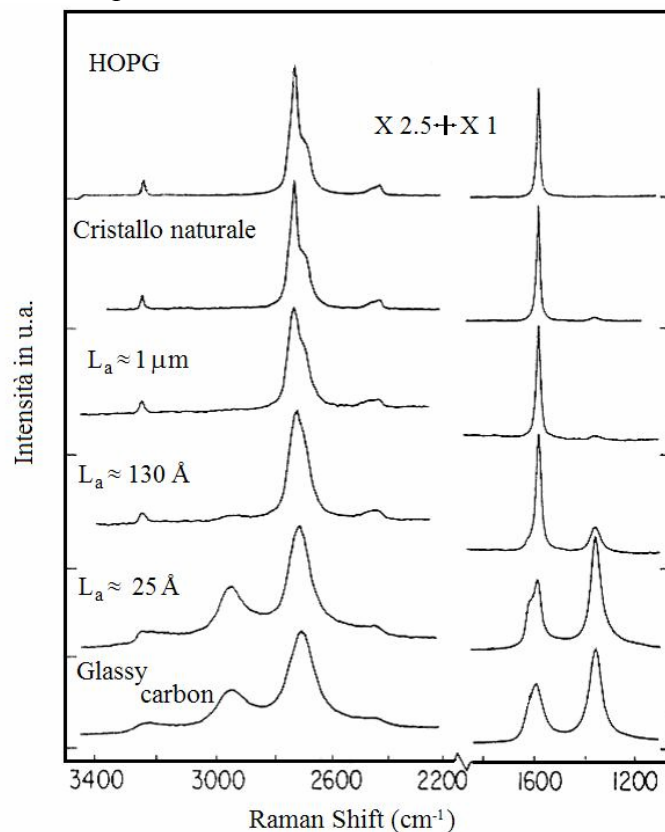


Fig. 3.13. Spettro Raman del primo e secondo ordine di differenti forme di grafite [12].

Questo picco viene comunemente indicato con la lettera D ed è attribuito ad un fonone di bordozona normalmente proibito dalle regole di selezione Raman in un cristallo infinito. L'attivazione di questo fonone è dovuta ad un rilassamento delle regole di selezione Raman $q = 0$ in seguito alla perdita di simmetria traslazionale [8]. E' un segnale che indica la presenza di difettualità nella struttura della grafite, i difetti in grado di rompere l'ordine traslazionale possono essere le deformazioni dei piani dovute alle ridotte dimensioni dei cristalliti oppure la presenza di bordi di grano.

In Fig. 3.14a è indicato, nella prima zona di Brillouin per un reticolo di grafite bidimensionale, il vettore d'onda k_1 del fonone responsabile del picco D. In Fig. 3.14b è schematizzato il modo vibrazionale, detto *breathing* dell'anello grafitico, che genera il nuovo segnale Raman.

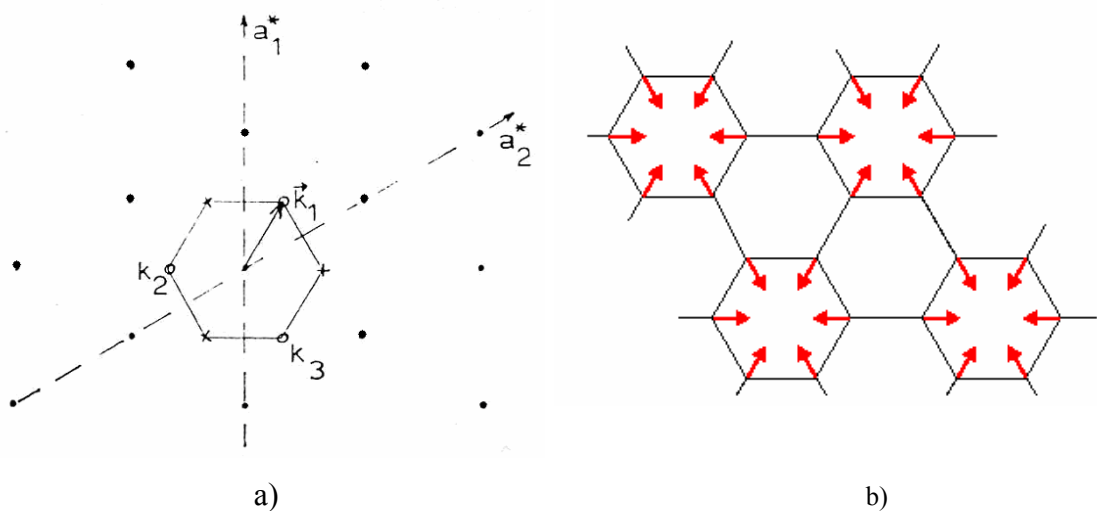


Fig. 3.14. a) Prima zona di Brillouin del reticolo di grafite bidimensionale, $k_1=k_2=k_3$ [8]. b) Modo di *breathing* Raman-attivo solo in cristalli finiti.

In Fig. 3.15. sono illustrate le bande fononiche ed elettroniche della grafite. Il punto Γ corrisponde al fonone di centrozona responsabile del picco G, il fonone responsabile del segnale D è invece quello al punto K: un fonone di bordozona.

E' messa in evidenza la separazione del ramo ottico per fononi con vettore d'onda compreso tra Γ e M perché porta, come si vedrà in seguito, alla comparsa di un picco D' vicino al picco G.

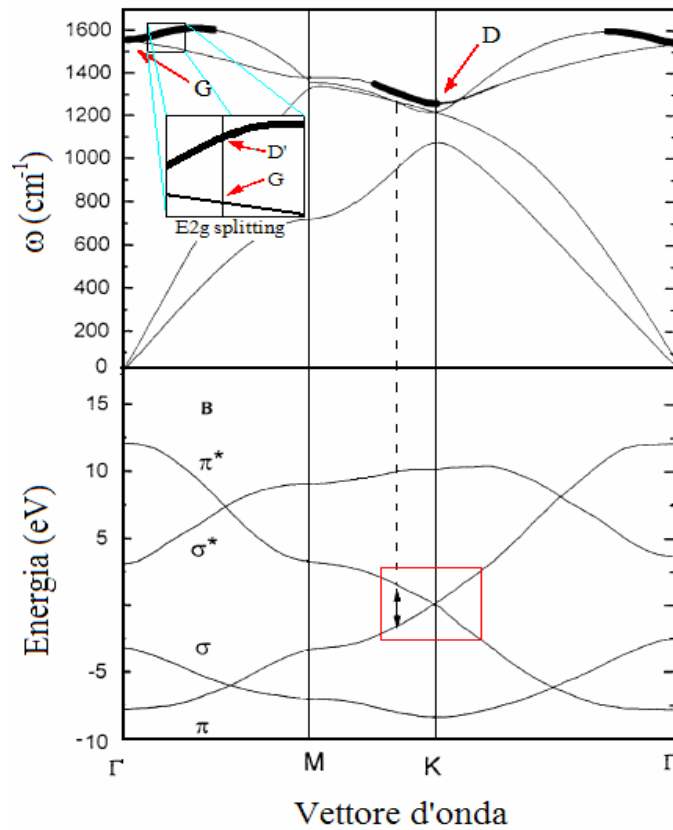


Fig. 3.15. Struttura di banda fononica (pannello superiore) ed elettronica (pannello inferiore) della grafite[13].

La posizione del picco D oscilla al variare dell'energia di eccitazione di circa $40\text{-}50\text{ cm}^{-1}/\text{eV}$, inoltre esiste una discrepanza curiosa tra le frequenze dei segnali Stokes ed anti-Stokes che non sono perfettamente simmetriche rispetto alla banda *Rayleigh*. La spiegazione di questi fenomeni è ancora rimasta solo azzardata.

Come si è detto il picco D cresce di intensità al diminuire della dimensione L_a dei grani cristallini ad ibridizzazione sp^2 , è stata ricavata sperimentalmente una legge che regola il rapporto delle intensità dei picchi D e G [8]:

$$\frac{I(D)}{I(G)} = \frac{c}{L_a}, \quad (3.13)$$

come illustrato nel grafico di Fig. 3.16. Dove c è una costante che tiene conto della lunghezza d'onda del fotone incidente. Chiaramente questa relazione non può valere per valori di L_a tendenti allo zero perchè al diminuire della dimensione del sito sp^2 la prima struttura a rompersi sarà quella ad anello e quindi ci si aspetta che il segnale D (dovuto al modo di *breathing* dell'anello aromatico) tenda a sparire. Questa ipotesi viene confermata

da studi [21] effettuati su campioni DLC tipo ta-C nei quali si suggerisce che per valori di L_a minori di 2 nm il rapporto delle intensità segue la relazione:

$$\frac{I(D)}{I(G)} = cL_a^2, \quad (3.14)$$

anche illustrata nel grafico di Fig. 3.16. Il picco G essendo dovuto allo *stretching* C-C è caratteristica di tutti i siti sp^2 , ma il picco D è legato al solo modo di *breathing* dell'anello a sei atomi.

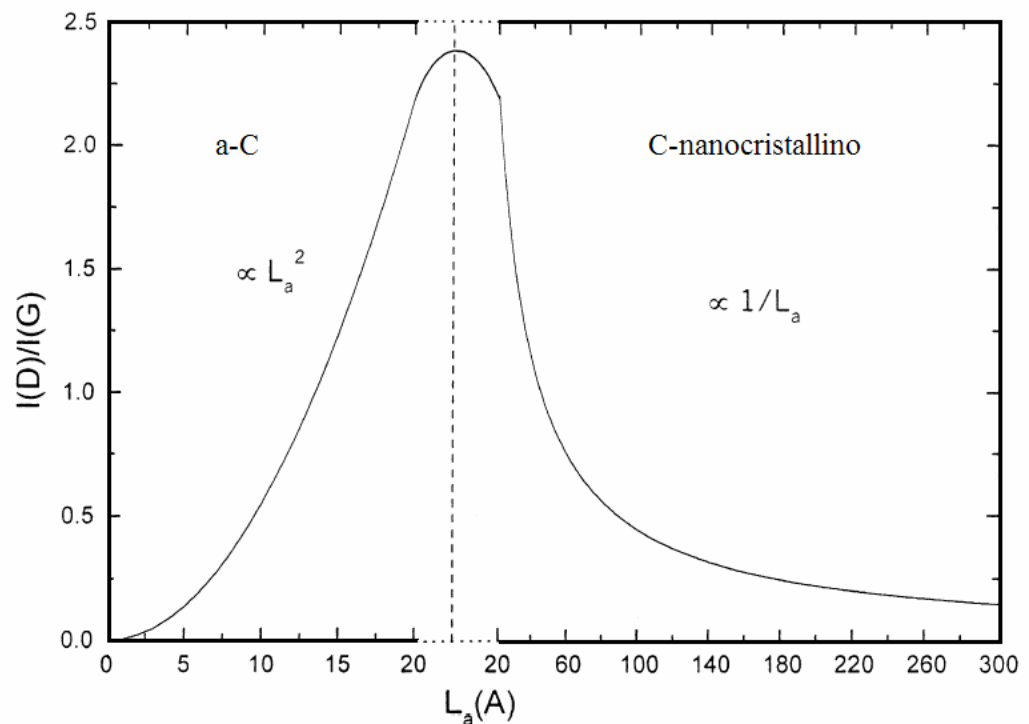


Fig. 3.16. Andamento del rapporto $I(D)/I(G)$ in funzione della dimensione L_a dei domini sp^2 [13].

Di conseguenza il rapporto $I(D)/I(G)$ precipita per L_a tendente a zero come precipita il numero di anelli aromatici per cluster sp^2 . Al contrario la frazione di atomi legati a catena aumenta.

3.2.3 Il picco D' e D''

Anche i picchi D' e D'' sono caratteristici della grafite policristallina e risultano maggiormente visibile al diminuire delle dimensioni dei cristalliti e all'aumentare del disordine. Il picco D' cade a circa 1620 cm^{-1} , questo segnale potrebbe essere dovuto alla

separazione del modo doppiamente degenerare E_{2g} responsabile della banda G [8]. Dalla Fig. 3.15 si vede come il ramo ottico della grafite si sdoppi per vettori d'onda fononici compresi tra Γ e M. Il rilassamento della regola di selezione permette a fononi con tale vettore d'onda di dare segnale Raman fornendo oltre alla banda G anche un segnale a frequenza vicina, appunto la banda D'. In Fig. 3.17a si vede come le bande G e D' siano per la maggiorparte sovrapposte e come un fitting del segnale D' sia utile per poter assegnare la più corretta frequenza. Il picco D'' a 1105 cm^{-1} è visibile quando si fanno analisi su bordi danneggiati dei piani di grafite, Fig. 3.17b, è assegnato ad un fonone di centrozona attivato dal rilassamento della regola di selezione. Non è possibile rapportarlo precisamente ad un ramo ottico o acustico, longitudinale o trasversale: ha un carattere misto [11].

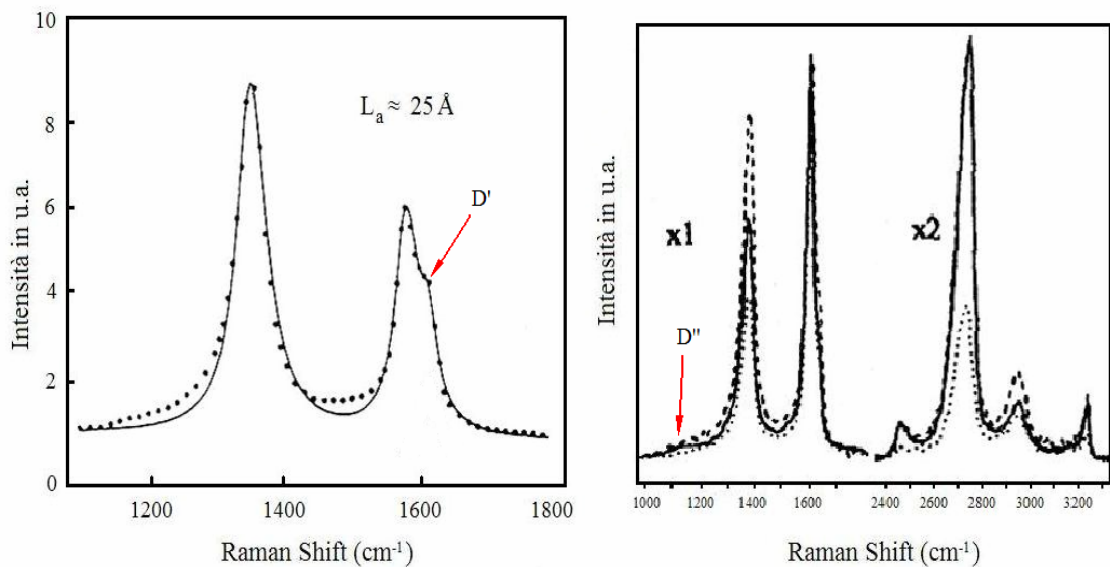


Fig 3.17. a) Deconvoluzione dei picchi Raman del primo ordine in uno spettro di grafite policristallina [7], b) Spettro Raman effettuato sul bordo di un piano di grafite tipo HOPG [14].

3.2.4 Lo spettro del secondo ordine

In generale gli spettri Raman del secondo ordine presentano segnali detti *overtone* che sono dovuti a due fononi provenienti dallo stesso ramo ottico, e segnali detti di *combinazione* dovuti a fononi di rami differenti. Lo spettro della grafite del secondo ordine mostrato in Fig. 3.18 è caratterizzato dagli overtone, 2D, 2D' a 2710 cm^{-1} ($2 \times 1355\text{ cm}^{-1}$) e 3240 cm^{-1} ($2 \times 1620\text{ cm}^{-1}$), dalle combinazioni D+G e D''+G a 2950 cm^{-1} e 2440 cm^{-1} . Picchi visibili anche nei grafici di Fig. 3.12 e 3.13. Le intensità di questi segnali sono

paragonabili con quelle dei picchi del primo ordine [15]. I picchi *overtone* collegati alle proprietà di disordine del reticolo cristallino della grafite (2D, 2D') sono caratteristiche presenti anche negli spettri della grafite monocristallina o HOPG perché la conservazione del momento nei segnali Raman del secondo ordine è dovuta a due fononi con vettore d'onda uguale ed opposto che possono quindi essere anche fononi di centrozona. Per questo motivo non sono indicativi del grado di ordine caratteristico del campione analizzato.

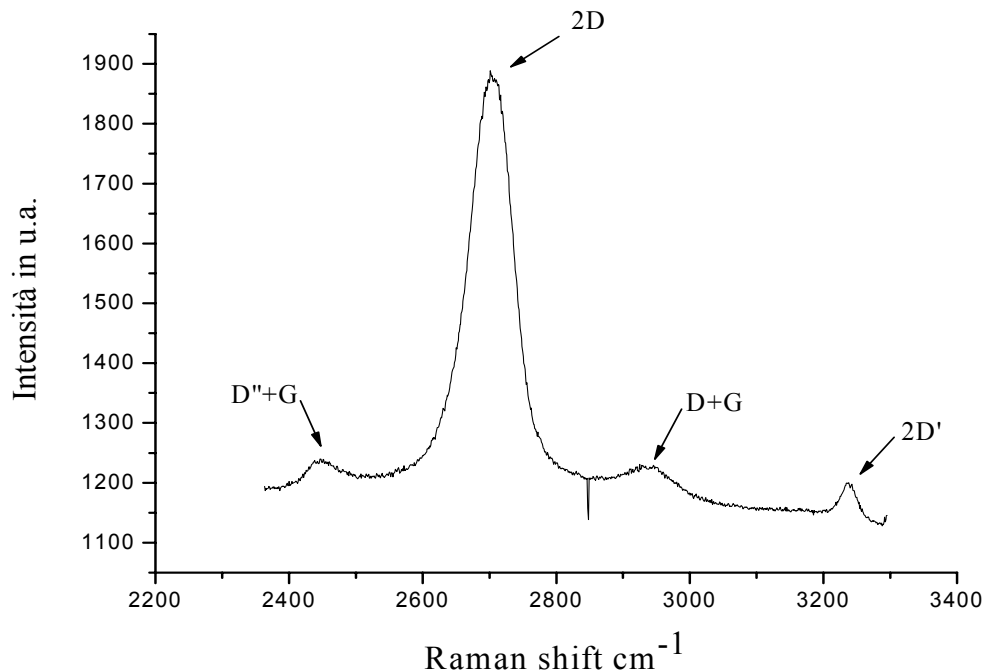


Fig. 3.18. Spettro del secondo ordine fatto sul target di grafite utilizzato per la deposizione dei campioni durante il lavoro di tesi.

3.3 Diamante fcc

La struttura del diamante più abbondante in natura è formata da cella cubica a facce centrate, come illustrato in Fig 3.19a, appartiene al gruppo spaziale $Fd3m$. Ogni atomo di carbonio si trova in coordinazione tetraedrica ed è quindi legato a quattro altri atomi uguali. Il reticolo può essere immaginato come formato da piani sovrapposti composti da anelli a sei atomi, ogni anello assume la conformazione a sedia. I piani sono collegati da

altri anelli nella stessa configurazione a sedia, questo significa che due atomi di carbonio appartenenti a due piani vicini sono collegati da un legame σ e la loro conformazione atomica è di tipo sfalsato. L'ordine di impilamento dei fogli di carbonio è del tipo A-C-B-A. La struttura reticolare è schematizzata in Fig. 3.19b. A differenza della grafite tutti i legami *intra* ed *inter*-piano sono di tipo σ . La cella primitiva contiene due atomi, il diamante a centro di zona è caratterizzato da un singolo fonone ottico tre volte degenerato con simmetria T_{2g} . Dalle regole di selezione del gruppo delle simmetrie O_h questo fonone risulta Raman attivo.

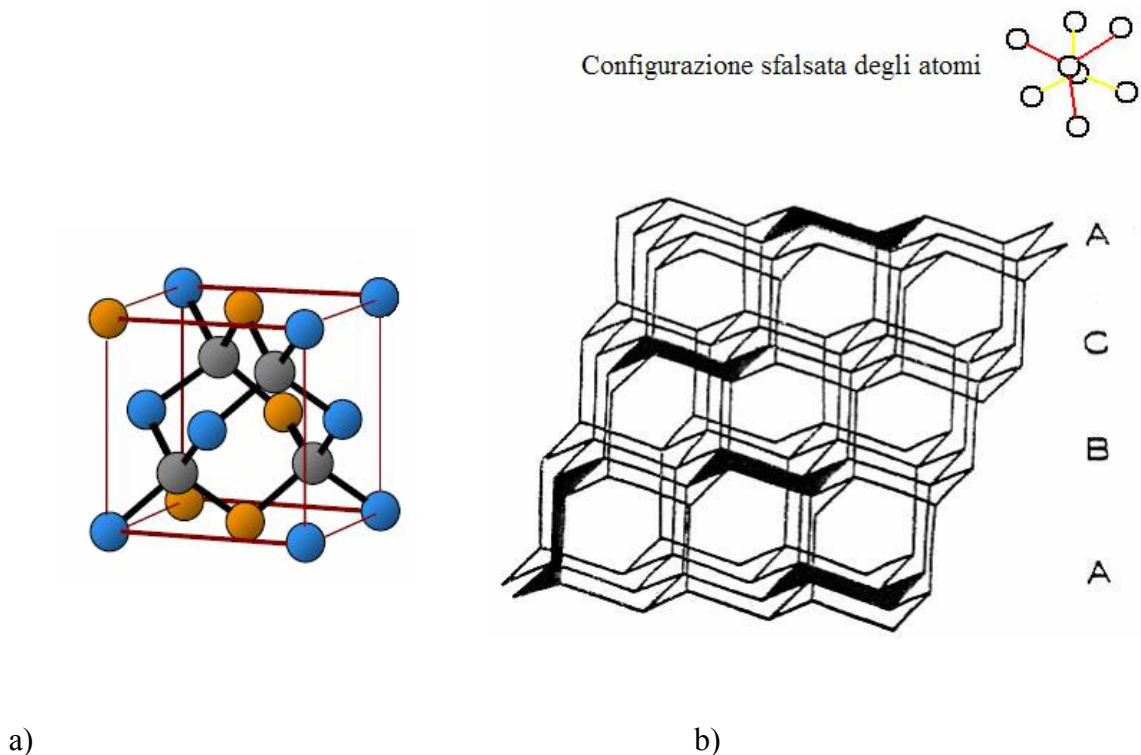


Fig. 3.19. a) Cella *fcc* del diamante; b) struttura reticolare del diamante con cella *fcc* [16].

In Fig. 3.20 è riportato lo spettro Raman del primo ordine del diamante, la banda caratteristica del diamante è posizionata a 1332 cm^{-1} [17], è molto stretta e si presenta con ampiezza a mezz'altezza di 2 cm^{-1} .

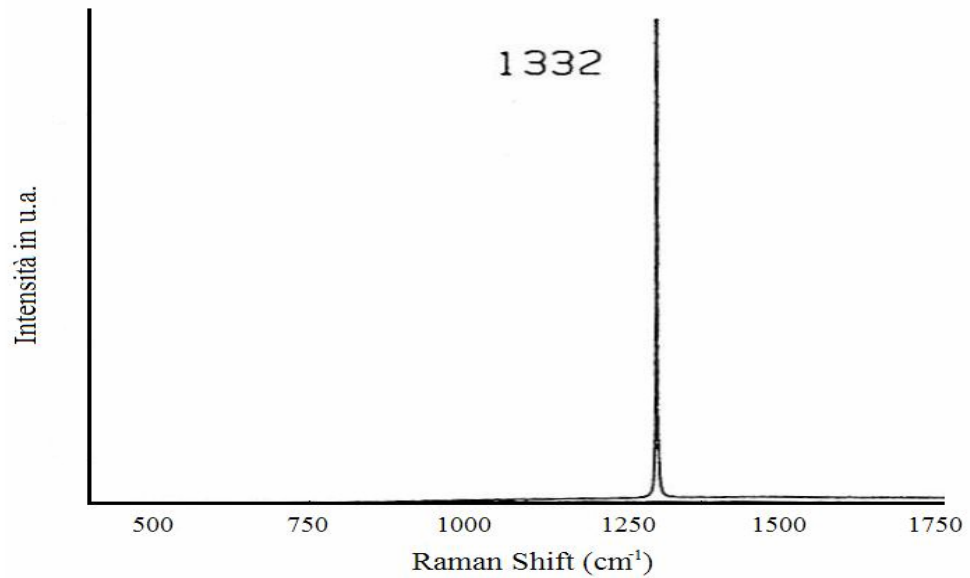


Fig. 3.20. Spettro Raman del diamante a struttura fcc [17].

Lo spettro Raman del secondo ordine consiste in una banda allargata che si estende dai 2130 ai 2690 cm^{-1} . Da questa emergono diversi picchi, le caratteristiche principali sono a 2667 cm^{-1} e 2458 cm^{-1} . La banda a 2458 cm^{-1} è la più intensa ma rimane circa 250 volte più debole del segnale a 1332 cm^{-1} . La banda a 2667 cm^{-1} risulta fortemente polarizzata nella direzione del campo elettrico della luce incidente tanto da essere assente per direzioni di polarizzazione diverse da quella della radiazione di eccitazione come mostrato in Fig. 3.21. [12].

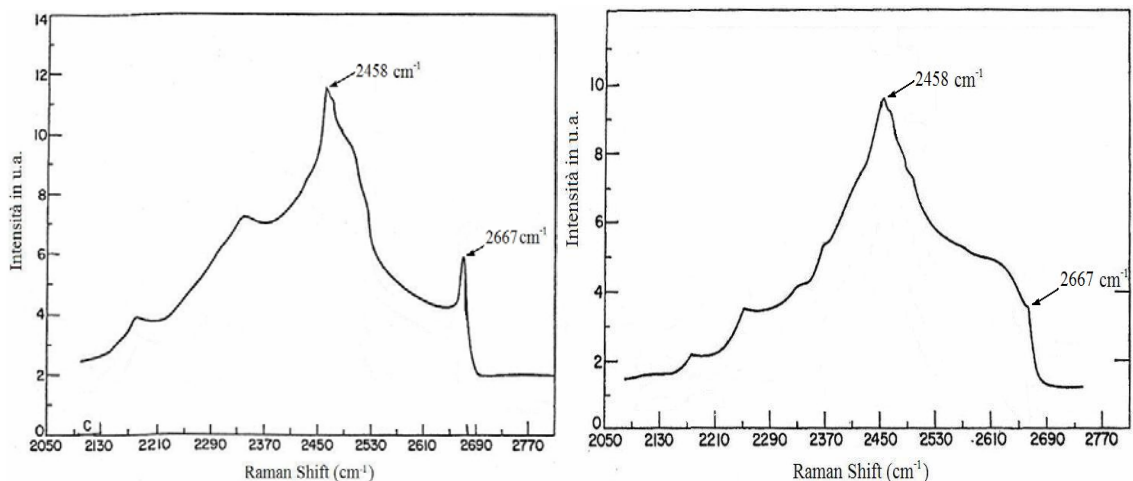


Fig 3.21. a) Spettro polarizzato nella direzione della luce incidente. B) Spettro polarizzato in direzione normale alla direzione della luce incidente [12].

3.4 Diamante esagonale

Esiste in natura anche una varietà di diamante a simmetria esagonale, conosciuto anche con il nome di lonsdaleite. La sua struttura cristallina differisce da quella cubica per la modalità di sovrapposizione degli strati atomici. La distanza tra gli atomi primivicini resta invariata, ma quella i secondi vicini risulta leggermente ridotta. La conseguente maggiore repulsione coulombiana diminuisce leggermente la stabilità del sistema e questo spiega perché la lonsdaleite è in natura di gran lunga meno abbondante rispetto al diamante cubico [18].

Ha lo stesso gruppo spaziale $P6_3/mmc$ della grafite ma la differenza è ovviamente che anche in questa forma di diamante tutti gli atomi sono in coordinazione tetraedrica. I piani formati da anelli nella conformazione a sedia sono questa volta uniti da legami la cui disposizione dei tre atomi di carbonio alle due estremità è di tipo eclissato, formano così degli anelli di giunzione a forma di barca. Quanto descritto è illustrato in Fig. 3.22. I modi normali sono classificati sulla base delle rappresentazioni irriducibili del gruppo delle simmetrie D_{6h} . Sono previsti tre modi Raman attivi. Due sono gli A_{1g} e E_{2g} e corrispondono al modo di *stretching* tre volte degenerare del diamante cubico, qui separato in una componente vibrante nei piani e

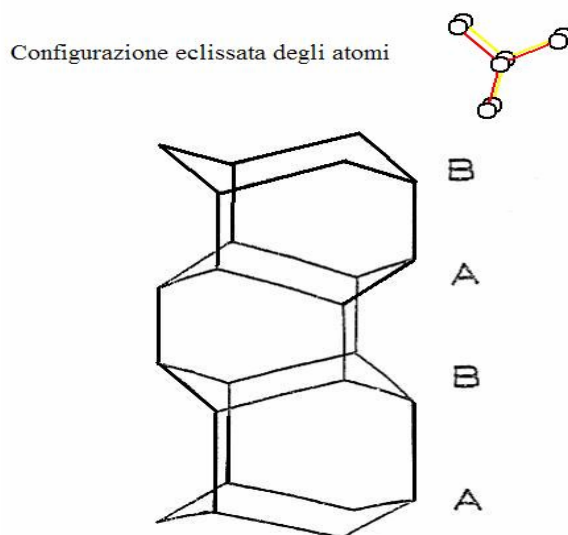


Fig 3.22. Struttura reticolare del diamante esagonale [16].

una normale ai piani. A differenza che nella grafite la forza dei legami è isotropa e quindi la separazione tra questi due modi sarà molto piccola. Il terzo modo di simmetria E_{1g} è quello della vibrazione di taglio tra i piani e cade a basse frequenze.

In Fig 3.23 è mostrato uno spettro Raman di polvere di diamante esagonale ottenuta per tecnica *shock load*, si vede una sola banda che può variare, a seconda della dimensione della particella, tra 1315 cm^{-1} e 1326 cm^{-1} . Queste bande sono larghe ed emergono da un fondo di lumines

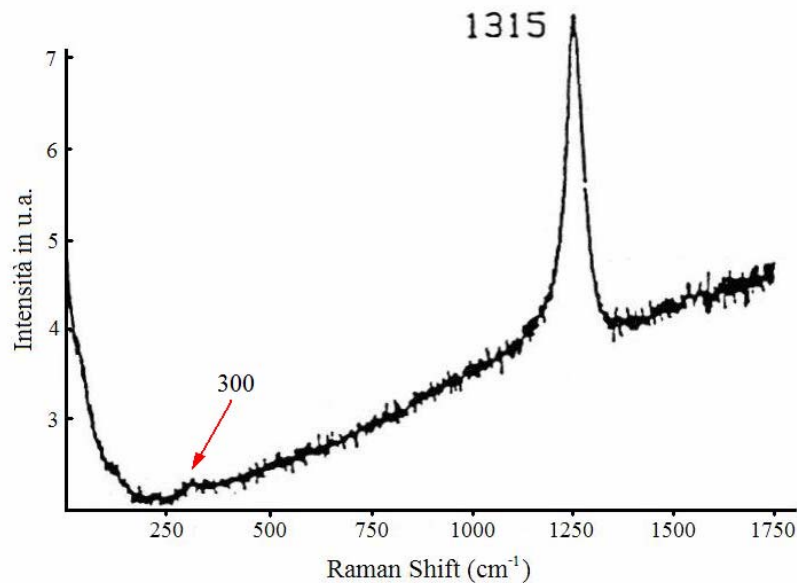


Fig 3.23. Spettri Raman di polvere di diamante esagonale preparato con la tecnica di shock-loading [17].

Evidenza dello *shear mode* è il debole segnale a 300 cm^{-1} [17].

Lo spettro Raman di una faccia tagliata di diamante naturale è mostrato in Fig. 3.24. La debole banda a 1319 cm^{-1} potrebbe indicare la presenza di piccoli domini di diamante esagonale creatisi durante la lavorazione della gemma. Segnali a quello stesso Raman shift sono stati riscontrati anche in strutture di diamante policristallino, ma solamente sulle superfici di taglio. Viene ipotizzato che l'azione di taglio esercitata durante la lavorazione delle superfici possa trasformare parte del diamante cubico in diamante esagonale [17].

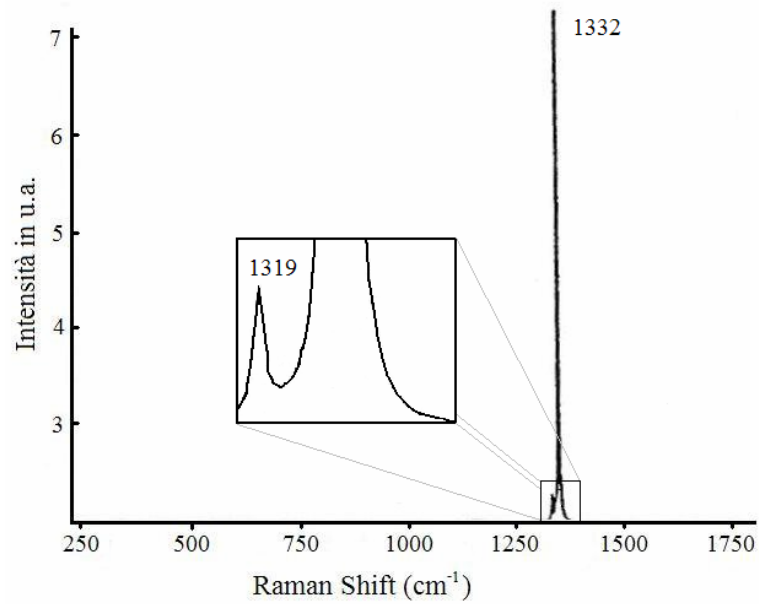


Fig 3.24. Spettro Raman su una faccia di taglio [17].

Riassumendo si può dire che la caratteristica degli spettri Raman del diamante rimane la banda a 1332 cm^{-1} riscontrata nei più diversi tipi di diamante: naturale, policristallino naturale, sintetico preparato per sintesi ad alta pressione o mediante altre tecniche di tipo CVD. Esistono due eccezioni: la prima riguarda il diamante esagonale che da un segnale a 1315 cm^{-1} , la seconda i film di diamante depositati su substrati duri tipo allumina, carburo di tungsteno e vetro di silice. Su questi substrati il diamante fornisce un segnale spostato di $4\text{-}13\text{ cm}^{-1}$ verso frequenze più alte come mostrato in Fig. 3.25.

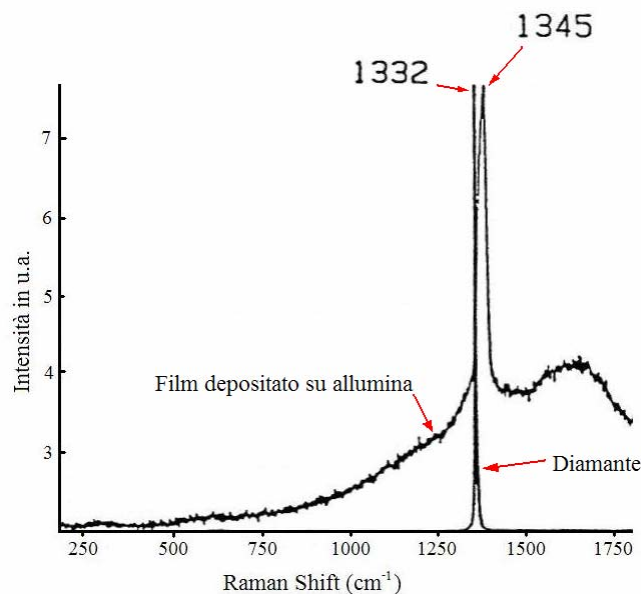


Fig. 3.25. Spostamento della riga 1332 cm^{-1} per film depositato su allumina rispetto al diamante naturale [17].

E' possibile interpretare questo spostamento come dovuto alla presenza di stress interno a causa dei differenti passi reticolari tra il substrato e il diamante.

3.5 DLC analizzati con tecnica Raman nel visibile (vis-Raman)

La Spettroscopia Raman è una delle più diffuse tecniche per ottenere informazioni sulla struttura dei legami nei film DLC. Viene largamente utilizzata in ambito di ricerca ma anche in ambito industriale, per esempio dalle aziende produttrici di *hard-disk*, come analisi di routine essendo una tecnica non-distruttiva che permette di tenere sotto controllo la qualità dei film depositati. In Fig. 3.26 sono messi a confronto gli spettri di alcuni tipi di film Diamond-Like con quelli già riportati della grafite e del diamante. Lo spettro Raman di film DLC è una banda allargata che si estende tra i 1100 e i 1700 cm^{-1} circa. Questo segnale è frutto della fusione tra il picco D e il picco G della grafite. E' infatti possibile risolvere il picco del DLC facendo una deconvoluzione con due gaussiane e trovando così i contributi dovuti ai due modi vibrazionali caratteristici del carbonio ibridizzato sp^2 .

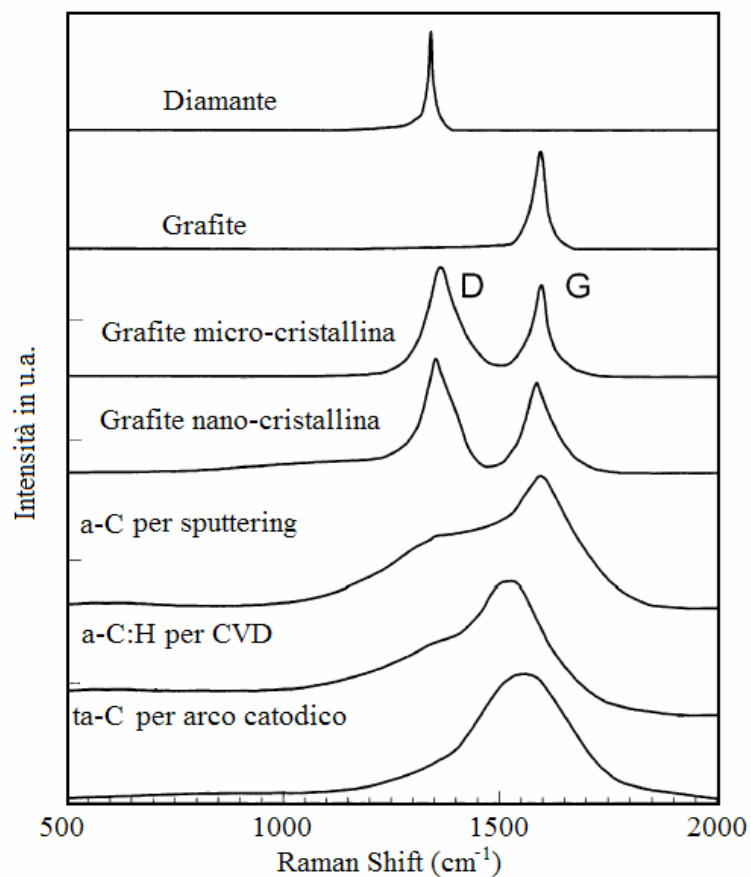


Fig. 3.26. Confronto tra spettri Raman DLC con quelli del diamante e della grafite [19].

La spiegazione più plausibile è che anche gli spettri delle diverse forme di DLC siano modellati esclusivamente dalla diffusione dovuta ai fononi caratteristici delle configurazioni dei siti sp^2 . Gli stati π sono infatti a più bassa energia rispetto ai σ e sono quindi molto più polarizzabili dall'energia della radiazione visibile utilizzata per l'analisi Raman di cui si sta discutendo. Questo influenza tanto il valore delle sezione d'urto Raman dei siti sp^2 che questi dominano anche gli spettri di film di ta-C dove la loro frazione è solamente del 10%. Si è calcolato che la sezione d'urto Raman dei siti sp^2 sia dalle 50 alle 230 volte più grande rispetto a quella per i siti sp^3 [13].

Lo spettro Raman dei film diamond-like carbon è quindi influenzato dall'ordine e dalla struttura dei siti sp^2 ma non dalla loro concentrazione. Per questo motivo tutti gli sforzi per relazionare i picchi G e D alla presenza di ibridizzazione sp^3 sono diretti allo studio delle caratteristiche dei siti sp^2 nelle varie forme di DLC ed a come queste caratteristiche cambiano al variare del grado di ibridizzazione tetraedrico.

Si può osservare in Fig. 3.27 uno spettro Raman di un campione di ta-C depositato mediante FCVA la cui frazione di carbonio ibridizzato sp^3 , determinata tramite analisi EELS, è dell'80%: i segnali relativi ai picchi D e G sono ricavati per deconvoluzione della banda DLC tramite due gaussiane, la banda DLC è quasi simmetrica e questo indica che la sua forma è prevalentemente dovuta al picco G piuttosto che al picco D, da questo si deduce che gli unici siti sp^2 presenti sono talmente piccoli che non permettono la formazione della struttura ad anello, il carbonio ibridizzato sp^2 è quindi principalmente dovuto a catene di carbonio.

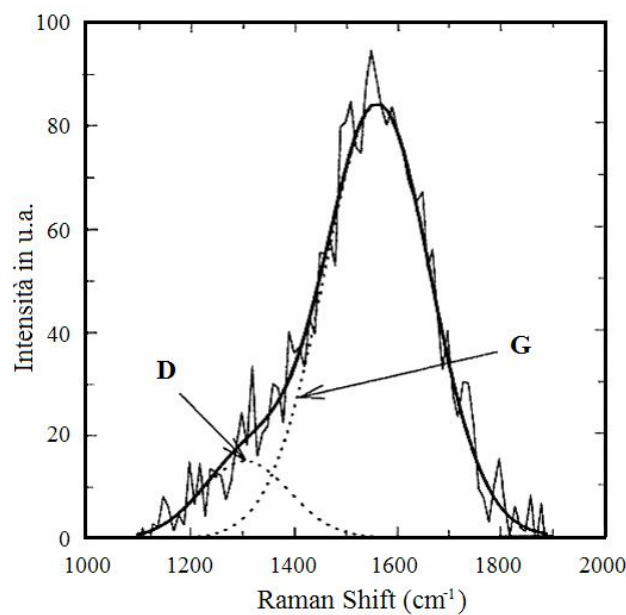


Fig 3.27. Spettro Raman di un campione di DLC depositato per FCVA, il fitting è stato effettuato utilizzando due Gaussiani [20].

Nel grafico di Fig. 3.28 è riportato l'andamento della frazione di carbonio ibridizzato sp^3 in funzione del rapporto $I(D)/I(G)$, si nota una dipendenza quasi lineare tra la percentuale di carbonio ibridizzato sp^3 ed il rapporto dell'intensità tra i picchi D e G, valori di $I(D)/I(G)$ minori di 0,20 indicano una percentuale di ibridizzazione sp^3 maggiore dell'80% [20].

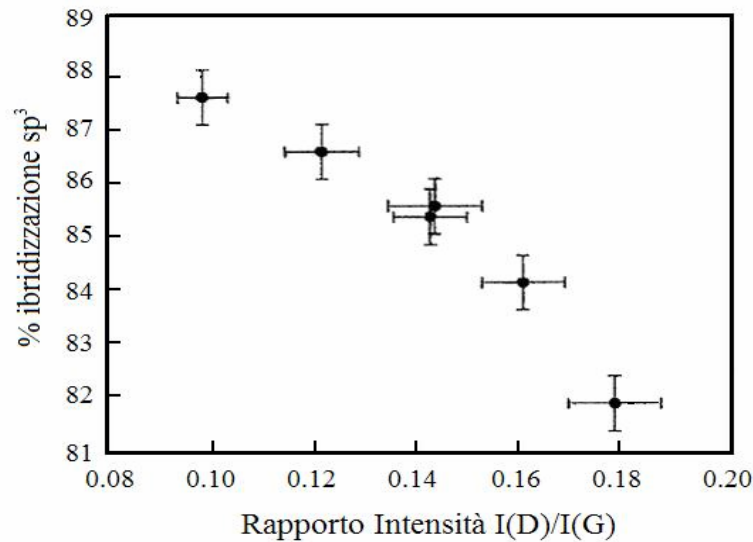


Fig. 3.28. Frazione di legami sp^3 , determinati tramite analisi EELS, in funzione del rapporto d'intensità $I(D)/I(G)$ per campioni di ta-C depositati per FCVA, [20].

Un'altra caratteristica degli spettri Raman dei film DLC che dipende dal tipo di ibridizzazione e che caratterizza il film DLC è la posizione del picco G.

In Fig 3.29 è riportato un grafico dalla posizione del picco G in funzione dell'energia di deposizione messo in relazione con un grafico che riporta la frazione di ibridizzazione sp^2 , determinata per EELS, in funzione dell'energia di deposizione. Questi grafici sono riferiti a campioni di ta-C depositati per FCVA [20]. Si vede che per valori di energia di deposizione di 100-120 eV si ottengono film di ta-C con il minimo contenuto di atomi di carbonio ibridizzati sp^2 che presentano posizione del picco G a 1566 cm^{-1} ricavata da analisi Vis-Raman con lunghezza d'onda di eccitazione pari a 514.5 nm.

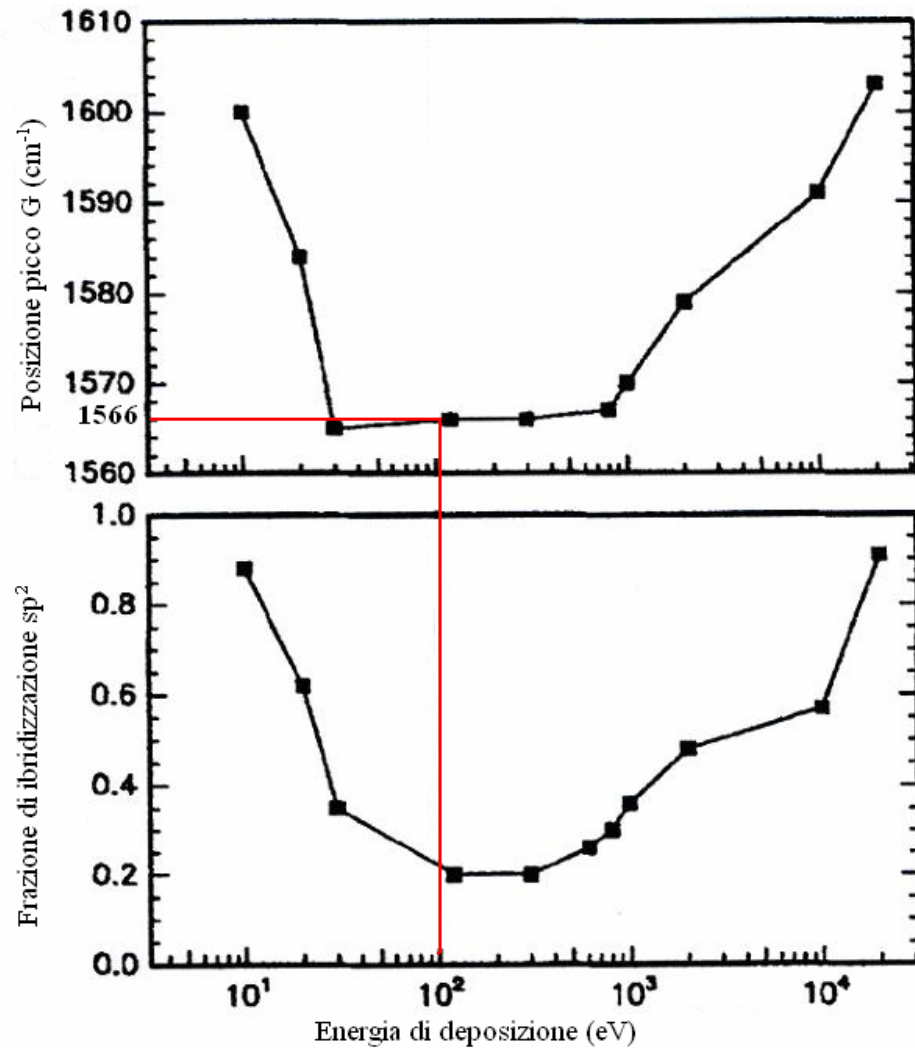


Fig. 3.29. Frazione di ibridizzazione sp² determinata per EELS e posizione del picco G riportati in funzione dell'energia di deposizione [20].

Riassumendo:

- uno spettro vis-Raman di un film DLC fornisce informazioni dirette sulla struttura dei siti di carbonio ibridizzato sp² da cui si ricavano informazioni sul grado di ibridizzazione sp³;
- dal confronto fatto tra spettri Raman fatti su campioni di ta-C depositati per FCVA ed analisi EELS si è visto che è possibile quantificare la frazione di atomi di carbonio ibridizzati sp³ studiando il rapporto I(D)/I(G) tra le intensità del picco D su quella del picco G e studiando la posizione del picco G, dove questi due picchi vengono trovati effettuando una deconvoluzione mediante due gaussiane della banda Raman del film ta-C.

E' stato proposto un modello a tre stadi [21] per classificare gli spettri Raman di carbonio con grado di disordine crescente il cui schema è riportato in Fig. 3.30:

- stadio 1. da grafite monocristallina a nano-cristallina;
- stadio 2. da grafite nano-cristallina a carbonio amorfo ibridizzato sp^2 ;
- stadio 3. da carbonio amorfo ibridizzato sp^2 a quello ibridizzato sp^3 .

Il primo stadio corrisponde alla progressiva formazione di grani cristallini di grafite, al cui interno viene conservata la struttura grafitea. Al diminuire della dimensione di questi grani il rilassamento della regola di selezione fononica per la diffusione Raman $q = 0$ permette a fononi con $q \propto 1/L_a$, lontani quindi dal punto di centrozona Γ , di dare diffusione. Le bande fononiche della grafite si alzano dopo il punto Γ (Fig. 3.15) e questo causa lo slittamento del picco G verso i 1600 cm^{-1} . Il picco D è proibito nella grafite ideale ma il disordine ne permette la presenza, la sua intensità cresce al calare di L_a come previsto dalla relazione di Tuinstra-Koenig (3.13) e di conseguenza cresce anche $I(D)/I(G)$.

Il secondo stadio corrisponde all'estensione del disordine ai piani di grafite contenuti nei grani, questo porta alla perdita progressiva degli anelli a sei atomi. Gli atomi di carbonio continuano però ad essere essenzialmente ibridizzati sp^2 . L'aumento del disordine e la perdita di aromaticità indeboliscono i legami, conseguentemente il picco G si sposta verso frequenze più basse. Il valore di L_a si porta sul nanometro. Il rapporto $I(D)/I(G)$ cala bruscamente in seguito alla distruzione degli anelli esagonali di carbonio.

Nel terzo stadio il contenuto di legami sp^3 passa dallo 0 al 100%, questo cambia la configurazione dei legami tra atomi di carbonio ibridizzati sp^2 che passano ad un'organizzazione esclusivamente a catena. La lunghezza dei legami nelle catene è minore rispetto a quella negli anelli, di conseguenza la loro frequenza di vibrazione è più alta. Per questo motivo la posizione del picco G in questo stadio torna a salire. L'intensità del picco D invece scende a zero. Altra caratteristica dei film che cadono in questa regione del modello è che la forma della banda G diventa più simmetrica all'aumentare della frazione di sp^3 .

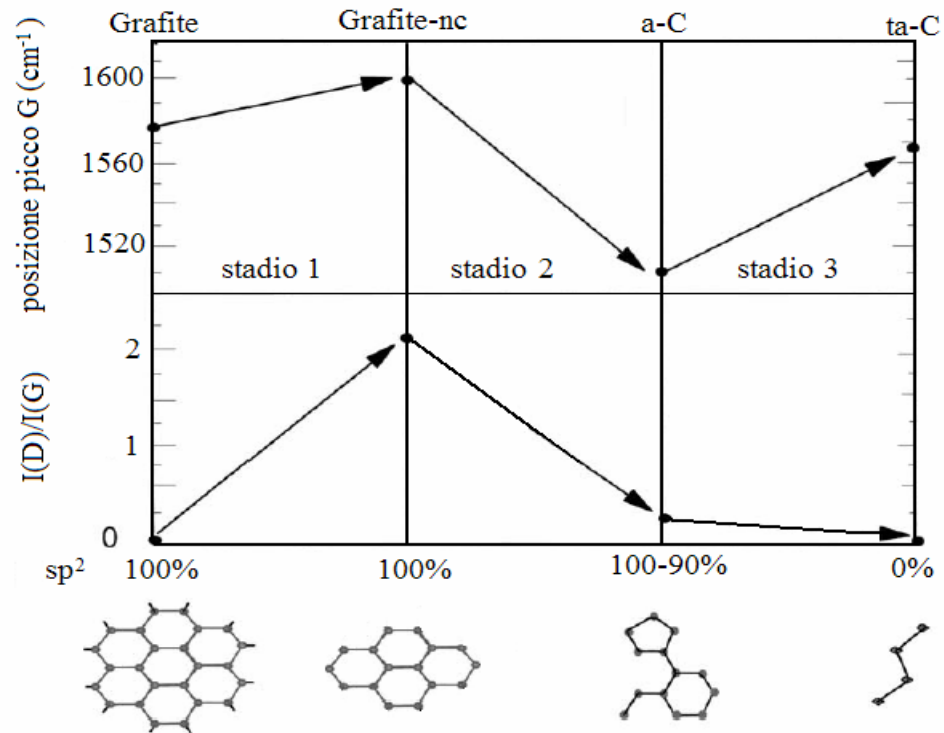


Fig 3.30. Schema della variazione della posizione del picco G e del rapporto $I(D)/I(G)$ con l'aumentare del grado di disordine [13].

Il rapporto $I(D)/I(G)$ e la posizione del picco G sono gli unici dati ricavabili da analisi Raman, con fotoni di eccitazione nel visibile, che possono essere utilizzati per ricavare la frazione di legami sp^3 presenti nel campione analizzato. Si è verificato che film con un contenuto di carbonio sp^3 pari ad 80% presentano rapporto $I(D)/I(G)$ pari a 0.18 [15] e un picco G posizionato tra 1565 e 1570 ($\lambda_{\text{ecc}}=514.5 \text{ nm}$) [20].

3.6 DLC analizzati con tecnica Raman nell'ultravioletto (uv-Raman)

La spettroscopia Raman che utilizza fotoni a 514 o 488 nm è sensibile solo ai siti sp^2 , le onde elettromagnetiche nel visibile non hanno infatti abbastanza energia per eccitare gli elettroni dei legami σ . E' necessario l'utilizzo del uv-Raman a 244nm (5.1 eV è l'energia dei fotoni incidenti) per osservare direttamente i siti tetraedrici. Studi sul ta-C con questa tecnica [22,23] individuano un nuovo picco a 1060 cm^{-1} denominato T. In Fig 3.31 è riportato un confronto tra spettri uv-Raman di ta-C depositati per FCVA e uno spettro di a-C ottenuto per evaporazione della grafite: si nota la presenza della banda T, larga e centrata a circa 1060 cm^{-1} , per i campioni che presentano ibridizzazione sp^3 . Questo segnale è completamente assente per il a-C, formato essenzialmente da carbonio ibridizzato sp^2 , a conferma che il picco T deriva dalla vibrazione di stretching del C-C ibridizzato sp^3 .

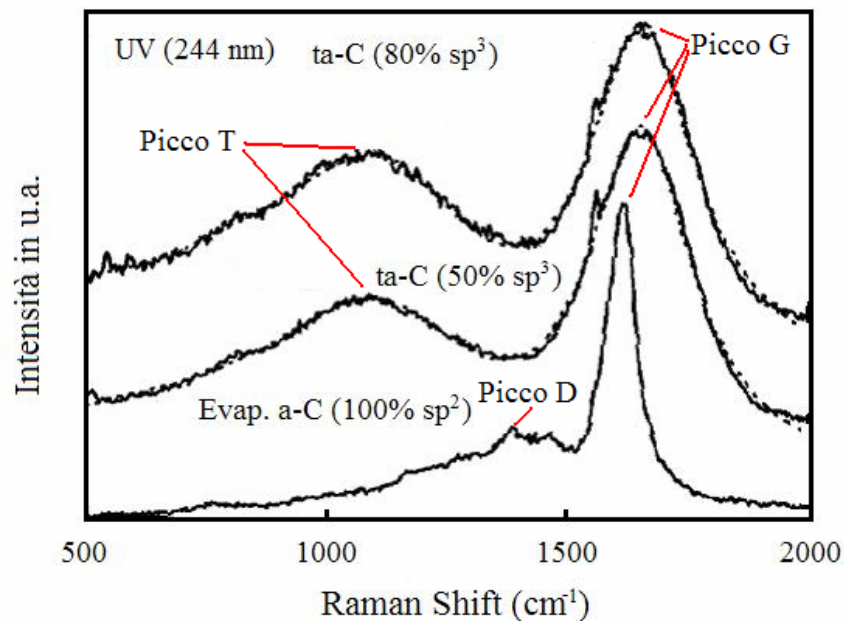


Fig. 3.31. Spettro UV-Raman di un film ta-C depositato per FCVA a 100 eV, frazioni di ibridizzazione sp^3 determinata per EELS [22].

Anche gli spettri di DLC ottenuti tramite analisi uv-Raman presentano caratteristiche che variano in funzione della frazione di carbonio tetraedrico: in Fig. 3.32a sono mostrate le variazioni del rapporto $I(T)/I(G)$ e in Fig. 3.32b la variazione della posizione di T con la frazione di ibridizzazione sp^3 determinata mediante analisi EELS. Il valore di $I(T)/I(G)$ si modifica in maniera non lineare per contenuti di carbonio ibridizzato sp^3 tra il 60% e 90% [10], mentre lo spostamento del picco T sembra seguire una legge lineare [24]. Lo spostamento del picco T è legato all'intorno dei siti sp^3 : gli atomi adiacenti ad un sito

tetraedrico possono essere sia ibridizzati sp^2 che sp^3 ed è lecito supporre che se i primi vicini di tipo sp^2 sono in maggioranza la loro più alta frequenza vibrazionale (il picco G dovuto allo stretching C-C ibridizzato sp^2 cade a Raman Shift di 1581 cm^{-1}) sposta il picco T a numeri d'onda maggiori.

L'incremento della frazione di carbonio ibridizzato sp^2 e dell'organizzazione in cluster formati da anelli non-ordinati tende a ridurre il rapporto $I(T)/I(G)$ a causa della crescita di un debole picco D che ha l'effetto di diminuire la correlazione tra il valore di $I(T)/I(G)$ ed il contenuto di C- sp^3 . Malgrado questo rimane possibile distinguere tra un alto ed un basso grado di ibridizzazione tetraedrica: un picco T attorno ai 1060 cm^{-1} e un rapporto $I(T)/I(G)$ di 0.4-0.42 per campioni di ta-C indica un contenuto di legami sp^3 attorno all'80%.

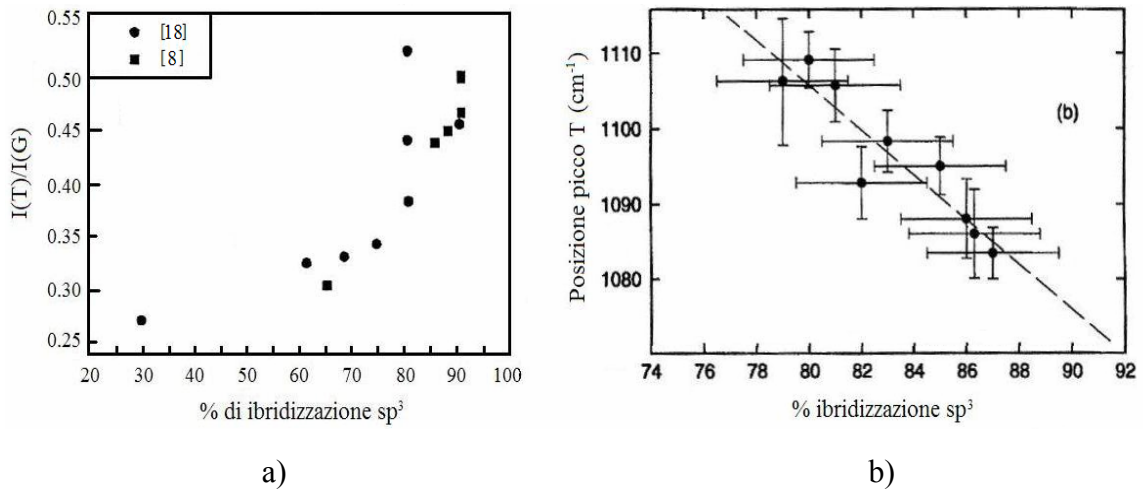


Fig.3.32. a) Variazioni del rapporto $I(T)/I(G)$ [10] e b) variazione della posizione di T, al variare della frazione di ibridizzazione sp^3 [24].

3.8. Apparato strumentale utilizzato

L'apparato strumentale utilizzato per effettuare le caratterizzazioni Raman dei campioni prodotti in questo lavoro di tesi è illustrato nella fotografia di Fig. 3.33

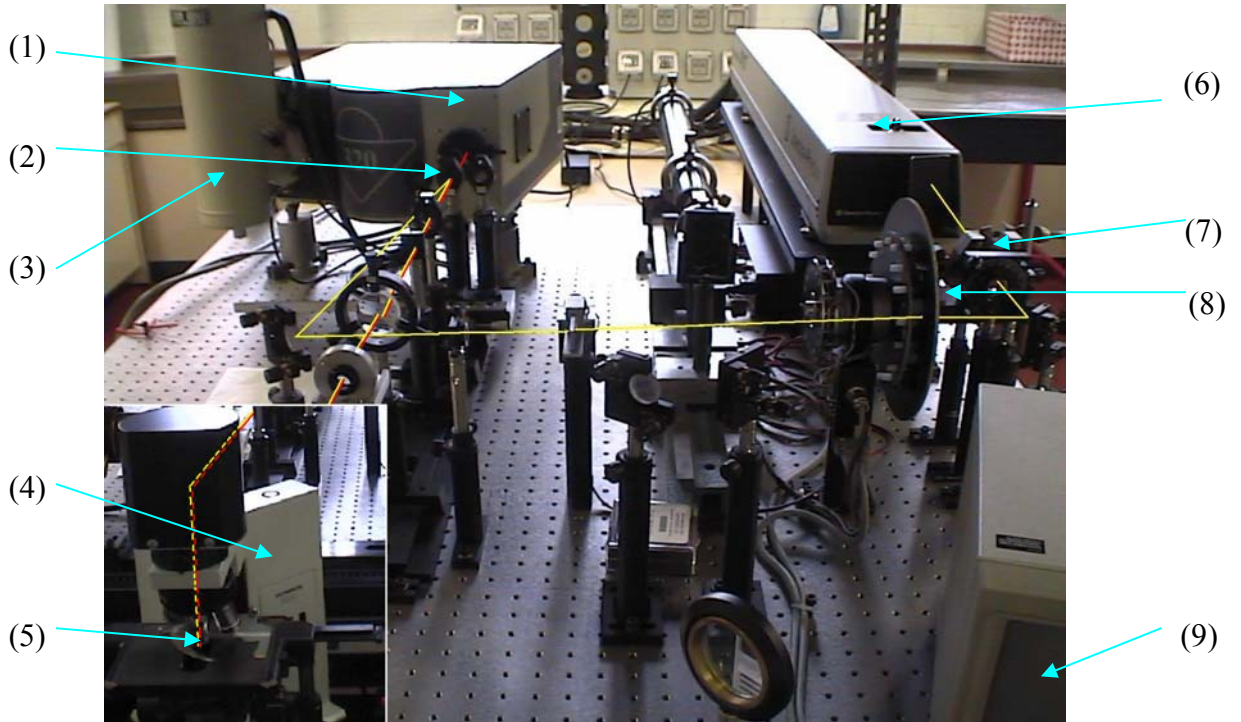


Fig. 3.33. Apparato strumentale utilizzato per le analisi Raman.

L'apparato strumentale ha geometria di misura di back-scattering (a 180°) e le sue componenti principali sono le seguenti

- 1) Spettrografo analizzatore Triax-320;
- 2) Filtro notch a 514.5 nm, indispensabile per la riduzione del livello di stray-light.
- 3) Rivelatore multicanale CCD;
- 4) Microscopio ottico *OLIMPUS BX40* con ottiche 20, 50 e 100X;
- 5) Alloggiamento del campione da analizzare;
- 6) Laser ad Ar⁺ con lunghezza d'onda di eccitazione $\lambda_{ec}=514.5$ nm;
- 7) Filtro interferenziale passa banda ($\lambda_0 = 514.5$ nm) per la soppressione delle linee del plasma di Argon;
- 8) Serie di filtri attenuatori montati su una ruota girevole motorizzata;
- 9) Monitor per la selezione della regione di film dove fare l'analisi.

La strumentazione per l'analisi Raman abbinata al microscopio ottico prende il nome di micro-Raman. Il suo utilizzo permette di selezionare una regione del campione su cui focalizzare il laser riuscendo così ad ottenere informazioni locali e non di media. In Fig 3.34 è schematizzata la parte del banco ottico utilizzata per la selezione, tramite microscopio ottico, della zona d'interesse per l'analisi. Una lampada alogena fornisce luce bianca utilizzata per illuminare il campione la cui immagine viene raccolta dalla telecamera e visualizza su monitor. Il Beam splitter è montato su un carrello mobile e viene utilizzato per deviare il fascio laser (opportunamente attenuato per non bruciare il CCD della telecamera) in telecamera, prima di effettuare un'acquisizione. In questo modo è possibile vedere sul monitor l'esatto punto del campione che si sta per analizzare.

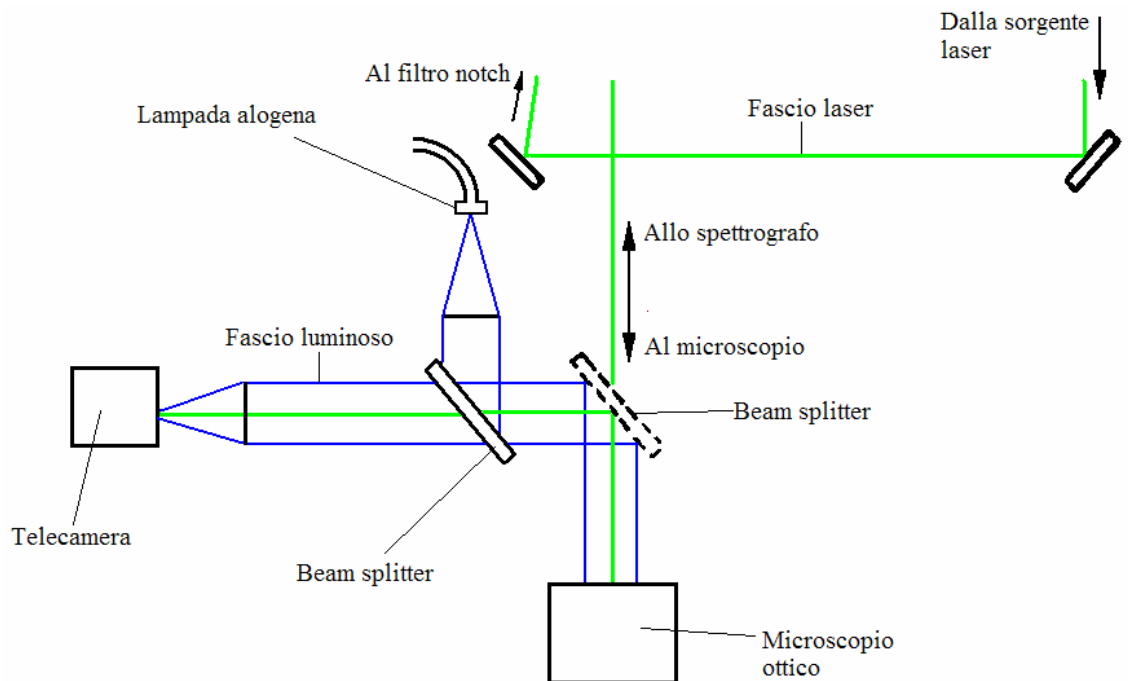


Fig 3.34. Schema ottico del micro-Raman utilizzato durante il lavoro di tesi.

Bibliografia:

- [1]. Peter Bruesch, *Phonons Theory and Experiment II*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1986).
- [2]. Laurence A. Nafie Cap 1, J.L. Lauer Cap 22, A. Whitley Cap 24; *Raman handbook of spectroscopy* Vol 28 Lewis and Edwards.
- [3]. Kuzmani
- [4]. J.Maultzsch, S.Reich, C. Thomsen, H. Requardt, P.Ordejon, *Phys. Rev. Lett.* 92 (2004) 075501
- [6]. D.D.L. Chung, *J. Mater. Sci.* 37 (2002) 1475-1489.
- [7]. R.J. Nemanic, S.A. Solin, *Phys. Rev. B* 20 (1979) 2.
- [8]. F. Tuinstra, J. Koenig, *The Journal of Chemical Physics* 53 (1969) 3.
- [9]. D.S. Knight, W.B. White, *J. Mater. Res.* 4 (1989) 2.
- [10]. A.C. Ferrari, J. Robertson, *Phys. Rev. B* Vol.64 (2001) 075414.
- [11]. P.H. Tan, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 214301.
- [12]. S.A. Solin, A.K. Ramdas, *Phys. Rev. B* Vol.1 N°4 (1970).
- [13]. J.Robertson, *Materials Science and Engineering R* 37 (2002) 129-281.
- [14]. C. Mapelli, C. Castiglioni, G. Zeri, K. Mullen, *Phys. Rev. B* 60 (2000) 12710.
- [15]. Y. Kawashima, G. Kagiri, *Phys. Rev. B* 52 (1995) 10053.
- [16].
- [17]. D.S. Knight, W.B. White, *J. Mater. Res.* Vol. 4 N°2 Mar/Apr 1989.
- [18]. B.Antonini, A. D'Amico, A.Paoletti, A.Tucciarone, *Fisica e Tecnologia* Vol. 12 N°3 Luglio-Settembre 1989.
- [19]. B.K. Tay, X. Shi, H.S. Yang, Z. Sun, *Surf. and Coat. Tehnology* 105 (1998) 155-158.
- [20]. S. Praver, K.W. Nugent, Y. Lifshitz, G.D. Lempert, E. Grossman, *Diamond Rel. Mater.* 5 (1996) 433-438.
- [21]. A.C. Ferrari, J. Robertson, *Phys. Rev. B* 61 (2000) 14095.
- [22]. K.W.R. Gilkes, H.S. Sands, D.N. Batchelder, J. Robertson, W.I. Milne, *Appl. Phys. Letters* 70 (1997) 15.
- [23]. G. Adamopoulos, K.W.R. Gilkes, J. Robertson, *Diamond Rel. Mater.* 8 (1999) 541-544.
- [24]. J.R. Shi, X. Shi, Z. Sun, S.P. Lan, B.K. Tay, H.S. Tan, *Diamond Rel. Mater.* 10 (2001) 76-81.

Capitolo 4

Preparazione e caratterizzazione di film di carbonio DLC, risultati ottenuti.

4.1 Produzione

Le deposizioni dei film di carbonio sono state effettuate principalmente utilizzando la tecnica ad arco catodico (*Cathodic Vacuum Arc, CVA*) servendosi di un apparato di deposizione già esistente presso i Laboratori Nazionali di Legnaro. Un campione è stato depositato utilizzando la tecnica ad arco catodico filtrato (*Filtered Cathodic Vacuum Arc, FCVA*) il cui apparato di deposizione è stato messo a punto progettando un filtro magnetico per macroparticelle ed installandolo sulla sorgente, già esistente, per CVA. La costruzione del filtro è stata iniziata solo dopo aver verificato tramite la spettroscopia Raman che le macroparticelle impedivano un'analisi quantitativa della frazione di atomi di carbonio ibridizzati sp^3 , è questo il motivo del limitato studio sui film DLC depositati mediante FCVA.

Utilizzando l'arco catodico non filtrato in corrente pulsata sono state effettuate 25 deposizioni e prodotti un totale di 150 campioni DLC (sei per ogni *run* di deposizione) depositati su substrati di silice $5 \times 10 \times 1$ mm o di zaffiro $9 \times 9 \times 1$ mm, i parametri di deposizione variati per lo studio della loro influenza sul grado di ibridizzazione sp^3 del carbonio sono stati:

- 1) il potenziale di bias;
- 2) la distanza dal target.

In base alla forma dei protocampioni descritto in seguito, i campioni più vicini al target verranno indicati come depositati in posizione uno, quelli più lontani in posizione sei. Lo spessore dei film, misurato con un profilometro, risulta diminuire leggermente all'aumentare del potenziale di bias, questo perché il fascio ionico con maggior energia favorisce un effetto di *etching* della superficie del film. Gli spessori di massima per le varie posizioni di deposizione sono: 500 nm posizione 1, 350 nm posizione 2, 250 nm posizione 3, 150 nm posizione 4, 100 nm posizione 5, 60 nm posizione 6.

Utilizzando l'arco catodico filtrato è stata invece effettuata solo una deposizione per un totale di un unico campione. Il substrato utilizzato è stato zaffiro $9 \times 9 \times 1$ mm. L'energia degli ioni incidenti durante la deposizione era di 110 eV e lo spessore del film circa 15 nm.

Il diverso tipo di substrato utilizzato non influenza le caratteristiche del film deposto.

L'energia con cui gli ioni di carbonio impattano sul film ne determina le caratteristiche strutturali [1,2,3] ed è stata variata, cambiando il potenziale di bias, dopo ogni seduta (*run*) di deposizione. L'intervallo di energie degli ioni incidenti che è stato studiato mediante deposizione CVA va dai 30 agli 800 eV.

L'energia di deposizione è funzione del potenziale di bias secondo la relazione:

$$E_k = neV + E_0, \quad (4.1)$$

dove n è la ionizzazione media degli atomi (che nell'arco catodico per il carbonio vale 1^+), e è la carica dell'elettrone, V è il potenziale di bias (accelera gli ioni ed è quindi un potenziale negativo) ed E_0 è l'energia che hanno gli ioni di carbonio appena escono dagli spot catodici (circa 30 eV).

Il portacampioni, utilizzato nelle deposizioni CVA, su cui sono stati fissati i substrati è rappresentato in Fig. 4.1 ed è stato realizzato nell'ambito di un precedente lavoro di tesi. E' costituito da una bacchetta di acciaio alla quale sono saldati dei ripiani, a questi i substrati vengono fissati utilizzando delle mollette anch'esse in acciaio. Ogni ripiano è numerato e distante 30 mm dal successivo al fine di poter eseguire delle deposizioni simultanee a differente distanza dal target. I sei ripiani sono posti, rispetto all'asse centrale, con uno sfasamento di 30° per evitare che i substrati dei livelli inferiori schermino quelli dei livelli superiori. Il campione più vicino alla sorgente si trova alla distanza di 130 mm, quello più lontano a 280 mm. In posizione uno e sei ci sono degli alloggiamenti in rame per la misurazione della temperatura tramite termocoppia. Il foro filettato superiore, presente nel portacampioni, serve per il collegamento alla flangia superiore della camera (vedere Cap. 2 Fig 2.11) ed assicura il contatto elettrico con il passante isolato da vuoto che porta la tensione di bias all'interno del sistema.

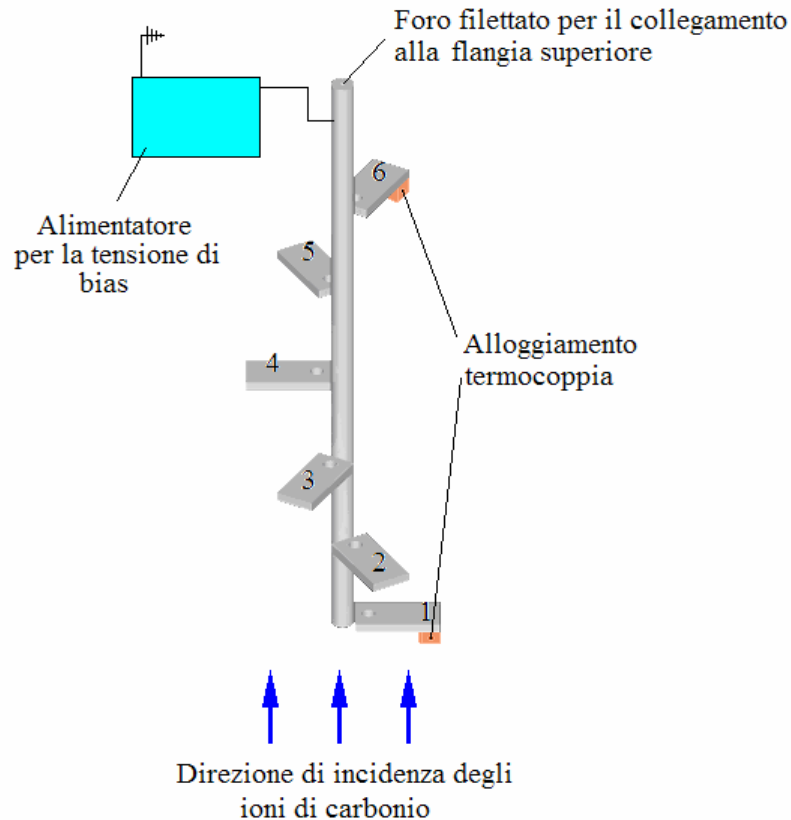


Fig. 4.1. Portacampioni utilizzato per la deposizione dei campioni DLC mediante tecnica CVA.

Il portacampioni utilizzato per le deposizioni mediante FCVA è una semplice bacchetta di acciaio su cui è stato saldato un solo ripiano. La lunghezza di 5 cm della bacchetta è sufficiente per posizionare il substrato appena fuori dell'ultima spirale del filtro magnetico.

I parametri mantenuti costanti durante tutte le deposizioni, sia CVA che FCVA, sono:

- 1) la corrente d'arco : pulsata a 1 KHz, 50 A di picco 0 A di base, con un *duty cycle* di 50% (rapporto percentuale tra la durata dell'impulso di corrente ed il periodo d'oscillazione) ;
- 2) pressione di deposizione compresa tra 1.1×10^{-6} e 3.5×10^{-7} mbar, raggiunta dopo circa 12 ore di pompaggio senza effettuare il *baking* del sistema;
- 3) il tempo di deposizione: 90s per CVA e 6 minuti per FCVA a causa della ridotta velocità di deposizione.

Le condizioni di alimentazione dell'arco sono state decise cercando di limitare al massimo l'emissione di macroparticelle dal target, così da ottenere film il meno possibile contaminati dalla presenza di grafite. L'emissione di macroparticelle aumenta infatti con la corrente d'arco e con la temperatura del target [1,2] è per questo motivo che si è scelto di

operare a corrente relativamente bassa (per una deposizione mediante arco che è solitamente caratterizzata da elevate correnti d'arco e basse differenza di potenziale tra anodo e catodo) e in modalità pulsata. In questo modo si ha un surriscaldamento del target di grafite minore rispetto ad un'alimentazione in DC di uguale intensità.

Il target cilindrico di grafite policristallina pura al 99,999% delle dimensioni di 24 mm di diametro e 15 mm di altezza, è posto sulla superficie superiore del catodo. In Fig. 4.2 è riportata la foto del target di grafite dopo la fine delle deposizioni. Sono da notare 1) la presenza di piccoli crateri su tutta la superficie, indicano il passaggio degli spot catodici ed evidenziano l'azione di erosione per frammentazione del target; 2) l'erosione preferenziale (presenza di un avvallamento) in corrispondenza del punto di contatto tra target e trigger.



Fig. 4.2. Target di grafite come si presentava alla fine del periodo di tesi dedicato alla deposizione dei film.

In Fig. 4.3 è riportato lo spettro Raman del primo e del secondo ordine fatto sul target prima del suo utilizzo. La distinzione netta tra il picco D e G, la presenza del picco D'' e la facile distinzione dei picchi del secondo ordine indicano che il target è composto da grafite policristallina i cui grani hanno dimensione sensibilmente maggiore del nanometro.

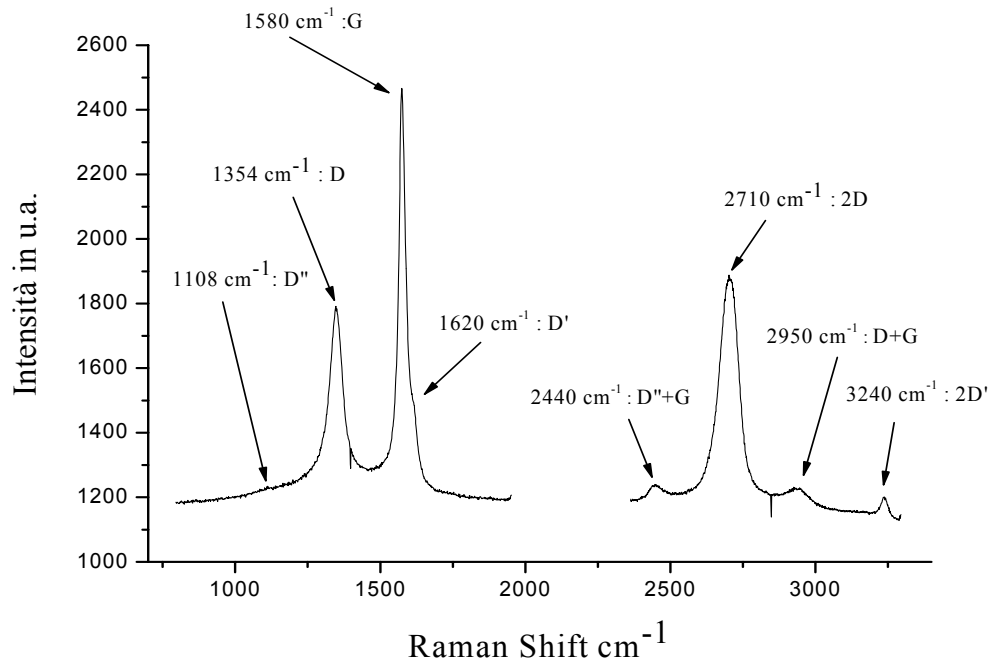


Fig. 4.3. Spettro Raman del target di grafite utilizzato per le deposizioni.

Per garantire un buon contatto termico ed elettrico tra target e catodo (indispensabile visto le elevate correnti che circolano) si è steso un sottile strato di pasta d'argento sulla superficie di contatto. Prima di venire posizionati sul portacampioni i substrati sono stati puliti in ultrasuoni con un detergente a base alcalina, risciacquati con acqua deionizzata e successivamente con alcol etilico.

La pressione in camera durante tutte le deposizioni oscilla tra i 8.9×10^{-4} ed i 4×10^{-5} mbar. La corrente sul portacampioni, dovuta principalmente agli ioni di C^+ dato che gli elettroni sono quasi totalmente raccolti dall'anodo raffreddato posto attorno al target, oscilla tra 0,05 e 0,12 A per le deposizioni CVA mentre utilizzando la tecnica FCVA è talmente bassa da non poter essere rilevata. Questi dati indicano che c'è un'elevata instabilità di emissione del plasma dal target a causa del continuo variare nel numero e dimensione degli spot catodici (CS, vedere Cap.2) Inserendo delle termocoppie dentro dei pezzetti di rame (in modo che il rilevamento della temperatura non venga falsato dal bombardamento ionico) sopra cui sono poi stati posti i substrati in posizione 1 e 6 (sfruttando quindi l'elevata conducibilità termica del rame che rispecchia quindi il più

fedelmente la temperatura del substrato con cui è a contatto) si è cercato di misurare la temperatura alla quale si trova il film durante la deposizione: i valori sono rispettivamente di 90°C e 24°C. Queste temperature sono molto inferiori rispetto a quella che permette la conversione del carbonio ibridizzato sp^3 in carbonio ibridizzato sp^2 (che vale $T_{sp^2}=250^\circ C$ [4]), di conseguenza si suppone che la temperatura di deposizione non cambi il tipo di ibridizzazione del film che è determinato quindi solamente dall'energia degli ioni incidenti.

4.2 Evidenze della presenza di macroparticelle sui film DLC prodotti

Tutti i film depositi, ad una prima analisi visiva senza l'ausilio di alcun tipo di ingrandimento, si presentano di colore bruno. La trasparenza dei film aumenta al crescere della distanza di deposizione dal target ed è massima per il campione depositato utilizzando la tecnica FCVA.

Il colore dei film è dovuto alla presenza di macroparticelle di grafite. L'andamento monotono crescente, al diminuire della frequenza della radiazione incidente, dello spettro di assorbimento riportato in Fig. 4.4 indica che questo è dovuto allo scattering della luce da parte di piccoli corpi presenti nel film: le macroparticelle. Lo spettro indica che il film assorbe nella regione del visibile mentre sotto i 350 nm l'assorbimento è dovuto al substrato di quarzo.

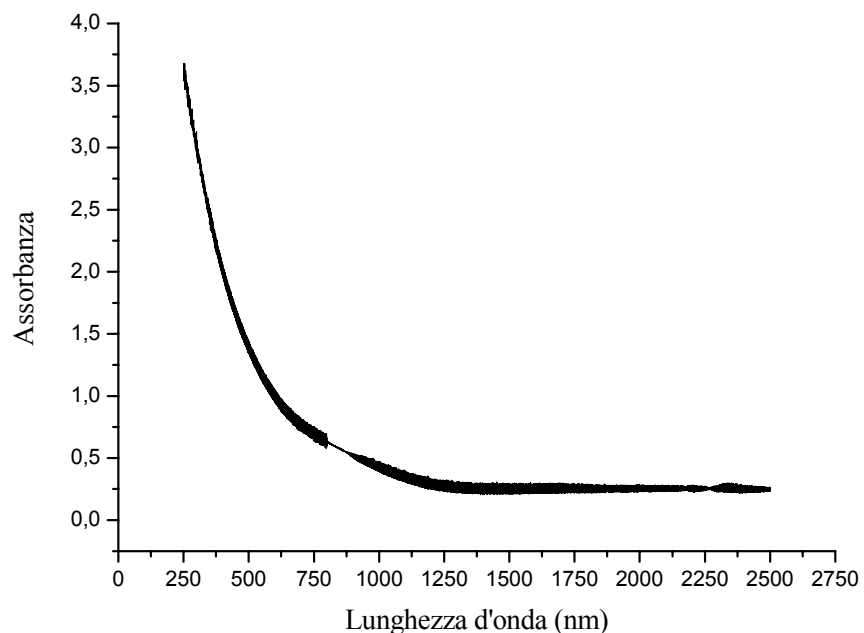


Fig 4.4. Spettro di assorbimento di un film DLC depositato su quarzo in posizione tre per CVA a 110 eV.

La trasparenza del film è quindi sicuramente legata al numero di macroparticelle presenti e di conseguenza i film più trasparenti cioè quelli di posizione sei e quello depositato per arco filtrato, sono quelli che hanno meno macroparticelle. Tuttavia considerando gli spessori dei film non vi è certezza che i più trasparenti abbiano anche la minore densità di macroparticelle. Purtroppo non è stato possibile stimare la loro densità da misure di assorbanza.

4.2.1 Immagini ottiche dei film DLC

Sono state effettuate indagini mediante microscopio ottico con ingrandimento 100× di quattro film: tre depositati per CVA in posizioni uno, tre e sei ed uno depositato per FCVA. Il potenziale di bias con cui sono stati depositi questi film è 110 eV, ma come riportato nel Cap. 2 l'emissione di macroparticelle dal target è indipendente dal potenziale di bias.

In Fig. 4.5 sono riportate le foto fatte al microscopio ottico. La particolare sovrapposizione delle foto permette di notare con chiarezza come all'aumentare della distanza tra target e substrati nelle deposizioni CVA il numero di macroparticelle diminuisca. Il film depositato per FCVA è quello che presenta in assoluto il minor numero di macroparticelle superficiali, pur essendo stato esposto al flusso di ioni e di macroparticelle emesse dal target per 6 minuti, contro i soli 90 secondi dei campioni depositati per CVA. Questo conferma l'efficace funzionamento del filtro, ottenuto però a scapito di una bassa velocità di deposizione.

Nella parte in alto a destra di ogni singola immagine ottica è indicata anche la dimensione dello spot del laser (il cui volume di campionamento è di circa un μm^3) utilizzato per effettuare le analisi Raman. Le immagini ottiche riportate sono infatti molto simili a quelle che si vedono sul monitor dell'apparecchiatura micro-Raman utilizzata per la caratterizzazione Raman dei film depositati. Ci si rende conto di come in generale sia difficile puntare il laser in una zona del film sicuramente libera superficialmente da macroparticelle quando si analizzano campioni diversi da quelli di posizione sei. Come si è visto nel cap. 3 la tecnica Raman con lunghezza di eccitazione nel visibile è sensibile solo agli atomi di carbonio ibridizzati sp^2 , per questo motivo si vuole evitare di raccogliere segnale che non venga esclusivamente dal carbonio del film così da non falsare le effettive intensità dei picchi D e G.

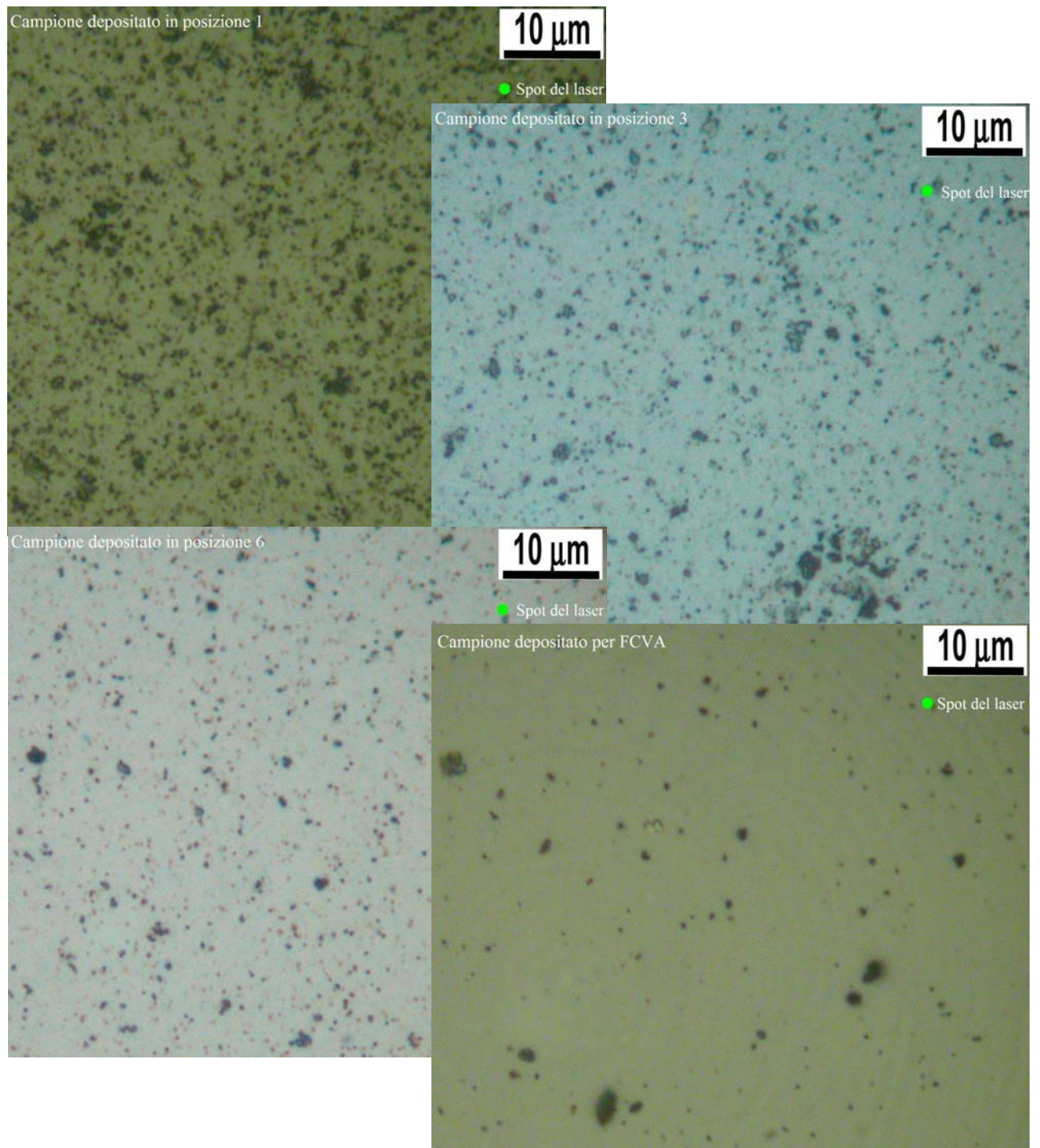


Fig. 4.5. Immagini ottiche di tre campioni depositati ad altezze differenti con energia di 110 eV utilizzando la tecnica CVA e di uno depositato per FCVA con uguale energia di deposizione.

Utilizzando il microscopio ottico che con l'obiettivo 100× si riescono a distinguere macroparticelle della dimensioni superiore ai 300 nm, di conseguenza puntare il laser in una zona libera da macroparticelle significa puntare il laser in una zona dove non ci sono macroparticelle con dimensione superiore ai 300 nm. Inoltre l'informazione ottenuta da microscopio ottico è un'informazione sulla presenza di macroparticelle in superficie, mentre la zona campionata dal laser si estende per almeno mezzo micrometro sotto la superficie. E' quindi possibile acquisire segnale Raman da macroparticelle poste sotto la superficie la cui presenza non è segnalata dall'immagine ottica.

4.2.2 Analisi SEM dei film DLC

Al fine di determinare con più precisione la differente presenza di macroparticelle nei film e la loro distribuzione dimensionale sono state effettuate delle analisi al microscopio elettronico a scansione (SEM). Le immagini SEM riportate in Fig. 4.6 confermano la presenza di un numero di macroparticelle che è inversamente proporzionale alla distanza tra target e substrati per le deposizioni effettuate mediante CVA, e che raggiunge valore minimo per il campione depositato mediante FCVA. Sono visibili in queste immagini le macroparticelle più grandi, anche osservabili al microscopio ottico, che si riesce ad evitare quando si muove lo spot del laser sulla superficie del film da analizzare. Il maggiore ingrandimento raggiungibile utilizzando il microscopio elettronico permette però di documentare la presenza di macroparticelle con dimensione molto minore del micrometro.

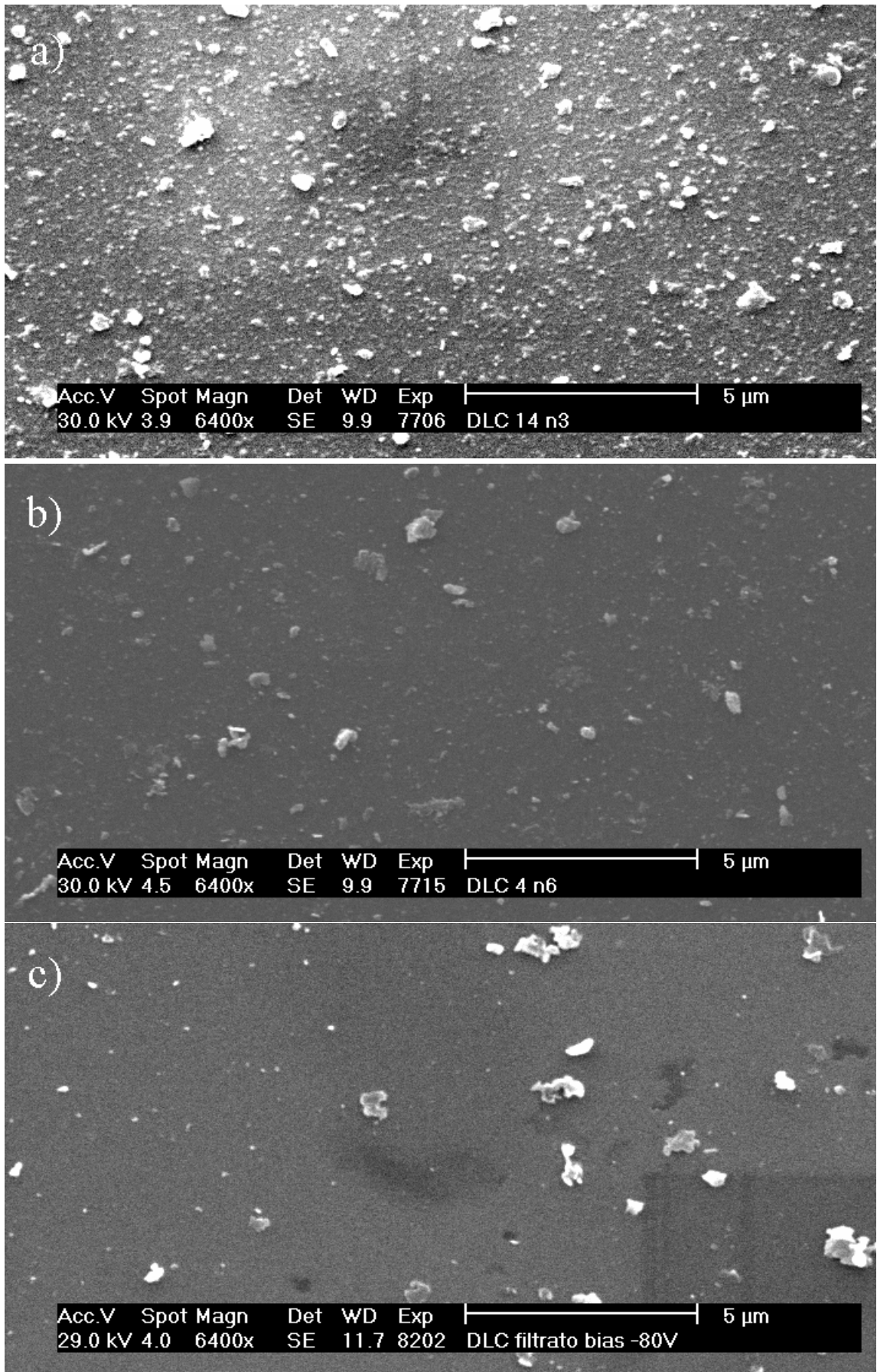


Fig.4.6. Immagini SEM di due film DLC depositati per CVA in posizione a) 3 e b) 6, c) del film depositato per FCVA.

In Fig. 4.7 sono riportate due ulteriori immagini a maggior ingrandimento relative ai film a) e b) di Fig. 4.6. Si vede come la presenza di macroparticelle con dimensione 10-20 nm (determinata via software) sia elevata anche nel film depositato ad altezza sei.



Fig. 4.7. a) Film depositato per CVA in posizione tre. b) Film depositato per CVA in posizione sei, è indicata in verde anche la dimensione dello spot del laser, è chiaro come sia facile che l'area del film selezionata per l'analisi Raman possa comprendere le macroparticelle più piccole non visibili al microscopio ottico.

4.2.3 Analisi AFM dei film DLC

Analisi AFM sono state condotte per studiare la topografia delle superfici dei film e verificare se la rugosità superficiale dovuta alla presenza di macroparticelle sia superiore al valore di 0.4 nm caratteristico dei film ta-C cioè dei film DLC prodotti per impiantazione ionica con tecniche tipo FCVA o Ion Beam [5]. In Fig. 4.8 viene riportata un'immagine di topografia di una misura AFM eseguita in contatto a forza costante su un campione depositato a 110 eV di energia in posizione sei (lo stesso campione di Fig. 4.6b e 4.7b). La punta utilizzata ha raggio di curvatura nominale di 20 nm e il cantilever ha una costante elastica di 6N/m.

Sono riconoscibili strutture con dimensioni laterali che vanno da circa 100 a circa 350 nm e altezze fra 10 e 100 nm .

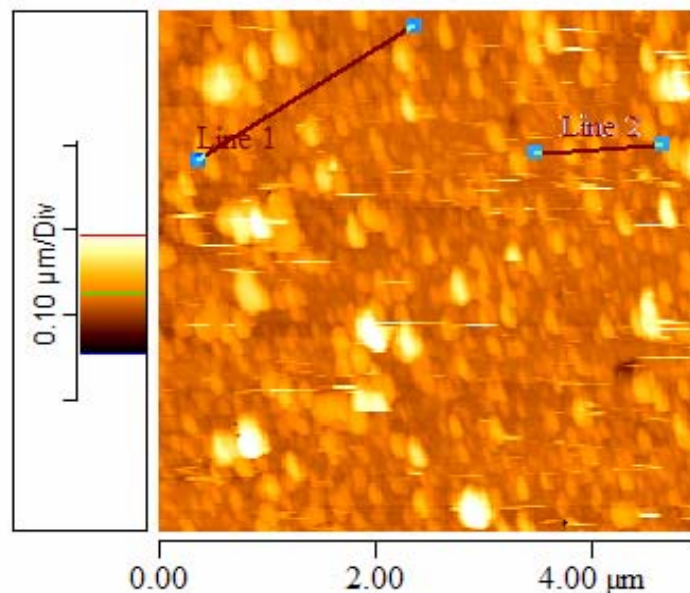


Fig. 4.8. Immagine AFM, ottenuta in modalità contatto, di un campione DLC ta-C depositato per CVA in posizione sei a 110 eV.

Ciò che risulta evidente dalla fig. 4.8, è che la struttura della superficie è molto irregolare e mostra una distribuzione di particelle di diverse dimensioni. Inoltre si nota che queste particelle sono tutte autosimili, il che indica un contributo importante della convoluzione della punta che impedisce di riconoscere la forma reale di queste strutture.

L'effetto di convoluzione deriva dalla maggior dimensione della punta rispetto alla dimensione delle strutture sul film. Non è quindi più la punta che, essendo sensibilmente più piccola, riesce a seguire tutte le caratteristiche topologiche della superficie del film ma sono le strutture più piccole del film che seguono la forma della punta la quale compare quindi nelle immagini AFM.

Questa e altre immagini analoghe qui non riportate ci permettono di dire che sulla superficie del film è presente una distribuzione di strutture la cui dimensione reale è difficile da determinare per l'effetto importante di convoluzione della punta.

Un così marcato effetto di convoluzione, nonostante le misure siano state ripetute più volte e sempre con punte nuove e controllate su campioni di calibrazione, si può spiegare pensando che sulla superficie del campione analizzato siano presenti particelle che tendono a staccarsi dal substrato per aderire alla punta. In questo modo la forma della punta si modifica e assume una dimensione reale molto maggiore di quella nominale.

Pertanto le misure ricavate dalle scansioni di linea, riportate in seguito, vanno intese come una sovrastima del valore reale. In Fig. 4.9 sono riportati i profili di altezze relativi ai segmenti di scansione *Line 1* e *Line 2* indicati in Fig. 4.8.: la scansione di *line 1* mette in evidenza una certa uniformità dimensionale delle strutture di dimensione minore, il fatto che esse appaiano tutte uguali fa pensare che siano degli artefatti dovuti appunto all'effetto di convoluzione della punta.

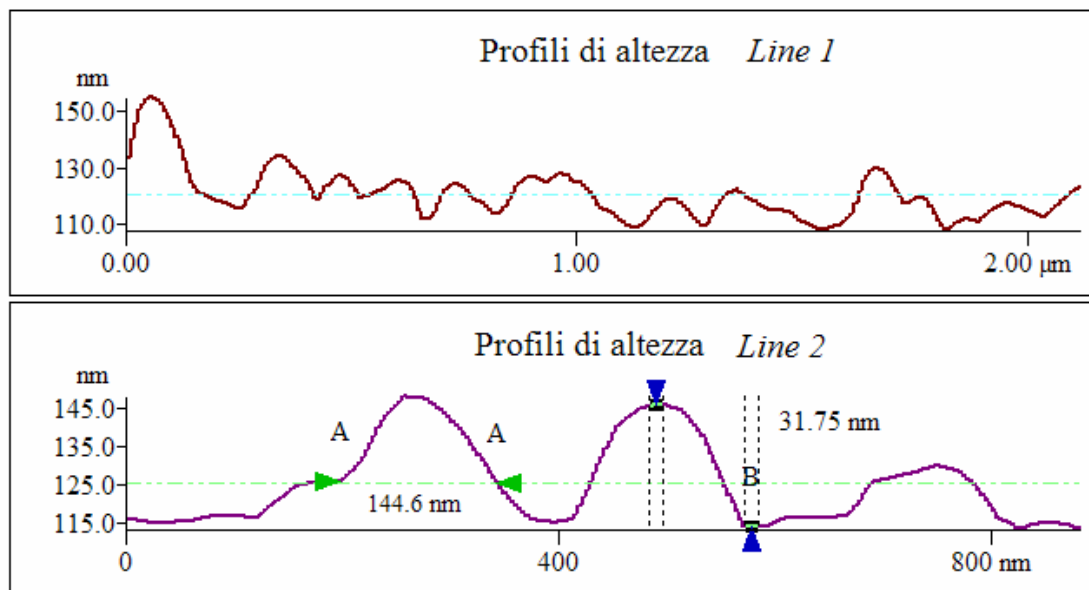


Fig. 4.9. Profili di altezza per un campione di ta-C depositato per CVA a 110 eV durante il lavoro di tesi.

L'analisi AFM indica una presenza elevata di strutture la cui dimensione laterale che compare con maggiore frequenza si aggira attorno ai 140 nm, da questo si può dedurre come il film sia caratterizzato da una fitta presenza di strutture superficiali con dimensione minore di 140 nm. La presenza di queste strutture (che sono le macroparticelle) è confermata dalle immagini SEM

La ruvidità superficiale R_q vale circa 4 nm, questo valore elevato (se confrontato con i tipici valori di $R_q < 0.4$ [5] per DLC ta-C depositato ad energie di 100 eV) indica la presenza di un elevato numero di macroparticelle.

Per cercare di evitare l'adesione di particelle alla punta abbiamo provato ad eseguire le misure in non contatto. Tuttavia sorprendentemente i risultati sono addirittura peggiori in questo caso.

In Fig. 4.10 è riportata un'immagine AFM acquisita in modalità *non contatto*. Anche in questa immagine sono chiaramente visibili dei pesanti artefatti che possiamo spiegare solamente pensando che ci siano delle particelle debolmente legate al substrato e sufficientemente grandi (>100nm, da notare che nella modalità non contatto la distanza punta-campione è dell'ordine delle decine di nm) da urtare la punta durante la scansione. Infatti se la particella in questione è poco legata al substrato è possibile che il sistema di feedback non si accorga della sua presenza e che essa venga trascinata durante la scansione. L'ingrandimento in Fig. 4.10 mostra come alla punta che effettua la scansione sembra essere attaccata una struttura che potrebbe essere una macroparticella.

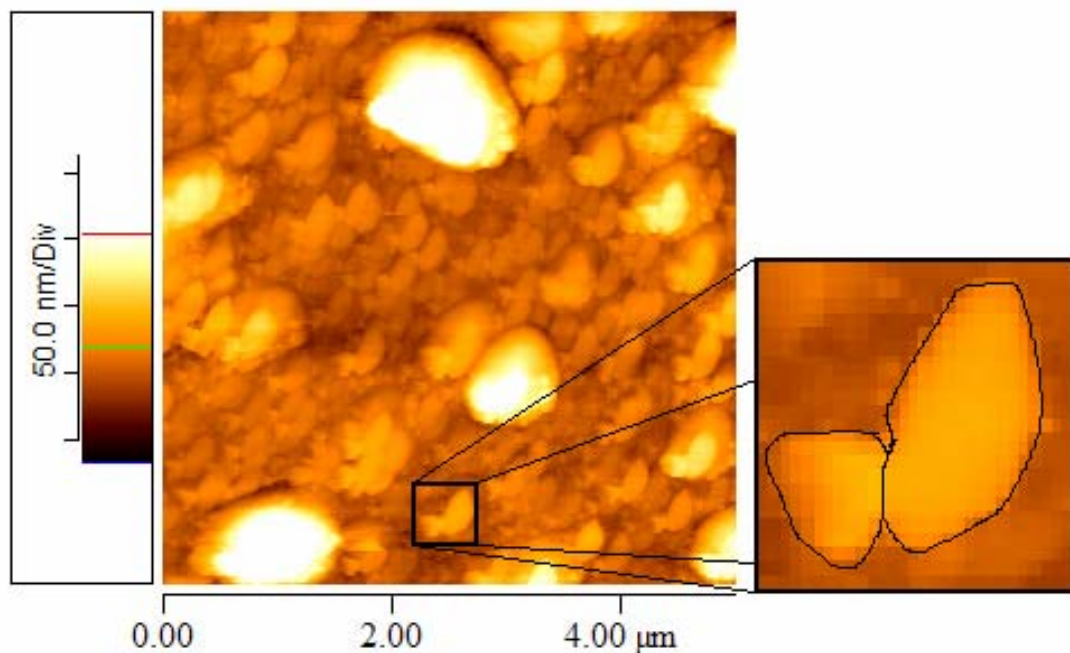


Fig. 4.10. Immagine AFM, ottenuta in modalità non contatto, di un campione di ta-C depositato per CVA a 110 eV durante il lavoro di tesi.

In conclusione, dalle misure AFM si ricava che la superficie del campione è molto rugosa e che sono presenti particelle di dimensione incognita (ma dell'ordine di grandezza dei 100 nm) che aderiscono in modo molto debole al substrato, venendo desorbite con estrema facilità durante l'analisi.

4.2.4 Analisi Raman delle macroparticelle

Le macroparticelle presentano spettri Raman tipici della grafite nanocristallina essendo materiale proveniente dal target frammentatosi in seguito dall'emissione di plasma dagli spot catodici, e parzialmente amorfizzatosi durante questo processo.

In Fig. 4.11 sono riportati gli spettri Raman di due macroparticelle di dimensioni differenti analizzate su campioni depositati con energia di 70 eV in posizione tre. Lo spettro a) è quello della macroparticella con dimensione maggiore del micrometro, si vede che assomiglia del tutto allo spettro Raman del target di grafite di Fig. 4.3. Lo spettro b) è dato da una macroparticella con dimensione pari a circa 0.5 μm , la presenza di un picco D e di un picco G poco definiti, di uno spettro del secondo ordine confuso stanno ad indicare una struttura grafite del frammento di target caratterizzata da un elevato grado di disordine (l'intensità del picco D è maggiore rispetto allo spettro 4.11a) sia strutturale che di dimensione dei domini cristallini dovuto all'evento di frammentazione che ha creato la macroparticella.

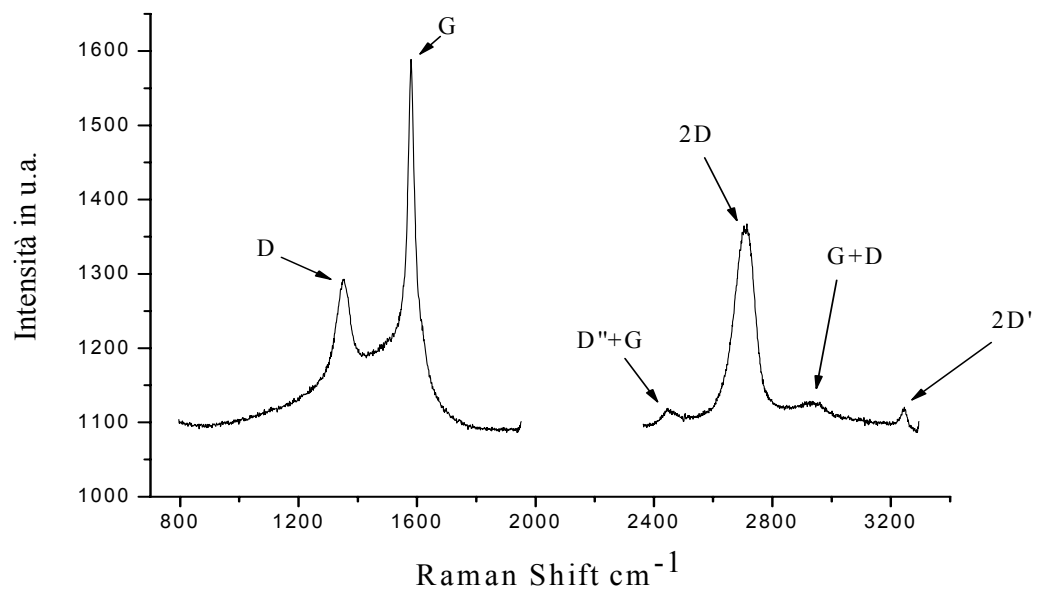


Fig. 4.11a. Spettro Raman di una macroparticelle della dimensione maggiore del micrometro.

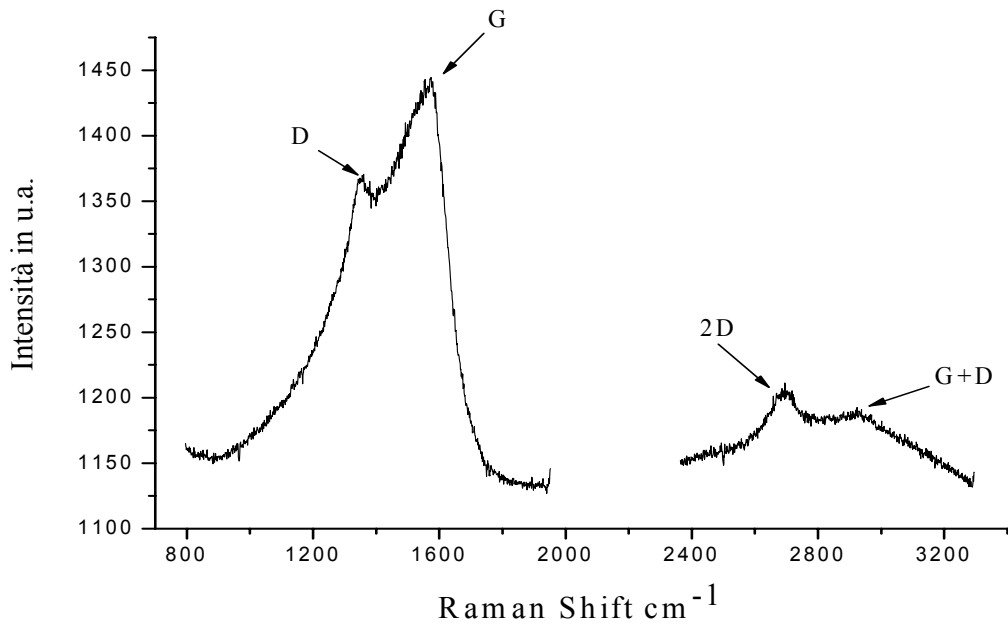


Fig. 4.11b. Spettro Raman di una macroparticelle della dimensione di 0.5 μm .

Alla fine del lavoro di deposizione di tutti i campioni si è eseguito uno spettro Raman della superficie del target per vedere se era possibile metterlo in relazione con quello delle macroparticelle presenti sui film. Lo spettro è riportato in Fig. 4.12.

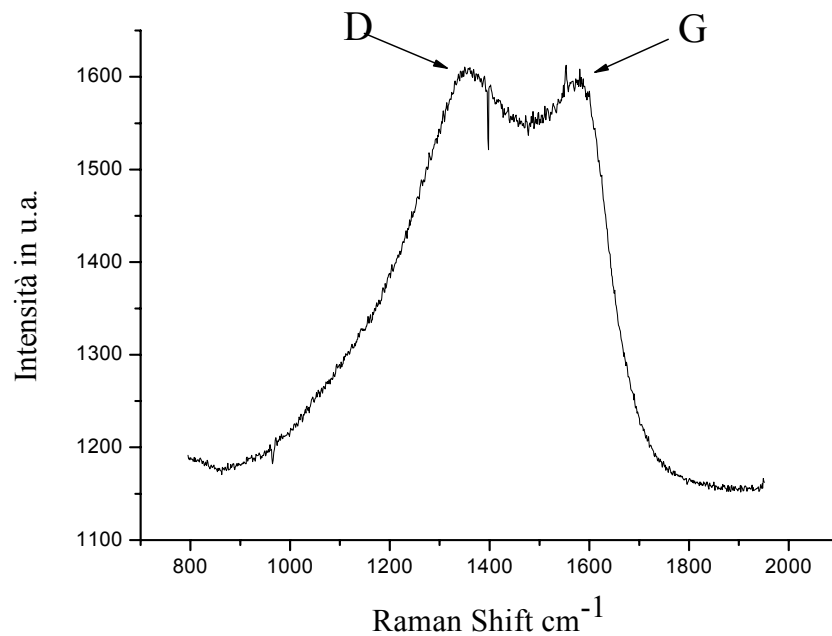


Fig. 4.12. Spettro Raman del primo ordine del target alla fine del lavoro di deposizione.

Questo spettro è simile a quello della macroparticella di dimensione minore riportato in Fig. 4.11b : i picchi D e G poco separati indicano che la struttura, inizialmente ordinata in domini cristallini (Fig. 4.3), subisce amorfizzazione in seguito all'azione degli spot catodici che localmente scaldano e fratturano la superficie. Pezzi di grafite amorfizzata sotto forma di macroparticelle possono staccarsi dal target e depositarsi sui film, un esempio è proprio la macro particella di Fig.4.11b.

4.3 Caratterizzazione Raman dei film di carbonio

Tutti i film prodotti per deposizione CVA e FCVA sono stati analizzati mediante tecnica Raman utilizzando la strumentazione micro-Raman descritta nel capitolo 3. Tutti gli spettri Raman riportati sono stati normalizzati rispetto al valore di intensità massima per ogni spettro così da poter essere confrontati tra loro.

Le analisi sono state effettuate utilizzando l'obiettivo 100× del microscopio ottico, con potenza della radiazione incidente pari a 0.25 mW, tenendo conto che lo spot del laser sul campione ha un diametro di circa 1 μm , ciò corrisponde ad un'irradianza di 32 MW/cm²: un valore troppo elevato per poter fare delle analisi senza che il film subisca grafitizzazione. L'irradianza sul film è stata quindi abbassata di due ordini di grandezza utilizzando un filtro ottico con assorbanza pari a 2 (*Optical Density*, O.D. 2) così da poter irradiare il film senza alterarne le proprietà strutturali. In Fig 4.13 sono messi a confronto due spettri fatti sullo stesso punto di un campione DLC depositato a 70 eV di energia mediante CVA, prima utilizzando il fascio laser filtrato a O.D. 2 e poi non filtrato (O.D. 0). Gli spettri sono stati normalizzati, si vede come l'elevata energia del laser non filtrato faccia crescere il segnale D tipico della grafite, ciò indica che l'energia fornita agli atomi di carbonio del film è stata sufficiente per far loro superare la barriera di attivazione per la formazione della struttura energeticamente più favorita, quella della grafite.

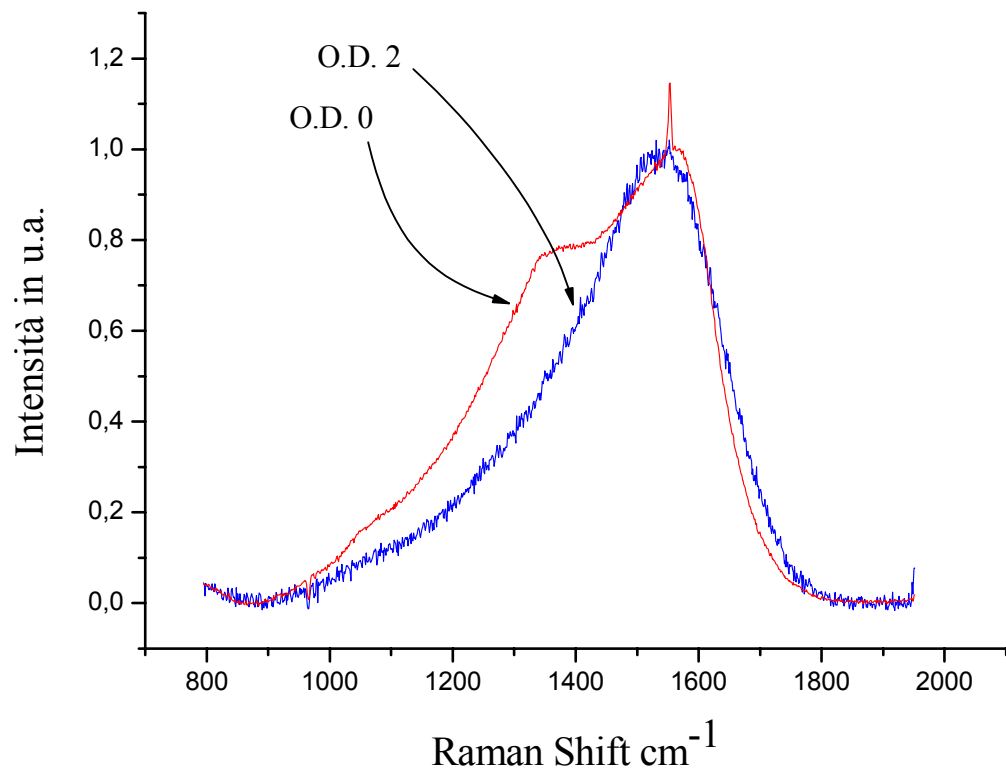


Fig. 4.13. Confronto tra spettri Raman acquisiti utilizzando laser non filtrato e filtro a O.D.2.

In Fig. 4.14 è riportato un tipico esempio di uno spettro ottenuto dall'analisi Raman di un film DLC depositato durante questo lavoro di tesi utilizzando la tecnica CVA. Si tratta di un segnale che va da 900 a 1800 cm⁻¹ formato dalla sovrapposizione del picco D (*breathing* anello aromatico) e del picco G (*stretching* tra atomi di carbonio ibridizzati sp²). La frazione di ibridizzazione sp³ è legata al rapporto tra l'intensità del picco D con quella del picco G, questi valori sono stati ricavati eseguendo una deconvoluzione dello spettro del film DLC con due gaussiane. L'area della gaussiana centrata a circa 1350 cm⁻¹ indica l'intensità del picco D, quella centrata a circa 1560 cm⁻¹ indica invece l'intensità del picco G.

Questo spettro, come del resto quello di tutti i campioni prodotti, si presenta asimmetrico a causa di un consistente contributo del picco D.

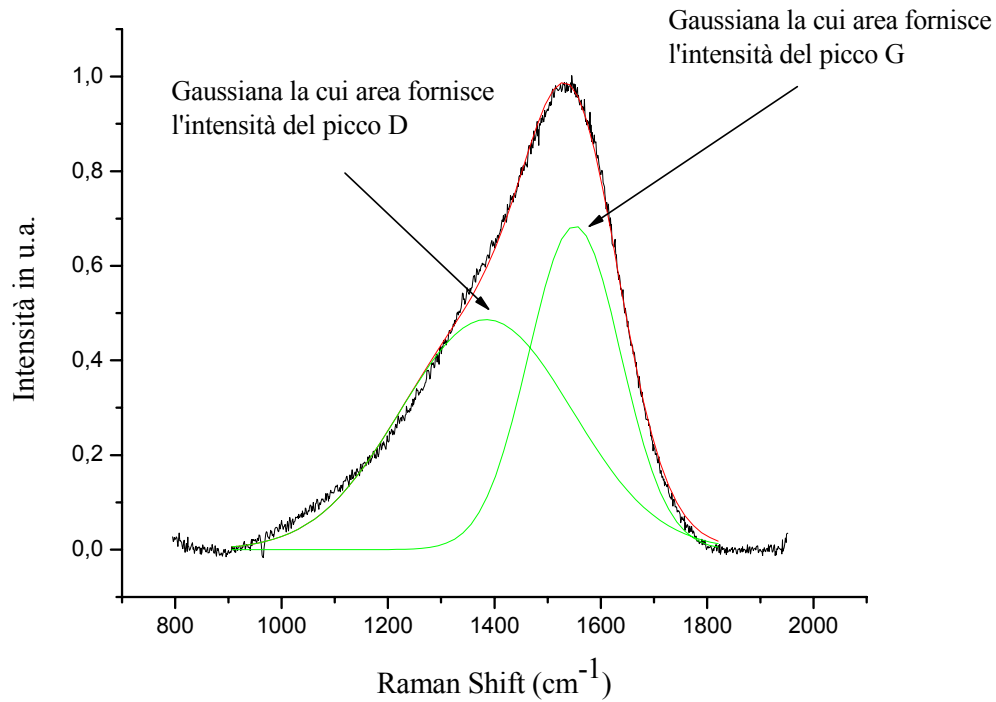


Fig. 4.14. Spettro Raman di un film DLC depositato per CVA in posizione sei a 230 eV di energia ionica.

Dimostriamo ora come la macroparticelle, se presenti nel volume di scansione del laser, forniscano segnali che falsano quello proveniente dalla sola struttura DLC del film, in particolare portando ad una sovrastima dell'intensità del picco D. Viene riportato in Fig. 4.15 una sovrapposizione tra lo spettro Raman di una campione DLC e quello di una macroparticella. Dal grafico si vede come tra il picco D e G del DLC sia l'intensità del primo ad essere maggiormente influenzata della presenza della macroparticella, il film ha infatti:

- 1) un picco D poco intenso il cui segnale viene pesantemente sovrastimato dalla presenza di un intenso picco D dovuto alla macroparticella;
- 2) un picco G che essendo dovuto allo *stretching* C-C sp^2 è presente in uguale misura sia nel film sia nella macroparticella, e quindi è influenzato molto meno dalla presenza del picco G della macroparticella.

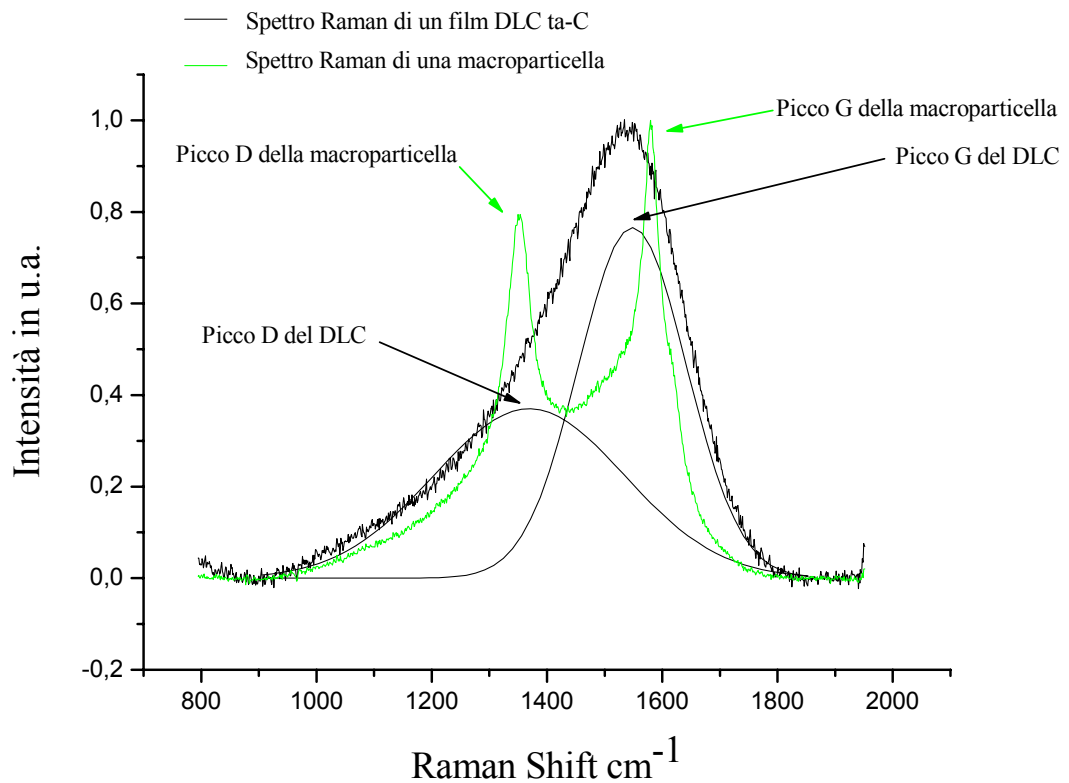


Fig. 4.15. Confronto tra spettro Raman di una macroparticella e di un campione di ta-C depositato con energia ionica di 110 eV in posizione sei.

L'analisi delle immagini ottiche, SEM ed AFM hanno confermato la presenza di un elevato numero di macroparticelle di grafite presenti nel film. Queste immagini danno inoltre un'idea di come sia difficile effettuare l'analisi Raman dei film prodotti senza che l'intensità del segnale dovuto al carbonio ibridizzato sp² appartenente al film DLC venga aumentata a causa della presenza del medesimo segnale proveniente però dalle macroparticelle di grafite. La sovrastima del segnale sarà sicuramente elevata nell'analisi Raman dei film prodotti senza l'utilizzo del filtro (tecnica CVA) e sarà presente, anche se in misura minore, nell'analisi del film prodotto con la tecnica ad arco filtrato (FCVA): il filtro costruito infatti abbassa di molto ma non riesce ad eliminare completamente la presenza delle macroparticelle.

Utilizzando opportunamente il microscopio ottico dell'apparecchiatura micro-Raman si è cercato di evitare di selezionare le macroparticelle superficiali, non è tuttavia possibile sottrarre al volume di campionamento del laser (circa un μm^3):

- 1) le macroparticelle di dimensione minore di 300 nm;

- 2) le macroparticelle inglobate nei film sotto la superficie (principalmente nei film più spessi) perché non vengono individuate dal microscopio ottico.

4.3.1 Analisi Raman dei film DLC depositati per CVA

Il lavoro di analisi Raman riguarda quasi esclusivamente i campioni depositati per CVA. Il filtro per macroparticelle necessario per la deposizione dei film DLC mediante FCVA è stato infatti messo a punto troppo in ritardo per poter effettuare un sufficiente numero di deposizioni ed effettuare uno studio Raman come quello riportato di seguito.

In Fig. 4.13 vengono presentati gli spettri Raman del primo ordine di tre film depositati per CVA ad energie differenti ed alla distanza maggiore dal target (posizione sei), contenenti quindi il minor numero di macroparticelle. Si nota un aumento della larghezza della banda di scattering Raman tipica del DLC al crescere dell'energia di deposizione.

Il film depositato a 110 eV di energia presenta una banda Raman molto simile a quella tipica del ta-C: la spalla caratteristica dei film a-C, a-C:H a 1350 cm^{-1} , indicante la presenza del picco D (vedi Cap.3 Fig. 3.26) è infatti assente. Si nota tuttavia un'asimmetria del segnale DLC che indica la presenza non trascurabile di un contributo di tipo D e quindi di domini contenenti anelli a sei atomi di carbonio. I contributi dovuti all'intensità dei segnali D e G per il film depositato a 110 eV sono stati messi in evidenza eseguendo una deconvoluzione mediante due gaussiane, si vede come l'intensità del picco D, cioè l'area della gaussiana centrata a circa 1350 cm^{-1} , sia responsabile della forma asimmetrica della banda DLC.

Nel film depositato a 370 eV il picco D comincia ad emergere ed infatti la banda DLC si allarga.

Il film depositato a 780 eV ha carattere grafítico, la presenza di elevati domini con parziale organizzazione ad anelli a sei atomi è indicata dalla presenza di un forte segnale proveniente del modo di *breathing* degli anelli a sei atomi di carbonio, cioè il picco D.

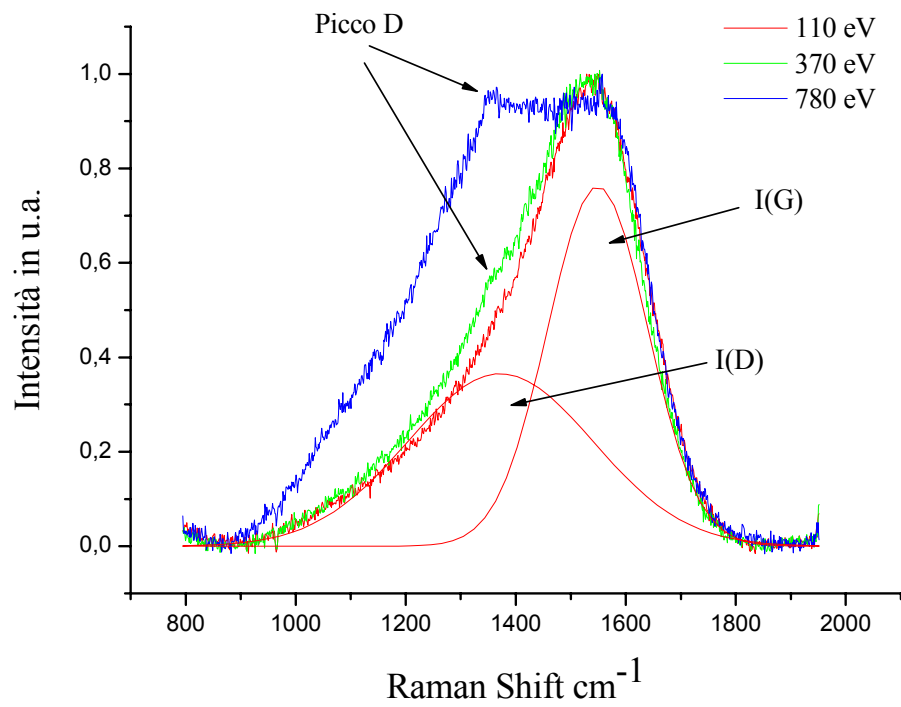


Fig. 4.13. Confronto tra spettri del primo ordine di tre film DLC di posizione sei depositati ad energie crescenti mediante tecnica CVA

In Fig. 4.14. sono riportati gli spettri del secondo ordine degli stessi film di Fig. 4.13.

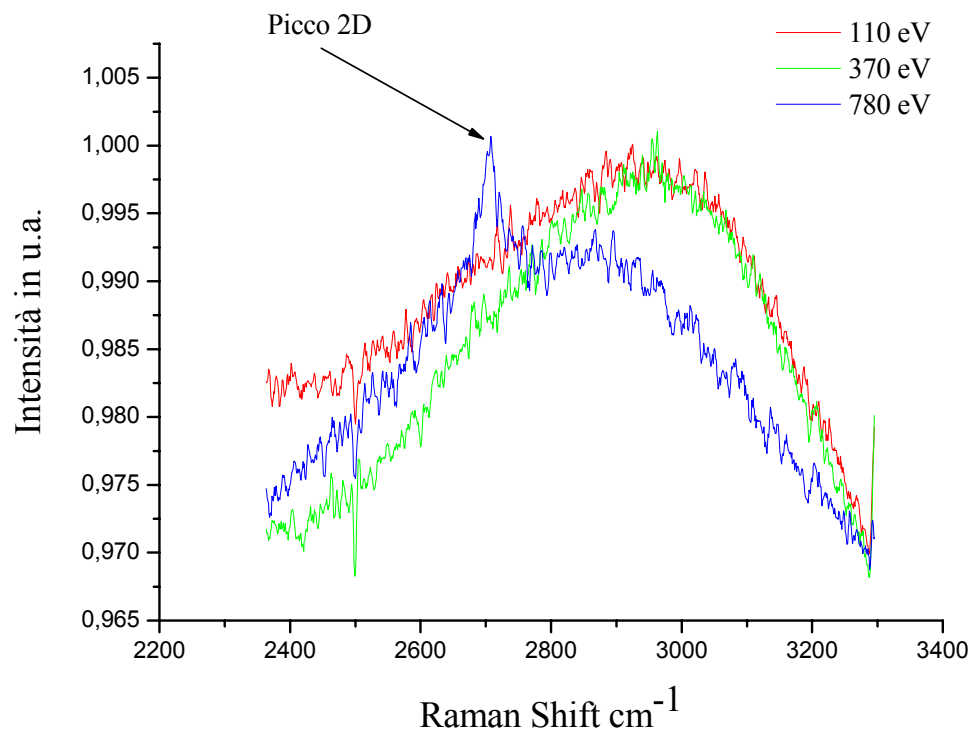


Fig 4.14. Confronto tra spettri del secondo ordine di tre campioni depositati ad energie crescenti.

Ancora si può osservare come il campione depositato con energie ioniche di 780 eV presenti domini a struttura grafitea, è infatti chiaro il segnale di *overtone* 2D posizionato a 2700 cm^{-1} (tipico della grafite) che è assente per gli altri due film.

E' stato effettuato un confronto tra spettri Raman di film cresciuti nella stessa run di deposizione ma ad altezze diverse mediante tecnica CVA. Per tutte le run di deposizione alle varie energie viene confermata la minor presenza di macroparticelle sui film più lontani dal target, gli spettri di questi campioni sono infatti più stretti e quindi meno influenzati dall'intensità del picco D che, come visto in Fig. 4.13, porta ad un allargamento della banda Raman del DLC. Esempio di questo tipo di confronto è riportato in Fig. 4.15 dove sono messi a confronto gli spettri dei campioni depositati a 110 eV con tecnica CVA. E' chiaro dal riquadro di ingrandimento di sinistra come la forma della banda DLC si allarghi all'avvicinarsi del substrato al target: la banda relativa alla posizione uno (in nero) è la più larga, quella relativa alla posizione sei (in viola) è la più stretta. Nel riquadro di destra si vede invece che la parte di banda DLC oltre i 1600 cm^{-1} ha praticamente sempre la stessa forma infatti il picco G è meno influenzato dalla presenza di macroparticelle.

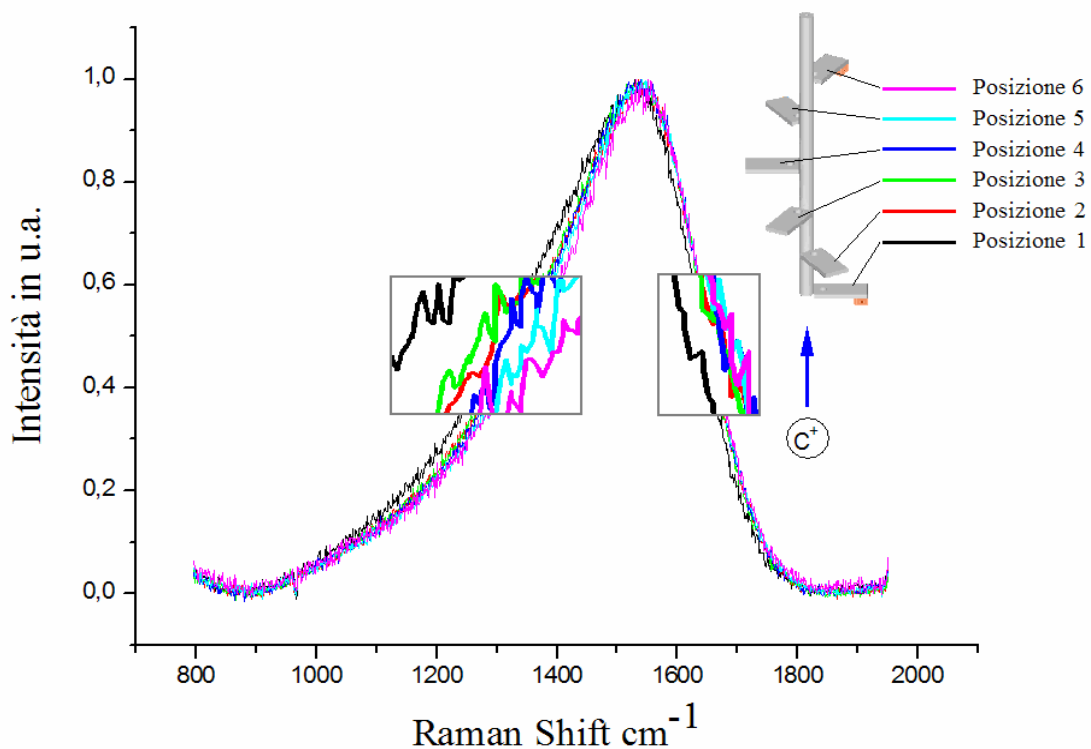


Fig 4.15. Variazione della larghezza della banda DLC in funzione dell'altezza di deposizione per la run depositata a 110 eV mediante CVA.

Da questa prima parte di analisi si capisce che è opportuno rivolgere l'attenzione ai soli film depositati in posizione sei, sono infatti quelli meno influenzati dalla presenza di inclusioni grafittiche e presentano quindi spettri Raman che più fedelmente possono dare informazioni sulla struttura DLC del film.

Per determinare la frazione di ibridizzazione sp^3 degli atomi di carbonio si è deciso, come accennato in precedenza, di interpolare gli spettri Raman con due gaussiane le cui aree forniscono l'intensità del picco G e D. Il rapporto $I(D)/I(G)$ come spiegato nel Cap. 3 è collegato alla frazione di ibridizzazione tetraedrica degli atomi del film DLC. In Fig. 4.16 e 4.17 sono riportati a titolo di esempio gli spettri Raman di due campioni depositati in posizione sei ad energie rispettivamente di 110 e 230 eV mediante CVA. Si vede come per il film depositato ad energia minore l'area della gaussiana relativa al picco D sia più piccola rispetto a quella relativa al picco G, la banda Raman di questo campione si presenta inoltre più simmetrica rispetto a quella del film depositato ad energia maggiore.

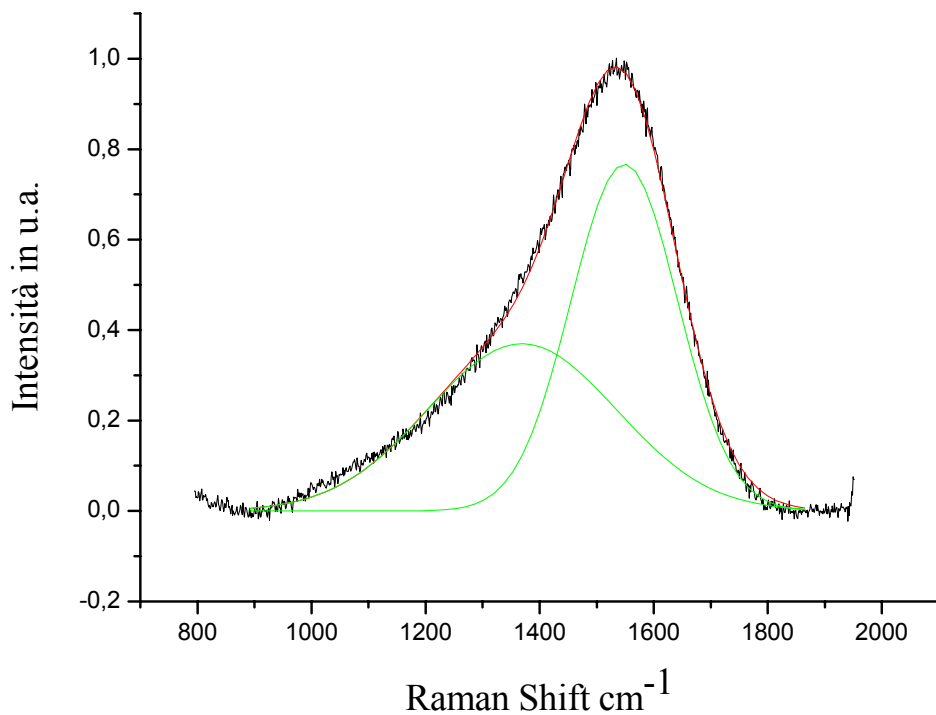


Fig. 4.16 Film DLC depositato per CVA a 110 eV di energia in posizione sei.

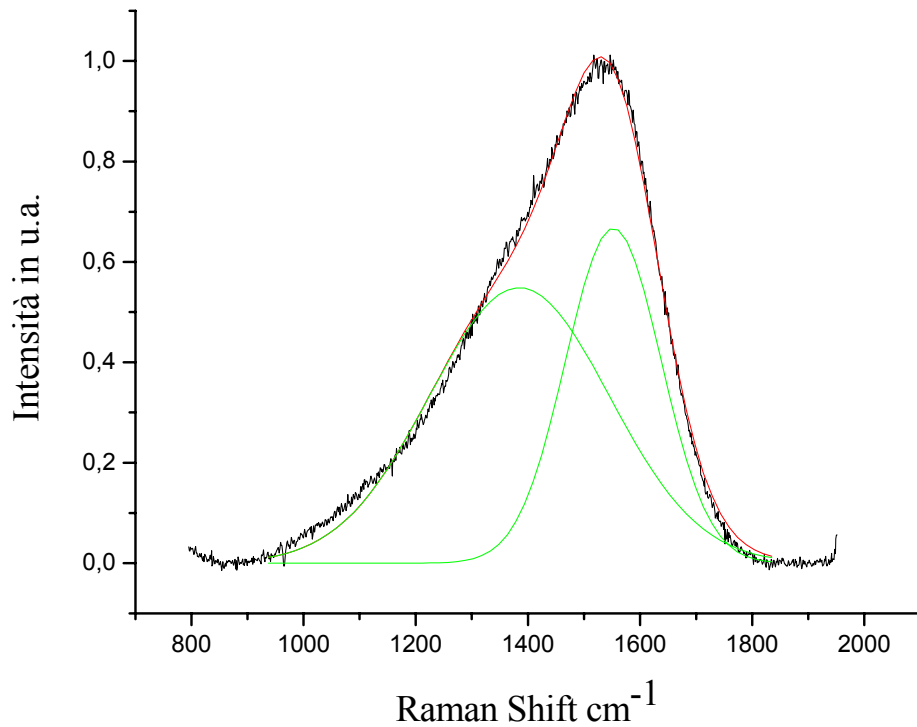


Fig. 4.17 Film DLC depositato per CVA a 230 eV di energia in posizione sei

In Tabella 4.1 sono riportati i parametri di deposizione, i valori di $I(D)/I(G)$ e della posizione del picco G per campioni di DLC depositati in posizione sei con potenziale di bias differente.

Tabella 4.1. Parametri di deposizione utilizzati nella deposizione dei film DLC per CVA, loro rapporto $I(D)/I(G)$ e posizione del picco G.

Potenziale di Bias (V)	Energia ionica (eV)	Vuoto iniziale (mbar)	Rapporto $I(D)/I(G)$	Posizione picco G (cm^{-1})
-0	30	6.2×10^{-7}	1,76	1557,1
-20	50	3.5×10^{-7}	1,32	1547,9
-40	70	1.1×10^{-6}	1,17	1549,1
-60	90	1.7×10^{-6}	0,88	1555,4
-80	110	1.2×10^{-6}	0,86	1551,1
-100	130	1.9×10^{-6}	0,92	1546,7
-140	170	1.3×10^{-6}	0,98	1548,4
-200	230	7.3×10^{-7}	1,31	1554,4
-300	330	8.6×10^{-7}	1,09	1548,3
-350	380	5.5×10^{-7}	1,35	1545,8
-500	530	4.6×10^{-7}	1,41	1548,3
-750	780	9.1×10^{-7}	1,81	1560,7

Il potenziale di bias è stato fatto variare tra 0 e -750 V nelle deposizioni per CVA. L'energia con cui gli ioni di carbonio escono dagli spot catodici del target è 30 eV ed è quindi l'energia minima con cui essi impattano sul film in crescita in assenza di bias. Il bias è stato incrementato di -20 V ad ogni deposizione fino ad un valore di -100 V perché ci si aspettava un massimo di ibridizzazione sp^3 per valori di energia attorno ai 100 eV [1]. Oltre i -100 V l'aumento del bias ad ogni deposizione è stato maggiore perché ci si aspettava un incremento della frazione di ibridizzazione sp^2 e quindi una qualità dei film ta-C minore. La corrente di ioni C^+ sul portacampioni cresce da 0,08 a 0,12 A al crescere del potenziale di bias.

In Fig. 4.18. è riportato il grafico del valore di $I(D)/I(G)$ in funzione dell'energia di deposizione. Si vede che i punti sperimentali con i valori minimi del rapporto $I(D)/I(G)$ compresi tra 0,88 e 0,86 sono stati ottenuti per energie di deposizione rispettivamente di 90 e 110 eV. I grafici riportati in piccolo sullo sfondo del grafico principale illustrano la diversità degli spettri Raman tra film depositati ad energia differente che però presentano uguale valore del rapporto $I(D)/I(G)$. Si capisce che la forma degli spettri DLC fornisce delle informazioni insostituibili per capire che tipo di film si sta analizzando, il rapporto $I(D)/I(G)$ potrebbe infatti trarre in inganno : gli spettri Raman a) e c) in Fig 4.18, pur presentando uguale valore di $I(D)/I(G)$, indicano caratteristiche strutturali completamente differenti, il primo è tipico di un film DLC mentre il secondo indica una struttura grafatica del film. I film depositati ad energie inferiori di 200 eV hanno forma tipo quella dello spettro b) presentano cioè un picco D poco intenso.

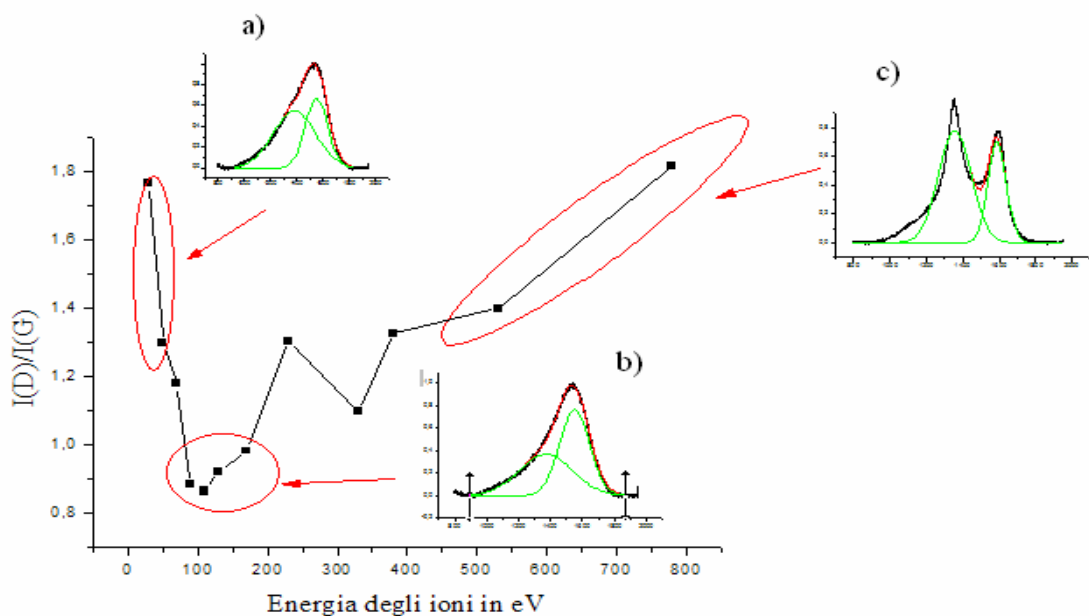


Fig. 4.18. Andamento del rapporto $I(D)/I(G)$ in funzione dell'energia di deposizione per i film depositati mediante CVA durante il lavoro di tesi.

Sebbene i dati sperimentali presentino un minimo di $I(D)/I(G)$ per energie vicine ai 100 eV confermato anche in lavori di letteratura [1], i valori di $I(D)/I(G)$ ottenuti in quell'intervallo di energia sono molto al disopra del tipico 0.2 che indica percentuali di ibridizzazione sp^3 maggiori del 80% [2]. Non risulta quindi possibile risalire alla percentuale di ibridizzazione sp^3 facendo un confronto dei valori di $I(D)/I(G)$ ottenuti con il grafico di Fig. 3.30 o con lo schema 3.32 al Cap.3, l'intensità del picco D sembra infatti essere sovrastimata a causa della elevata presenza di macroparticelle di grafite presenti uniformemente in tutto il film.

La posizione del picco G in funzione dell'energia di deposizione riportata in tabella 4.1, non sembra avere uno spostamento regolare verso i 1565 cm^{-1} come ci si aspetterebbe da una diminuzione continua della frazione di ibridizzazione sp^2 all'avvicinarsi dell'energia di deposizione verso i 100 eV (comportamento riportato nel grafico in Fig. 3.29 e schematizzato in Fig. 3.30 al Cap.3). Tuttavia i campioni depositati ad energie di 90 e 110 eV che presentano il minor valore del rapporto $I(D)/I(G)$ hanno posizione del picco G rispettivamente a 1555.4 e 1551.1: questi valori se riportati nello schema di Fig. 3.30 del Cap. 3 suggeriscono che i film abbiano una percentuale di ibridizzazione sp^2 attorno all'8%.

4.3.2 Analisi Raman del film DLC depositato per FCVA

L'analisi Raman è stata condotta sul film DLC depositato per FCVA utilizzando le stesse configurazioni adottate per l'analisi dei film depositati per CVA. L'unico parametro variato è stato il tempo di acquisizione che è passato da 30s a 60s a causa della bassissima intensità del segnale Raman dovuta ad uno spessore del film di circa 15 nm.

In Fig. 4.19 è riportato un grafico dove è messo a confronto lo spettro Raman del film depositato per FCVA a 110 eV di energia degli ioni incidenti, con quello del film depositato in posizione sei ad uguale energia ma utilizzando la tecnica CVA. Si vede come il film depositato utilizzando l'arco filtrato presenti un picco D di maggiore intensità. Ci si aspetterebbe invece un andamento dello spettro che presenti intensità del picco D minore (e quindi minore rapporto $I(D)/I(G)$) rispetto al film depositato per CVA.

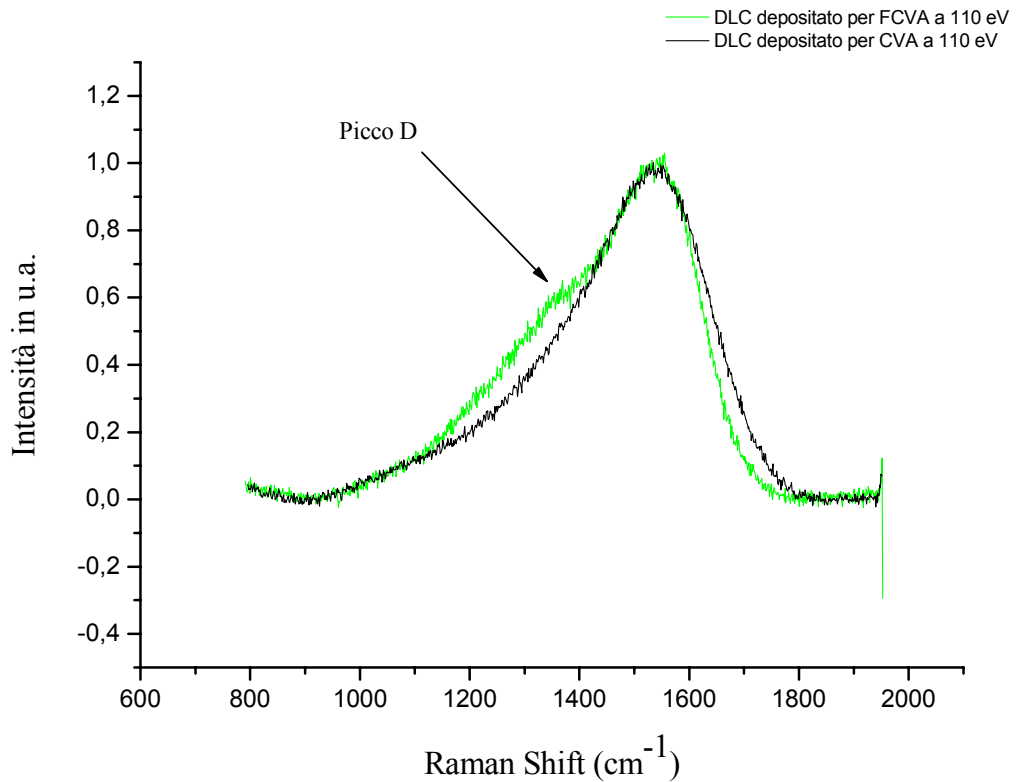


Fig. 4.19. Confronto tra gli spettri Raman depositati per FCVA e CVA ad energia di 110 eV.

E' un dato di fatto che il filtro diminuisca il numero di macroparticelle presenti sul film, come dimostrato dalle immagini ottiche e SEM, tuttavia esse sono ancora presenti. E' probabile quindi che lo spessore del film sia talmente piccolo da dare un segnale Raman poco intenso rispetto a quello dovuto ai frammenti di grafite. L'intensità del picco D rimane quindi ancora pesantemente sovrastimata.

4.4 Misure di durezza per nano-indentazione

Sono state effettuate misure di durezza utilizzando la tecnica della nano-indentazione su alcuni film DLC depositati per CVA ad energie di 30, 90, 170 e 330 eV rispettivamente in posizioni 3, 5, 2, 2.

Una piccola punta di diamante viene progressivamente spinta dentro al film e viene misurata una curva carico-applicato vs profondità di penetrazione. Da grafici di questo tipo viene estrapolata la durezza espressa in GPa, definita come il rapporto tra la forza applicata e l'area dell'impronta lasciata dalla punta sul film [1].

Ogni dato di durezza è il risultato di una media fatta su un totale di 9 indentazioni distribuite uniformemente sulla superficie del film.

I valori di durezza sono simili per i tutti i film DLC e compresi tra i 12 e i 14 GPa contro valori di durezza per ta-C riportati in letteratura vicini agli 80 GPa (la durezza del diamante vale 100 GPa) [1]. Questo fa supporre che la presenza di macroparticelle abbassi la durezza ad un valore comune quando, invece, ci si aspetterebbe un valore più elevato per i campioni depositati a 90 e 110 eV essendo quelli che presentano un rapporto $I(D)/I(G)$ più basso e che quindi hanno frazione di ibridizzazione sp^3 più alta.

Il film depositato a 90 eV in posizione cinque presenta un comportamento particolare: fornisce due insiemi di dati con valore di durezza media molto differente: 14.8 contro 50 GPa. La spiegazione della presenza di due valori così diversi potrebbe essere la seguente: sulla superficie di tale film la punta di diamante ha più probabilità di effettuare l'indentazione in una zona libera da macroparticelle rispetto alle superfici di film depositati in posizione tre che sono caratterizzati da una maggior presenza di macroparticelle. Il valore di durezza più elevato potrebbe quindi essere un valore di durezza più vicino a quello che avrebbe il film se fosse privo di macroparticelle.

Bibliografia:

- [1]. J. Robertson, *Materials Science and Engineering* R 37 (2002) 129-281.
- [2]. S. Praver, K.W. Nugent, Y. Lifshitz, G.D. Lempert, E. Grossman, *Diamond Rel. Mater.* 5 (1996) 433-438.
- [3]. B.K. Tay, X. Shi, H.S. Yang, Z. Sun, *Surf. and Coat. Tehnology* 105 (1998) 155-158.
- [4]. A.C. Ferrari, S.E. Rodil, J. Robertson, W.I. Milne, *Diamond and Rel. Materials* 11 (2002) 994-999.
- [5]. X.L. Peng, Z.H. Barber, T.W. Clyne, *Surf. and Coat. Tehnology* 138 (2001) 23-32.

Conclusioni

Il lavoro svolto durante questo periodo di tesi ha avuto come scopo la deposizione di film di carbonio DLC mediante tecnica ad arco catodico e la loro caratterizzazione mediante tecnica di spettroscopia Raman.

Sono stati depositati 150 film mediante tecnica CVA ad energie crescenti da 30 a 780 eV. Dopo l'analisi Raman di questi film si è deciso di progettare e costruire un filtro magnetico che potesse diminuire il numero di macroparticelle grafitiche presenti nei film DLC. Utilizzando quindi la tecnica ad arco catodico filtrato (FCVA) è stato depositato, a causa del limitato tempo a disposizione, un solo campione.

La presenza, la distribuzione dimensionale delle macroparticelle e di conseguenza l'efficace di funzionamento del filtro costruito sono state documentate mediante analisi al microscopio ottico, elettronico (SEM) ed a forza atomica (AFM).

Le analisi Raman condotte sui film DLC depositati per CVA, in posizione sei del portacampioni, indicano che la maggior frazione di ibridizzazione sp^3 è stata raggiunta dai campioni depositati ad energie di 90 e 110 eV. Sono infatti questi i film che presentano rapporto $I(D)/I(G)$ minore.

Il valore di questo rapporto 0.88 e 0.86 è tuttavia molto superiore rispetto ai dati di letteratura che presentano valori minori di 0.2 [2,3]. Questo è dovuto alla sovrastima dell'intensità, $I(D)$, del picco D in seguito all'elevata presenza di macroparticelle grafitiche inglobate nel film e presenti sulla sua superficie. Dai valori di $I(D)$ e $I(G)$ misurati non è stato quindi possibile stimare l'effettivo grado di ibridizzazione sp^3 dei film prodotti.

Utilizzando lo schema riportato nel Cap. 3 in Fig. 3.30 per la posizione del picco G relativa ai due campioni che presentano minor valore del rapporto $I(D)/I(G)$ si deriva, tuttavia, una percentuale indicativa di ibridizzazione sp^3 attorno al 92%.

Le immagini ottiche e SEM condotte sul film DLC depositato per arco catodico filtrato ad energia di 110 eV indicano che si è riusciti a ridurre sensibilmente il numero di macroparticelle. Il filtro ha però abbassato fortemente la velocità di deposizione tanto che l'unico film prodotto per FCVA ha raggiunto spessore inferiore a 15 nm con tempo di deposizione di 360 s, contro gli spessori di 60 nm e più dei film prodotti per CVA con tempo di deposizione di 90 s.

Anche nel caso del film prodotto per FCVA l'analisi Raman è falsata dalle macroparticelle di grafite ancora presenti: il segnale dovuto alla loro presenza seppur molto

ridotta risulta influenzare maggiormente lo spettro Raman rispetto al debole segnale del film DLC che è dovuto al suo spessore esiguo.

Per verificare l'effettivo valore della frazione di carbonio sp^3 collegato al rapporto $I(D)/I(G)$, e verificare quindi indirettamente anche l'efficacia del funzionamento del filtro bisognerebbe ripetere l'analisi su un film più spesso: almeno 60 nm che è circa lo spessore dei film depositati per CVA in posizione sei.

Con la realizzazione del filtro per macroparticelle si è aperta una strada per un possibile successivo lavoro di tesi, sarebbe infatti necessario ricalibrare di nuovo tutto il sistema di deposizione che è stato inizialmente progettato per effettuare solamente deposizioni non filtrate. Sarebbe inoltre importante mettere in relazione la velocità di deposizione (e quindi la capacità di confinamento del plasma da parte del filtro) con l'intensità del campo magnetico del filtro, in modo da massimizzarla.

Il filtro può comunque essere ancora migliorato:

- 1) cercando di modificare la forma e posizione dello schermo così da isolare meglio la zona della camera di deposizione dove si trova il target dalla zona dove si trovano i substrati ed impedendo così che alcune macroparticelle riescano ad arrivare sul film;
- 2) cercando l'accoppiamento opportuno tra il campo magnetico del filtro con quello che confina i CS sul target in modo da avere un'emissione di plasma più stabile e quindi un migliore confinamento del plasma dentro al filtro.

Appendice A

Gli orbitali ibridi

Prendiamo in considerazione la molecola H_2O . L'atomo di ossigeno possiede due elettroni spaiati negli orbitali $2p$, e perché si abbia la massima sovrapposizione degli orbitali atomici necessari alla formazione dei legami O-H, gli atomi di idrogeno devono necessariamente avvicinarsi all'atomo di ossigeno lungo le direzioni di massima densità elettronica degli orbitali $2p$, tra loro ortogonali. Il fatto che l'angolo di legame nella molecola di acqua sia di 104.5° , quindi alquanto maggiore di quello previsto, può essere giustificato dalla mutua repulsione sia tra le coppie elettroniche di legame, sia tra gli atomi d'idrogeno che, a causa della polarità del legame, acquistano una parziale carica positiva. Nelle molecole omologhe H_2S e H_2Se , in cui decrescono sia le repulsioni tra le coppie di legame a causa delle maggiori dimensioni dell'atomo centrale, sia le repulsioni tra gli atomi di idrogeno a causa della minor polarità dei legami, gli angoli di legame effettivi sono in buon accordo con la teoria (rispettivamente 92° e 90°).

Per la maggior parte delle molecole il criterio della massima sovrapposizione degli orbitali atomici non è in grado di prevedere la corretta configurazione sterica, e in qualche caso non è nemmeno in grado di prevedere la corretta stechiometria della molecola [I].

Il criterio di massima sovrapposizione conserva tuttavia la sua validità e permette di prevedere la corretta configurazione sterica delle molecole se, invece degli orbitali atomici s , p e d si utilizzano per la formazione dei legami gli orbitali **ibridi**.

Gli orbitali atomici sono le funzioni Ψ che rappresentano le soluzioni dell'equazione d'onda di Schrödinger per un dato atomo:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H\Psi \quad [I], \quad (1.A)$$

dove H è l'operatore hamiltoniano del sistema. Come avviene per qualsiasi equazione differenziale ogni combinazione lineare delle singole soluzioni dell'equazione d'onda rappresenta una soluzione valida dell'equazione stessa.

Quindi, se le funzioni Ψ_1 , Ψ_2 e Ψ_3 sono tre soluzioni dell'equazione (1.A), la funzione **ibrida** è:

$$\Psi = a_1\Psi_1 + a_2\Psi_2 + a_3\Psi_3 \quad \text{[I]}, \quad (2.A)$$

in cui a_1 , a_2 e a_3 sono coefficienti scelti in modo arbitrario, rappresenta anch'essa una soluzione valida dell'equazione d'onda.

In generale quindi un **orbitale ibrido** si ottiene con una generica combinazione lineare di orbitali atomici Ψ .

L'atomo di carbonio possiede configurazione elettronica fondamentale $2s^2 2p_x^1 2p_y^1$. La teoria del legame di valenza prevede che il carbonio possa formare solo due legami covalenti mettendo a disposizione i due elettroni spaiati che ha negli orbitali p . Il carbonio può invece formare un massimo di quattro legami e questo è dovuto al fatto che gli elettroni spaiati che mette a disposizione sono in realtà quattro se la configurazione elettronica è $2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$. Questi elettroni possono formare coppia con altri elettroni in orbitali messi a disposizione da altri atomi (per esempio quattro orbitali $H1s$ se la molecola è di metano CH_4) e dar luogo a quattro legami di tipo σ . L'energia necessaria per promuovere l'elettrone nell'orbitale $2p_z$ è giustificata dalla minore energia potenziale in cui si trova l'atomo di carbonio quando forma quattro legami di tipo σ al posto di due: l'elettrone promosso lascia l'orbitale doppiamente occupato $2s$ ed entra in un orbitale libero $2p$, abbassando significativamente il precedente valore di energia potenziale dovuta alla repulsione elettrostatica elettrone-elettrone.

La descrizione dei legami nella molecola di CH_4 è tuttavia ancora incompleta visto che in essa i legami C-H sono perfettamente equivalenti mentre la teoria del legame di valenza implica la presenza di tre legami σ formati dagli orbitali $H1s$ e $C2p$, e di un orbitale σ formato dagli orbitali $H1s$ e $C2s$. Il problema viene superato considerando che la distribuzione della densità elettronica nell'atomo di carbonio eccitato è uguale a quella in cui ogni elettrone occupa un **orbitale ibrido** formato dall'interazione tra gli orbitali $C2s$ e quelli $C2p$ [II].

Le combinazioni lineari di orbitali atomici che danno luogo a quattro orbitali ibridi equivalenti sono:

$$\begin{aligned} h_1 &= s + p_x + p_y + p_z \\ h_2 &= s - p_x - p_y + p_z \\ h_3 &= s - p_x + p_y - p_z \\ h_4 &= s + p_x - p_y - p_z \end{aligned} \quad \text{[II]} \quad (3.A)$$

Come risultato dell'interferenza tra gli orbitali s e p ogni orbitale ibrido è firmato da un lobo più grande che punta nella direzione di un angolo di un tetraedro regolare. L'angolo tra gli assi degli orbitali ibridi è l'angolo pari a 109.47° . Essendo questo tipo di orbitale ibrido formato da un orbitale atomico s e da tre p viene indicato come **orbitale ibrido sp^3** , la sua forma è schematizzata in Fig. 1.A

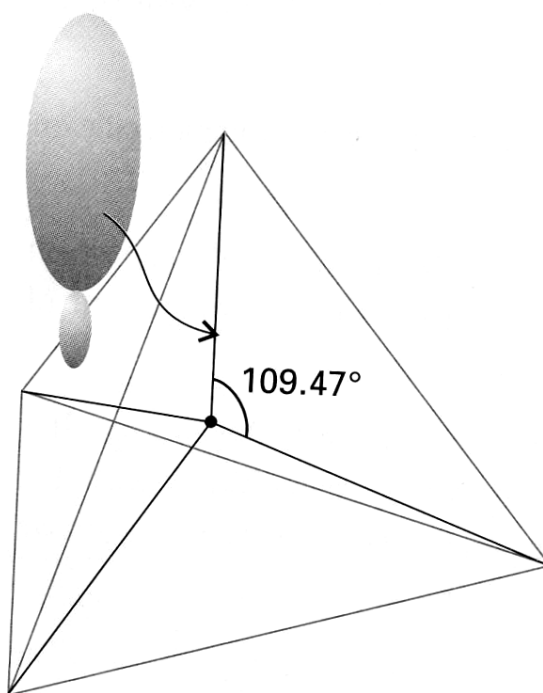


Fig. 1.A. Orbitale ibrido sp^3 formato dalla interazione degli orbitali s e p dello stesso atomo [II].

L'orbitale ibrido sp^3 dell'atomo di carbonio spiega quindi la simmetria della molecola di metano ma anche la struttura tetraedrica del diamante, che è formato appunto da atomi di carbonio tutti ibridizzati sp^3 .

L'ibridizzazione può anche essere utilizzata per descrivere la struttura di una molecola di etene $H_2C=CH_2$. Questa molecola è planare con angoli HCH e HCC vicini a 120° . Per riprodurre la struttura dei legami σ consideriamo atomi di carbonio in configurazione $2s^1 2p^3$, questa volta però invece di utilizzare tutti e quattro gli orbitali atomici, costruiamo degli **orbitali ibridi sp^2** utilizzando un orbitale s e due orbitali p :

$$\begin{aligned}
 h_1 &= s + 2^{1/2} p_y \\
 h_2 &= s + \left(\frac{3}{2}\right)^{1/2} p_x - \left(\frac{1}{2}\right)^{1/2} p_y \quad \text{[II]} \\
 h_3 &= s - \left(\frac{3}{2}\right)^{1/2} p_x - \left(\frac{1}{2}\right)^{1/2} p_y
 \end{aligned}
 \tag{4.A}$$

Come mostrato in Fig 2.A i tre orbitali ibridi giacciono sullo stesso piano e puntano verso gli angoli di un triangolo equilatero. Il terzo orbitale atomico $2p$ (il $2p_z$) non partecipa alla formazione degli ibridi sp^2 ed il suo asse è perpendicolare al piano su cui poggia il triangolo equilatero.

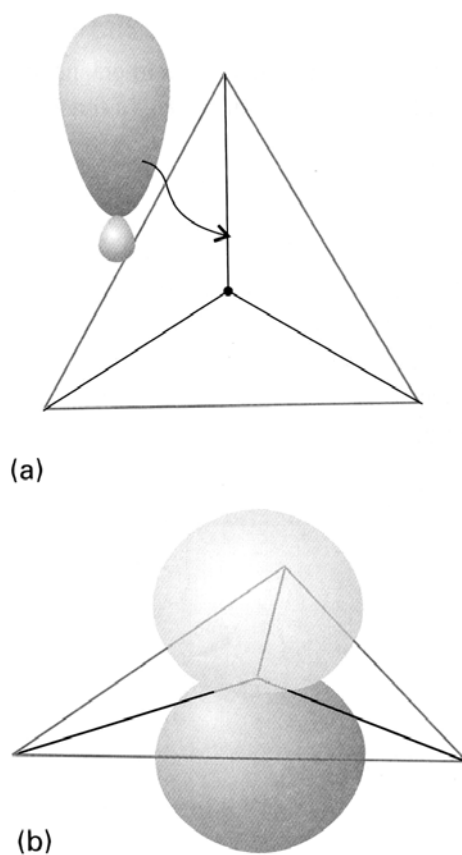


Fig. 2.A. a) Orbitale ibrido sp^3 , b) orbitale p_z non ibridizzato con asse normale al piano del triangolo equilatero [II].

Nella molecola di etene ogni orbitale ibrido sp^2 forma un legame σ con un orbitale $1s$ del idrogeno. Gli elettroni sugli orbitali p_z di due atomi di carbonio adiacenti si accoppiano per formare un legame π che blocca la struttura nella conformazione planare.

Nella grafite tutti i legami σ sono formati dalla sovrapposizione degli orbitali sp^2 degli atomi di carbonio.

Un altro tipo di orbitale ibrido possibile per l'atomo di carbonio è l' **orbitale ibrido sp**. Le molecole i cui atomi di carbonio sono ibridizzati sp sono molecole lineari come quella dell'etino HC≡CH. I legami σ sono formati dalla sovrapposizione di orbitali ibridi della forma:

$$\begin{aligned} h_1 &= s + p_z \\ h_2 &= s - p_z \end{aligned} \quad \text{[II]} \quad (5.A)$$

Questi due orbitali giacciono lungo l'asse internucleare. Il loro elettrone si accoppia con un elettrone in un altro orbitale sp di un atomo di carbonio adiacente o con uno in un orbitale 1s dell'atomo di idrogeno. Gli elettroni nei rimanenti orbitali p_x e p_y di ogni atomo di carbonio si accoppiano con due altri elettroni uguali in un atomo di carbonio adiacente e formano due legami π. In Fig. 3.Aa) è illustrata la struttura del doppio legame nella molecola di etene dove gli atomi di carbonio sono ibridizzati sp^2 , in Fig. 3.Ab) è invece illustrata la struttura di un triplo legame come quello nella molecola di etino.

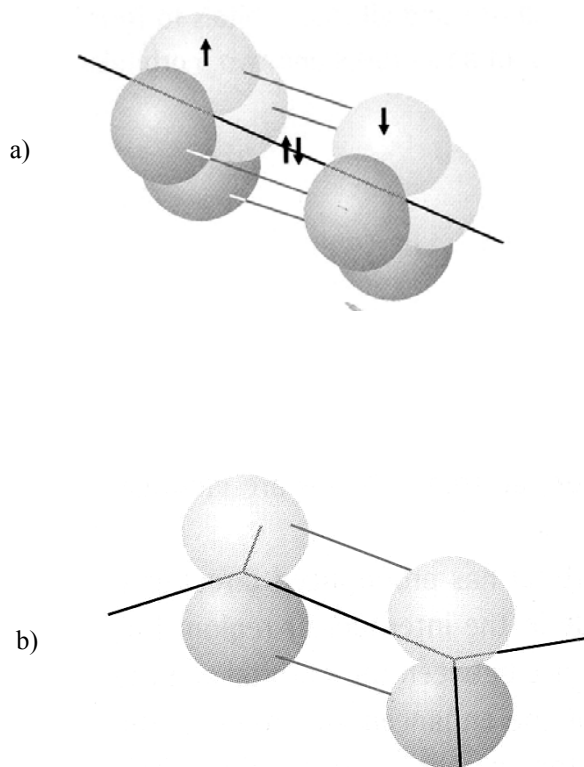


Fig. 3.A. a) Rappresentazione della struttura di un triplo legame nella molecola di etino sono evidenziati solo i legami π formato dagli orbitali p_x e p_y . b) Rappresentazione della struttura di un doppio legame nella molecola di etene, è evidenziato solo il legame π formato dagli orbitali p_z [II].

[I]. A. Sacco. “*Fondamenti di chimica*”, Casa Editrice Ambrosiana;

[II]. P.W. Atkins, C.A. Trapp, M.P. Candy, C.J. Giunta, “*Atkins Physical Chemistry*”, Oxford.

Appendice B

Microscopio a scansione

Un microscopio a scansione di sonda (Scanning Probe Microscope – SPM, anche indicato come Atomic Force Microscope – AFM) è uno strumento capace di misurare la topografia tridimensionale del campione, cioè il rilievo altimetrico della superficie, espresso come deviazione punto per punto da una superficie piana ideale. Tutti i tipi di SPM hanno in comune il fatto che utilizzano un dispositivo piezoelettrico (scanner) per regolare la distanza fra la punta e il campione e muovere uno rispetto all'altra. Lo scanner può essere solidale al campione e si parla in questo caso di configurazione “a C” o solidale alla punta e si parla in questo caso di configurazione “stand alone”.

In Fig. A.1 è mostrato uno schema del funzionamento del microscopio a forza atomica: la punta posta all'estremità del cantilever esegue una spazzolata sul campione e si flette per effetto delle forze di interazione fra gli atomi della punta e quelli della superficie. Un raggio laser viene focalizzato sul retro del cantilever (usualmente rivestito di un materiale riflettente: argento o alluminio) dove viene riflesso in modo da incidere su di un fotodiodo a segmenti.

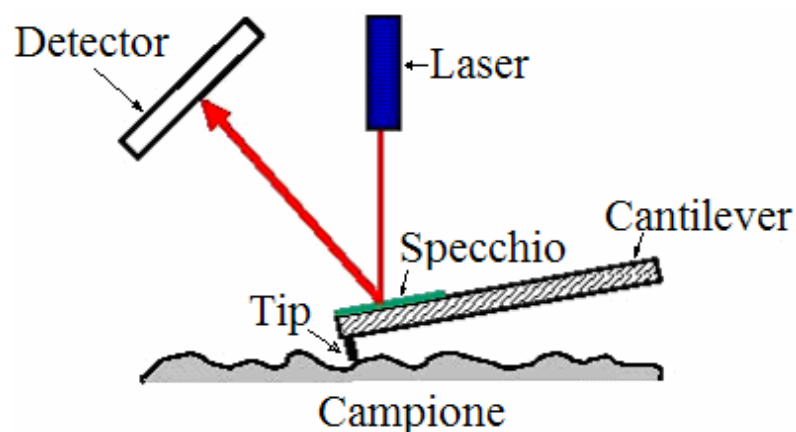


Fig. 1.B. Principio di funzionamento di un microscopio a forza atomica (modalità in contatto).

Tale fotodiodo costituisce il sensore che misura la deflessione del cantilever, quando la punta si muove sopra le asperità del campione, la leva si flette e il punto di incidenza del raggio riflesso sul sensore cambia posizione. Misurando la differenza fra le tensioni dei quadranti si misura di conseguenza l'ampiezza della deflessione. La mappa punto per punto di questo segnale, costituisce poi l'immagine finale con la topografia della superficie. [I].

[I]. Giacomo Torzo, *“Principi di Funzionamento di Microscopia A Scansione (Spm)”*, appunti di lezione.