



Università degli Studi di Padova

SCUOLA DI SCIENZE

CORSO DI LAUREA IN SCIENZA DEI MATERIALI

TESI DI LAUREA MAGISTRALE

**DEPOSIZIONE DI FILM PROTETTIVI  
ALL'INTERNO DI CAMERE TUBOLARI  
PER LA PRODUZIONE DI RADIOISOTOPI  
VIA CICLOTRONE**

Relatore

**Prof. Vincenzo Palmieri**

Correlatore

**Dott. Oscar Azzolini**

Laureando

**Stefano Rappo**

Matricola 1035385

Anno Accademico 2013/2014



*A Lisa*

*Alla mia Famiglia*



*Il vostro tempo è limitato,  
perciò non sprecatelo vivendo la vita di qualcun'altro.  
Non lasciatevi intrappolare dai dogmi,  
che vi porteranno a vivere secondo il pensiero di altre persone.  
Non lasciate che il rumore delle opinioni altrui  
offuschi la vostra voce interiore.  
E, cosa più importante, abbiate il coraggio  
di seguire il vostro cuore e la vostra intuizione:  
in qualche modo loro sanno  
che cosa realmente volete diventare.  
Tutto il resto è secondario.  
"Steven Paul Jobs"*

*Non ci sono istruzioni per l'uso della vita,  
ognuno ha la sua matita.  
"Laura Pausini"*



# INDICE

Abstract	VII
Introduzione	IX
WBS	XI

## **PRIMA PARTE** - Premesse teoriche

<b>Capitolo 1</b>	<b>1</b>
Scopo e contesto del lavoro	
<b>1.1 L'applicazione: tomografia ad emissione di positroni</b>	<b>2</b>
<b>1.2 L'azienda committente</b>	<b>4</b>
<b>1.3 Il ciclotrone</b>	<b>4</b>
<b>1.4 I Radioisotopi</b>	<b>7</b>
<b>1.5 Il Carbonio 11</b>	<b>8</b>
<b>1.6 Il target gassoso</b>	<b>9</b>
<b>1.7 Il materiale della camera</b>	<b>11</b>
<b>1.8 Il lavoro Sperimentale</b>	<b>12</b>
<b>Capitolo 2</b>	<b>13</b>
Il Plasma e il Vuoto	
<b>2.1 La definizione</b>	<b>14</b>
<b>2.2 Le nozioni generali</b>	<b>15</b>
<b>2.3 La temperatura di plasma</b>	<b>17</b>
<b>2.4 Il potenziale di plasma</b>	<b>18</b>
<b>2.5 La formazione dello sheath</b>	<b>21</b>
<b>2.6 La scarica continua in vuoto</b>	<b>22</b>

2.6.1	Le curve di Paschen	22
2.6.2	Le caratteristiche della curva V-I in vuoto	25
2.6.2.1	<i>La scarica di Townsend</i>	25
2.6.2.2	<i>La scarica a bagliore</i>	26
2.6.2.3	<i>La scarica ad arco</i>	29

## **Capitolo 3** **31**

### Lo Sputtering

<b>3.1</b>	<b>Le regioni nella scarica</b>	<b>34</b>
<b>3.2</b>	<b>Il mantenimento della scarica</b>	<b>35</b>
<b>3.3</b>	<b>Le emissioni secondarie</b>	<b>36</b>
<b>3.4</b>	<b>Lo sputtering Yield</b>	<b>36</b>
<b>3.5</b>	<b>Il deposition rate e i contaminanti</b>	<b>38</b>
<b>3.6</b>	<b>Il degassamento delle superfici</b>	<b>38</b>
<b>3.7</b>	<b>Le configurazioni di sputtering</b>	<b>41</b>
3.7.1	Lo sputtering a diodo	41
3.7.2	DC Bias sputtering	42
3.7.3	Magnetron Sputtering	43
3.7.3.1	<i>Il moto delle cariche</i>	46
3.7.3.2	<i>Le configurazioni Magnetron Sputtering</i>	47
3.7.3.3	<i>Il Post Magnetron Cilindrico</i>	48
3.7.3.4	<i>Le wings</i>	49
3.7.3.5	<i>Le Caratteristiche della curva tensione-corrente</i>	50
3.7.3.6	<i>Lo studio delle proprietà fisiche del rivestimento</i>	51
3.7.4	Lo sputtering a Triodo	52
3.7.4.1	<i>La configurazione planare</i>	52
3.7.4.2	<i>L'effetto termoionico</i>	54
3.7.4.3	<i>La configurazione cilindrica</i>	55

## **SECONDA PARTE - Lavoro sperimentale mediante configurazione Post Magnetron del laboratorio**

<b>Capitolo 4</b>	<b>59</b>
<b>Prima Configurazione Post Magnetron</b>	
Introduzione	60
<b>4.1 La descrizione del sistema da vuoto</b>	<b>61</b>
4.1.1 La camera da Vuoto	62
4.1.2 Il catodo	63
<b>4.2 Il procedimento per realizzare vuoto e sputtering</b>	<b>64</b>
4.2.1 Il pompaggio	64
4.2.2 La realizzazione del film protettivo	65
4.2.3 Post-Sputtering	65
<b>4.3 La curva di caratterizzazione delle bobine</b>	<b>65</b>
<b>4.4 Le curve caratteristiche V-I</b>	<b>67</b>
<b>4.5 La deposizione su substrato di acciaio</b>	<b>68</b>
<b>4.6 La sostituzione delle wings</b>	<b>70</b>
<b>4.7 La deposizione su substrato di Alluminio</b>	<b>71</b>
<b>4.8 I substrati di quarzo</b>	<b>72</b>
4.8.1 Il tubo portaquarzi	73
4.8.2 La deposizione su quarzi	74
4.8.3 La determinazione dello spessore	74
<b>4.9 I problemi-limiti riscontrati</b>	<b>76</b>

**TERZA PARTE** - Descrizione del lavoro sperimentale  
realizzato con una nuova configurazione  
Post Magnetron cilindrico e Triodo

<b>Capitolo 5</b>	<b>81</b>
Nuova configurazione Post Magnetron	
<b>5.1 Il nuovo sistema da vuoto</b>	<b>82</b>
5.1.1 La realizzazione del nuovo catodo	83
5.1.2 La camera da vuoto	84
<b>5.2 L'ottimizzazione dei parametri</b>	<b>85</b>
5.2.1 Il posizionamento della bobina	86
5.2.2 Il diametro delle wings	89
5.2.3 Le bobine in serie: il rapporto L/r	92
5.2.4 La modifica della configurazione delle linee di campo	96
<b>5.3 Il regime di emissione termoionica</b>	<b>97</b>
<b>5.4 L'analisi dei campioni</b>	<b>100</b>
5.4.1 La deposizione di Niobio	101
5.4.1.1 <i>Il substrato di acciaio con quarzi</i>	101
5.4.1.2 <i>L'analisi dello spessore</i>	102
5.4.1.3 <i>L'analisi microstrutturale: la diffrazione a raggi X</i>	103
5.4.1.4 <i>Conferme del regime di emissione termoionica</i>	107
5.4.1.5 <i>Realizzazione di uno specchio per monitorare il Plasma</i>	108
5.4.1.6 <i>Il substrato di rame</i>	109
5.4.1.7 <i>Il taglio del substrato e i problemi riscontrati</i>	110
5.4.1.8 <i>La realizzazione del nuovo catodo in Niobio</i>	111
5.4.1.9 <i>L'installazione della wing con invito in Nitruro di Boro</i>	111
5.4.1.10 <i>Il substrato di alluminio</i>	114
5.4.1.11 <i>Il test di porosità con Gallio liquido</i>	116

5.4.1.12	<i>Il test di porosità con acido cloridrico</i>	116
5.4.2	La deposizione di acciaio	117
5.4.2.1	<i>Il substrato di rame</i>	118
5.4.2.2	<i>Il substrato di acciaio con quarzi</i>	118
5.4.3	La deposizione di Nitruro di Niobio	119
5.4.3.1	<i>Il substrato di rame</i>	120
5.4.3.2	<i>Il substrato di acciaio con quarzi</i>	122
5.4.3.3	<i>L'analisi microstrutturale: la diffrattometria a raggi X</i>	123
5.4.3.4	<i>Le nuove prove su substrati di Rame</i>	125
5.4.3.5	<i>L'avvelenamento del Target</i>	130

## **Capitolo 6** **133**

### Configurazione Triodo Planare

<b>6.1</b>	<b>Il materiale del Filamento</b>	<b>135</b>
6.1.1	Il Niobio	135
6.1.2	Il Tungsteno	137
6.1.3	Il Tantalio	138
<b>6.2</b>	<b>Le prove con il filamento in Tungsteno</b>	<b>139</b>
<b>6.3</b>	<b>Le prove con il filamento in Tantalio</b>	<b>141</b>
6.3.1	La realizzazione del nuovo catodo e del nuovo anodo	141
6.3.2	Le prove di funzionamento	143
6.3.3	La deposizione su quarzi	147
6.3.3.1	<i>L'analisi dello spessore</i>	149
6.3.4	La presenza di Magneti	149
6.3.5	Le analisi visive della camera e del catodo	150
6.3.6	I progressi	152
6.3.7	La posizione del filamento	154
6.3.8	Considerazioni	155

<b>Capitolo 7</b>	<b>157</b>
Implementazioni future	
<b>7.1 Il Post Magnetron Cilindrico</b>	<b>158</b>
7.1.1 La progettazione di nuove bobine magnetiche	158
7.1.1.1 <i>La schermatura in Ferro</i>	162
7.1.2 L'ottimizzazione del processo	163
7.1.2.1 <i>HIPIMS</i>	164
7.1.2.2 <i>CMSII</i>	165
<b>7.2 La configurazione a Triodo</b>	<b>166</b>
Conclusioni	169
Appendici	171
Riferimenti bibliografici	183

# Abstract

Il Carbonio 11 è un radionuclide utilizzato in Tomografia ad Emissione di Positroni (*PET*), prodotto principalmente via ciclotrone, sottoforma di  $^{11}\text{CO}_2$ , mediante bombardamento di Azoto 14 in forma gassosa, con la reazione nucleare  $^{14}\text{N}(p, \alpha)^{11}\text{C}$ . Con questo radioisotopo sono state marcate centinaia di molecole organiche naturali come zuccheri, amminoacidi, acidi grassi a catena lunga e farmaci.

Il fascio energetico, proveniente dal ciclotrone, ha un allargamento dovuto alle collisioni con il gas, per cui riscalda localmente la superficie e la camera è soggetta a periodica usura. La forma ed il diametro della camera di reazione sono, quindi, di fondamentale importanza, per questo è richiesta un'appropriata selezione di materiali e la deposizione di ricoprimenti protettivi di Niobio e Nitruro di Niobio, nelle pareti interne della camera di reazione, sembra essere la soluzione ottimale per limitare il problema.

L'applicazione richiede ricoprimenti di elevata purezza ed ottima adesione, per evitare contaminazioni, delaminazioni ed usure anzitempo, inoltre l'interno deve essere un ambiente "carbon free", in quanto le impurezze di Carbonio potrebbero portare alla formazione di isotopi inferiori. Per questo motivo sono state scartate tecniche di deposizione di tipo chimico o elettrochimico ed è stato attuato un approccio di tipo *PVD*, depositando i ricoprimenti via Magnetron Sputtering.

Sono state sondate due diverse possibili configurazioni di sputtering, a Post Magnetron Cilindrico ed a Triodo, per studiarne le diverse proprietà, caratterizzando i film ottenuti con tecniche di analisi non distruttive.

In particolare, la tecnica Post Magnetron ha permesso di ottenere, all'interno della geometria del substrato, un ricoprimento protettivo in Niobio di spessore adeguato ( $\cong 5 \mu\text{m}$ ); pertanto, sono state così effettuate analisi microstrutturali tramite *XRD*, analisi quantitative in termini di spessore e test indicativi di porosità.



# Introduzione

Lo scopo di questo lavoro di tesi consiste nel realizzare la deposizione di un ricoprimento protettivo nelle pareti interne di un tubo avente diametro  $\varnothing = 18 \text{ mm}$ , il quale viene utilizzato come camera di reazione per la produzione di isotopi radioattivi. In particolare, all'interno di questa camera avviene la reazione nucleare per la produzione di Carbonio 11, che viene prodotto tramite gas azoto 14 ed un fascio di protoni accelerato in uscita da un acceleratore di tipo ciclotrone. Data la presenza di particelle energetiche, reazioni nucleari e gas ad alte pressioni, la camera in lega di Alluminio è soggetta a periodica usura, quindi l'idea consiste nel depositare un ricoprimento di Niobio o Nitruro di Niobio, in modo tale da proteggere le pareti interne della camera ed allo stesso tempo lavorare a più alte pressioni aumentando la resa del prodotto. Quest'ultima peculiarità è di nota importanza in quanto gli isotopi radioattivi presentano un caratteristico tempo di decadimento che per il Carbonio 11 è pari a circa 20 *minuti*.

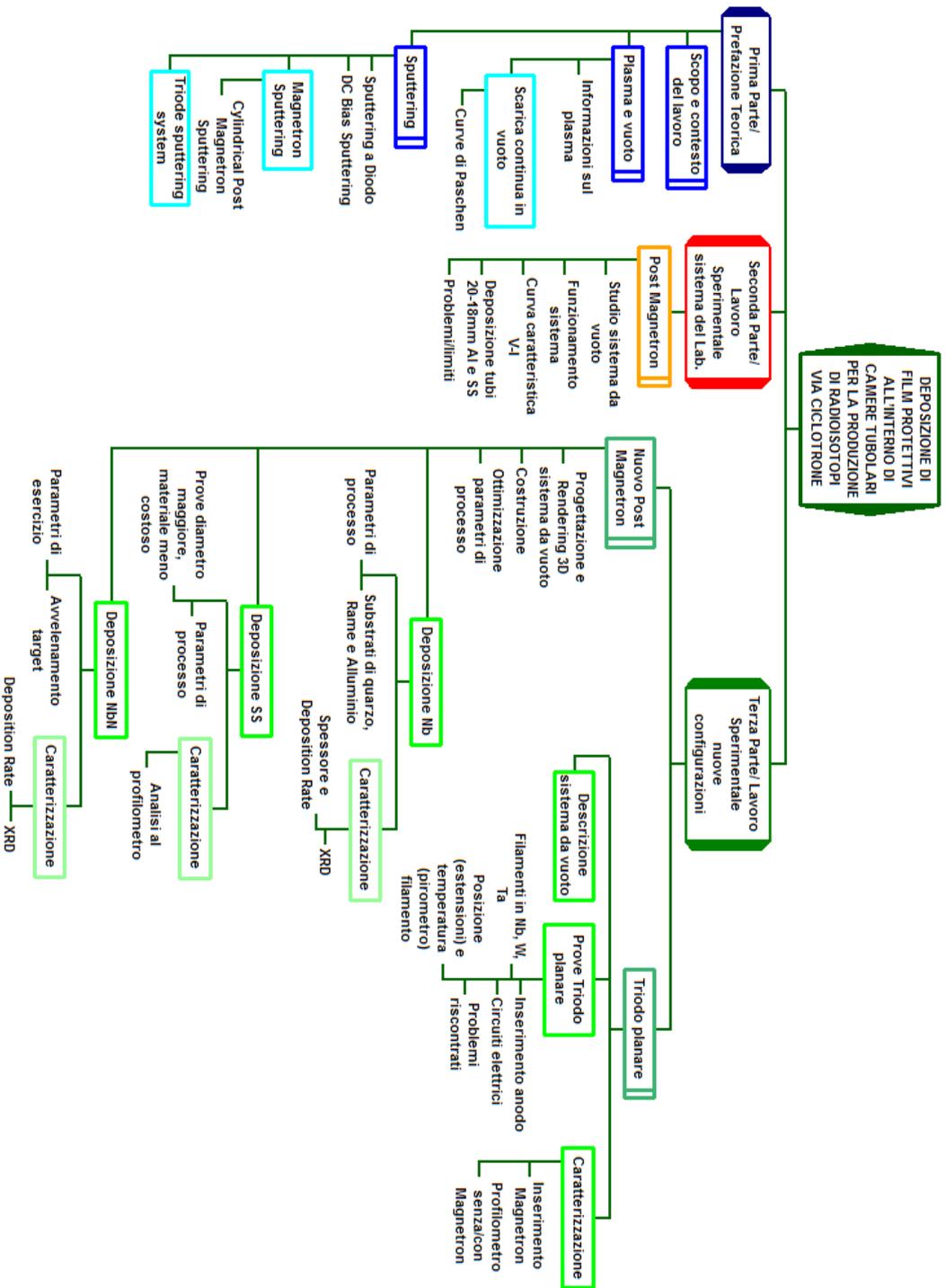
L'applicazione finale di questa strumentazione è la Tomografia ad Emissione di Positroni, ovvero la più moderna apparecchiatura diagnostica di medicina nucleare che consente di misurare in modo quantitativo le funzioni, i processi metabolici e le reazioni biochimiche dell'organismo umano, impiegando in particolare traccianti marcati con radioisotopi emettitori di positroni tra cui i più importanti sono  $^{11}\text{C}$ ,  $^{13}\text{N}$ ,  $^{15}\text{O}$ ,  $^{18}\text{F}$ .

In questa trattazione si propone di realizzare un ricoprimento di Niobio e Nitruro di Niobio, avente spessore richiesto di circa  $5 \mu\text{m}$  all'interno di un campione di forma cilindrica con dimensioni imposte (dimensioni della camera per la produzione del radioisotopo Carbonio 11). La difficoltà principale sembra essere data proprio dal ridotto diametro interno della camera ( $\varnothing = 18 \text{ mm}$ ) per motivi fisici consistenti nello spazio disponibile; oltre a questo, l'applicazione richiede un film di elevata purezza per evitare contaminazioni, denso e con ottima adesione all'interfaccia ricoprimento-substrato per evitare delaminazioni ed usure anzitempo. Per questo motivo non risulta possibile l'utilizzo di un trattamento di

elettrodeposizione per il Niobio, su cui sono stati fatti molti tentativi anche nei laboratori nazionali di Legnaro, utilizzando sali fusi ad alta temperatura o liquidi ionici, ottenendo però un ricoprimento amorfo e poroso<sup>1</sup>.

Si è scelto quindi di sondare due diverse possibili configurazioni di sputtering, a Post Magnetron Cilindrico e Triodo, per studiarne le diverse proprietà caratterizzando i film ottenuti con tecniche di analisi non distruttive, per capire quale delle due configurazioni si presta meglio per:

1. ottenere la migliore configurazione da sputtering;
2. ottenere il miglior film depositato.





# PRIMA PARTE

*Premesse teoriche*



# Capitolo 1

## *Scopo e contesto del lavoro*

*In questo capitolo verranno introdotti alcuni concetti base, per descrivere l'applicazione della camera di reazione. Verranno poi discusse alcune informazioni relative ai metodi con cui vengono prodotti i radioisotopi, i problemi che si hanno allo stato attuale in termini di usura delle camere dove questi vengono prodotti e l'idea per risolverli basandosi sulla richiesta dell'azienda, che ha commissionato il lavoro.*

## 1.1 L'applicazione: tomografia ad emissione di positroni

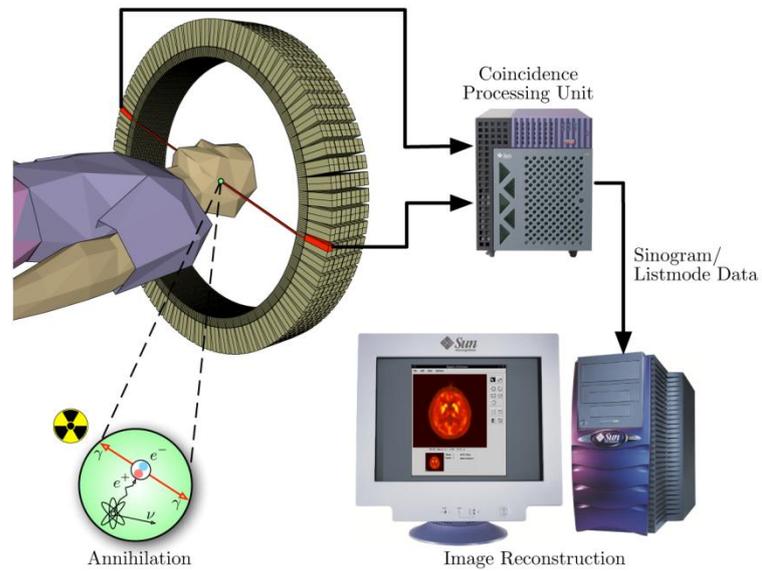
La Tomografia ad emissione di positroni (*PET*) è la più moderna apparecchiatura diagnostica di medicina nucleare in grado di produrre immagini tridimensionali o mappe di processi funzionali, che avvengono all'interno di un organismo vivente, in particolare nel corpo umano. Per condurre la scansione, vengono introdotti nel corpo del paziente radionuclidi sottoforma di molecole bioattive. I radionuclidi utilizzati nella scansione *PET* sono generalmente isotopi con breve emivita, come  $^{11}\text{C}$  ( $\sim 20 \text{ min}$ ),  $^{13}\text{N}$  ( $\sim 10 \text{ min}$ ),  $^{15}\text{O}$  ( $\sim 2 \text{ min}$ ),  $^{18}\text{F}$  ( $\sim 110 \text{ min}$ ) e  $^{82}\text{Rb}$  ( $\sim 1,27 \text{ min}$ ). All'interno della camera di reazione il target inserito reagisce col fascio in uscita dal ciclotrone, formando molecole che verranno direttamente trasportate alla radiofarmacia<sup>2</sup>. Questi radionuclidi vengono incorporati sia in composti normalmente utilizzati dal corpo, come il glucosio e simili, acqua, ammoniaca o in molecole che si legano ai recettori o ad altri siti di azione dei farmaci.

Tali composti etichettati sono conosciuti come radiotraccianti. Nel momento in cui il radioisotopo subisce il decadimento (trattato in seguito) emette un positrone, definito anche come elettrone positivo, il quale è una particella subatomica che possiede la stessa massa dell'elettrone e carica uguale in grandezza, ma di segno positivo. Questo è in grado di viaggiare all'interno di un tessuto per una breve distanza (tipicamente meno di  $1 \text{ mm}$ ) finché non si scontra con un elettrone. A questo punto si ha l'annichilazione elettrone-positrone e questa avviene producendo una coppia di fotoni  $\gamma$  che si muovono in direzioni circa opposte. Vengono così rilevati quando raggiungono uno scintillatore nel dispositivo di scansione, creando un'emissione di radiazione elettromagnetica la quale viene rilevata da tubi fotomoltiplicatori o fotodiodi.

La tecnica consta nella rilevazione simultanea della coppia di fotoni che si muovono in direzione approssimativamente opposta, mentre fotoni che non arrivano in coppie, ovvero all'interno di un certo tempo di durata pari a pochi nanosecondi, vengono ignorati.

Le immagini finali e la concentrazione di tracciante nel corpo vengono ricostruite mediante analisi computerizzata. In scanner moderni, l'imaging

tridimensionale è solitamente accompagnato da una scansione a raggi X eseguita sul paziente durante la stessa sessione, tramite un macchinario di questo tipo:



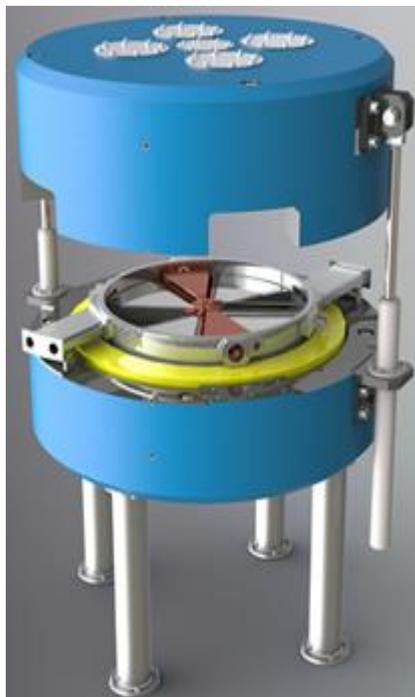
**Figura 1.1** Schema relativo ad un processo di acquisizione PET



**Figura 1.2** Immagine di una Gamma camera impiegata per lo studio sui pazienti

## 1.2 L'azienda committente

La Best® Cyclotron System è un'azienda produttrice di acceleratori di tipo ciclotrone. Tra questi fabbricano un modello, denominato 15p, in grado di ottenere protoni da 15 MeV. Questo sistema è in grado di offrire una notevole resa di produzione con ridotti costi energetici ed un basso costo iniziale, inoltre la sua energia offre adeguate rese di produzione di radioisotopi per PET, come quelli elencati precedentemente e tra i quali il Carbonio. Il sistema ciclotrone ha un ingombro ridotto e può essere schermato oppure installato all'interno di una stanza schermata.



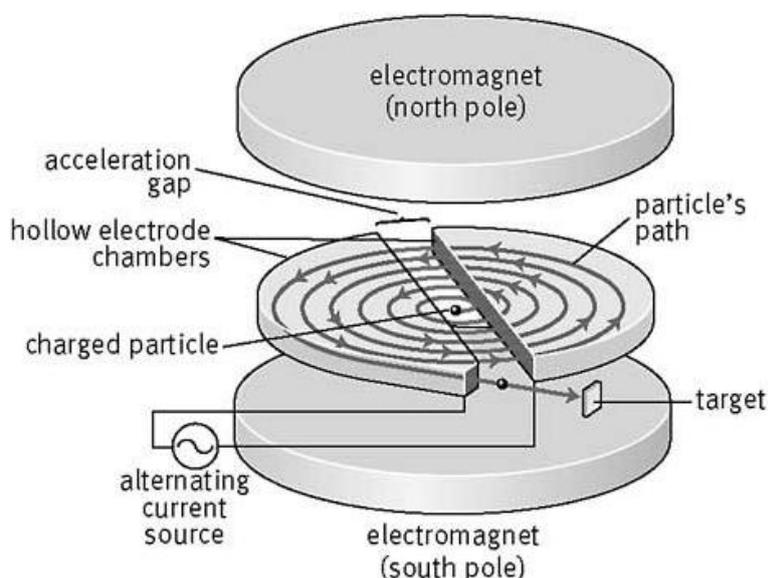
**Figura 1.3** Immagine del Ciclotrone modello 15p prodotto dall'azienda

## 1.3 Il ciclotrone

Un ciclotrone è un sistema che viene utilizzato per l'accelerazione di fasci di particelle elettricamente cariche (solitamente ioni leggeri) tramite l'applicazione di una corrente alternata ad alta frequenza ed alta tensione, in associazione con un campo magnetico ortogonale al moto delle particelle.

L'interno, per le configurazioni più semplici, è costituito essenzialmente da due elettrodi semicircolari cavi denominati Dees. La camera, invece, è posta tra le espansioni polari di un magnete, in modo che il campo attraversi il piano cui giacciono gli elettrodi. Nel momento in cui viene inserita una particella tangenzialmente alla camera e perpendicolarmente al campo magnetico, questa viene deviata e mantenuta su un'orbita circolare per effetto della forza di Lorentz. Nel vuoto la particella è libera di ruotare ma perde energia emettendo fotoni (Bremsstrahlung) percorrendo una traiettoria a spirale fino al centro<sup>3</sup>.

A questo punto, se si applica un'adeguata differenza di potenziale alternata ad alta frequenza tra i due elettrodi, le particelle subiscono un'accelerazione ogni qualvolta attraversano il gap. La traiettoria, percorsa da queste, risulta essere a spirale a partire dal centro e il diametro dell'orbita aumenta fintantoché il fascio non raggiunge il bordo esterno dell'acceleratore ad alta velocità pari all'energia voluta. Successivamente il fascio viene deviato da un apposito sistema di estrazione ed inviato contro un materiale target, col quale avrà luogo la reazione nucleare voluta.



**Figura 1.4** Disegno dei componenti basilari e metodo di funzionamento del ciclotrone<sup>4</sup>

La forza centripeta, che trattiene le particelle nella traiettoria circolare, è generata dal campo magnetico trasversale  $B$  per effetto della forza di Lorentz.

L'entità della forza equivale a  $B q v$ , per cui:

$$\frac{m \cdot v^2}{r} = B \cdot q \cdot v \quad \text{Equazione 1.1}$$

dove  $m$  è la massa della particella,  $q$  è la carica,  $v$  la velocità ed  $r$  il raggio della traiettoria, da cui:

$$\frac{v}{r} = \frac{B \cdot q}{m} \quad \text{Equazione 1.2}$$

Visto che  $v/r$  equivale alla velocità angolare  $\omega$ , si ha:

$$\omega = \frac{B \cdot q}{m} \quad \text{Equazione 1.3}$$

la frequenza di rotazione è correlata alla velocità angolare, secondo la relazione:

$$f = \frac{\omega}{2 \cdot \pi} \quad \text{Equazione 1.4}$$

da cui, sostituendo  $\omega$ , si ottiene la frequenza di ciclotrone:

$$f = \frac{B \cdot q}{2 \cdot m \cdot \pi} \quad \text{Equazione 1.5}$$

Si può osservare che per una particella avente massa costante, la frequenza necessaria risulta essere indipendente dal raggio dell'orbita, mentre il fascio si allarga a spirale la sua frequenza di rotazione non diminuisce visto che la particella continua ad accelerare percorrendo una maggior lunghezza dell'orbita nel medesimo tempo. Se la particella si avvicina alla velocità della luce, la trattazione non relativistica qui esposta non è più sufficiente e sono quindi necessarie correzioni alla frequenza o all'intensità del campo magnetico<sup>2</sup>.

## 1.4 I Radioisotopi

I radioisotopi sono isotopi radioattivi, ovvero radionuclidi di uno stesso elemento chimico; un ulteriore termine, per indicare una specie atomica con un nucleo formato da un determinato numero di protoni  $Z$  (numero atomico) e un determinato numero di neutroni  $N$ , è nuclide o, se radioattivo, radionuclide.

Questi nuclei instabili degli elementi radioattivi possiedono un numero di nucleoni in eccesso rispetto allo stato stabile. Dopo un certo tempo tendono a raggiungere una composizione nucleare stabile attraverso un processo di disintegrazione. Il tipo di decadimento varia a seconda dell'eccesso di protoni o di neutroni nel nucleo e comporta l'emissione di energia sottoforma di radiazione elettromagnetica e/o corpuscolare. Per ciascun radionuclide il tipo di radiazione emessa, la sua energia e l'emivita del processo di decadimento sono costanti fisiche caratteristiche e conosciute.

Il decadimento radioattivo, quindi, è un insieme di processi fisico-nucleari attraverso i quali alcuni radionuclidi decadono (trasmutano) in un certo tempo caratteristico, detto di decadimento, in nuclei di energia inferiore raggiungendo uno stato più stabile con emissione di radiazioni ionizzanti in accordo coi principi di conservazione della massa, dell'energia e della quantità di moto. Il processo continua più o meno velocemente nel tempo, fintantoché gli elementi via via prodotti, eventualmente a loro volta radioattivi, non raggiungano una condizione di stabilità attraverso la cosiddetta catena di decadimento.

I decadimenti nucleari sono raggruppati in alcune classi principali:

- decadimento alfa;
- decadimento beta;
- decadimento gamma;
- emissione di neutroni o protoni;
- fissione spontanea.

Mentre il decadimento alfa e il decadimento beta cambiano il numero di protoni nel nucleo e di conseguenza il numero di elettroni che vi orbitano attorno, cambiando così anche la natura chimica dell'atomo stesso, il decadimento gamma avviene fra stati eccitati dello stesso nucleo e comporta solo la perdita di energia.

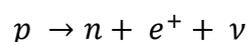
Alcuni di questi decadimenti vengono sfruttati per l'utilizzo dei radiofarmaci. Questi sono dei particolari medicinali contenenti uno o più radionuclidi che vengono adoperati nel campo della medicina nucleare a scopo diagnostico o terapeutico e che devono avere le fondamentali caratteristiche di purezza, sterilità e atossicità necessarie per la somministrazione a soggetti umani. Devono essere, quindi, preparati e somministrati seguendo le normative in vigore per l'uso di qualunque farmaco e secondo le norme che regolano l'uso di sorgenti radioattive. Inoltre, i radiofarmaci devono essere caratterizzati da purezza radionuclidica, che consiste nell'assenza di radionuclidi diversi da quello utilizzato per la marcatura e da purezza radiochimica, ovvero assenza di sostanze chimiche diverse da quelle specificate.

Sono definiti prodotti radiochimici i preparati che non hanno le caratteristiche di qualità richieste per l'uso in soggetti umani. Sono definiti radiotraccianti, invece, i radiofarmaci che permettono di tracciare processi biochimici o fisiologici. La descrizione dei comportamenti dei radiofarmaci si basa sulle correnti metodiche di farmacocinetica, con una sola eccezione: i radiofarmaci sono somministrati in quantità traccianti, in dosi sufficienti a seguire il processo in esame, ma irrilevanti dal punto di vista biologico e farmacologico.

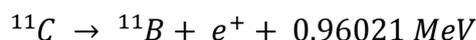
## 1.5 Il Carbonio 11

Il carbonio 11 è un isotopo radioattivo del carbonio avente 6 protoni e 5 neutroni e generalmente viene prodotto tramite utilizzo di ciclotroni, in quanto non è presente in natura.

Questo radionuclide decade con un'emivita pari a 20.4 *minuti*, emettendo positroni di 0.96 *MeV*. La reazione di decadimento è la seguente:



in cui un protone legato si trasforma in un neutrone legato, un positrone ed un neutrino. Il positrone, che è l'antiparticella dell'elettrone, ha carica positiva e pertanto questo decadimento viene indicato come beta positivo ( $\beta^+$ ). Il Carbonio 11, infatti, decade per il 100 % con emissione di positroni trasmutando in atomo di Boro<sup>5</sup>:



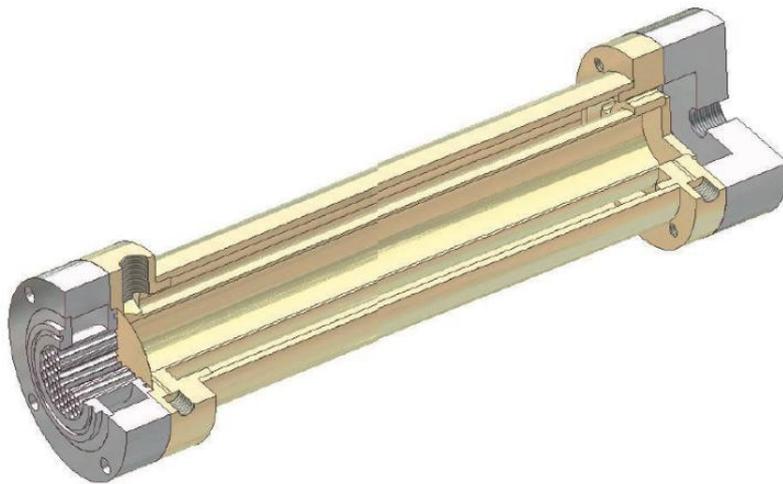
Un positrone sarebbe stabile se si trovasse isolato, ma quando si scontra con un elettrone negativo (normalmente tra  $10^{-7}$  e  $10^{-10}$  secondi) dà luogo ad annichilazione: si ha così la formazione di due fotoni  $\gamma$  che si allontanano l'uno dall'altro in verso opposto, ciascuno con energia pari a  $\sim 0.48 \text{ MeV}$ .

Il Carbonio 11 viene prodotto solitamente sottoforma di  $^{11}\text{CO}_2$  mediante bombardamento di Azoto 14 in forma gassosa con la reazione nucleare  $^{14}\text{N}(p, \alpha)^{11}\text{C}$ . Con questo radioisotopo sono state marcate centinaia di molecole organiche naturali come zuccheri, amminoacidi, acidi grassi a catena lunga e farmaci<sup>6</sup>.

## 1.6 Il target gassoso

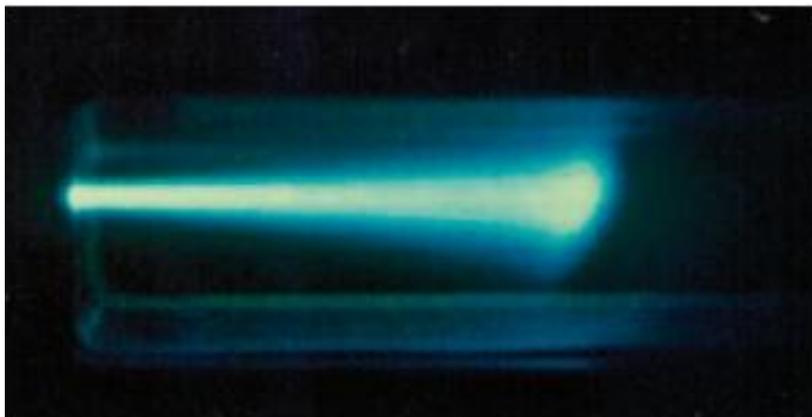
Nella maggior parte dei casi, il materiale del target è costituito da gas di azoto, contenente una quantità pari a 0.1 – 0.5% di  $\text{O}_2$ . Con questo target si ha la produzione di  $^{11}\text{CO}_2$ . Nel caso in cui, invece, si voglia ottenere dalla medesima reazione nucleare  $^{11}\text{CH}_4$  all'azoto viene addizionato dell'idrogeno. La quantità di questo dipende dalla dimensione della camera e dall'energia del fascio di protoni e si aggira solitamente attorno ad un 5%. La pressione all'interno della camera utilizzata in genere va da 2 a 50 atm.

Le geometrie di base per l'utilizzo di target gassosi sono di tipo cilindrico e conico. Quello cilindrico è il più comune e commercialmente impiegato ed è anche la struttura più semplice da produrre; ha una superficie interna pulita ma può venire danneggiata se il fascio si diffonde nelle pareti della camera, principalmente a causa di scattering<sup>7</sup>.



**Figura 1.5** *Disegno relativo alla geometria cilindrica per target gassoso*

Utilizzando target gassosi, all'interno della camera si avranno gas altamente ionizzati e vi saranno anche reazioni fortemente endotermiche. Una vista dell'interno della camera durante l'irradiazione è qui esposta:



**Figura 1.6** *Vista interna dell'allargamento del fascio*

All'interno si possono avere specie chimiche formate dal plasma che si crea. Se si considera infatti di avere altri gas presenti, come additivi o contaminanti, la situazione risulta essere particolarmente complessa. Ad ogni modo, la distribuzione del prodotto finale sarà determinata dalla termodinamica del processo, poiché non vi è sufficiente energia per attivare barriere di tipo cinetico<sup>3</sup>.

## **1.7 Il materiale della camera**

Diversi materiali vengono comunemente utilizzati per camere tubolari fabbricate appositamente per contenere target liquidi o gassosi. In particolare vi sono cinque caratteristiche fondamentali, che il materiale da utilizzare come camera deve avere:

- I. Conducibilità termica;
- II. Reattività chimica;
- III. Attivazione;
- IV. Facilità di costruzione;
- V. Durezza meccanica.

Queste hanno all'incirca la stessa importanza nel considerare un materiale come scelta per la camera. Sei materiali costituiscono il 99% per target gassosi e liquidi in uso di routine, che sono: alluminio, titanio, nichel, niobio, tantalio e argento.

Il più comunemente utilizzato è la lega di alluminio 6061 – T6. Questa presenta alta conducibilità termica, prodotti di attivazione che hanno breve vita o che comunque non vengono generati in abbondanza ed è chimicamente inerte alla maggior parte dei gas in condizioni di irradiazione e facilmente lavorabile. Per contro, presenta alcuni grossi svantaggi da tenere in considerazione, uno dei quali è la bassa temperatura di fusione e quindi il dover realizzare un circuito di raffreddamento adatto, ma soprattutto l'alta difficoltà nel saldarlo con altri materiali. Inoltre, come visto nell'immagine precedente, il fascio ha un allargamento dovuto alle collisioni con il gas e vi sono anche possibili reazioni chimiche che possono avvenire all'interno delle pareti della camera in quanto il fascio riscalderà localmente la superficie, per questo dopo un certo numero di utilizzi, andrà sostituita, perché vi sarà un'effettiva usura delle pareti interne.

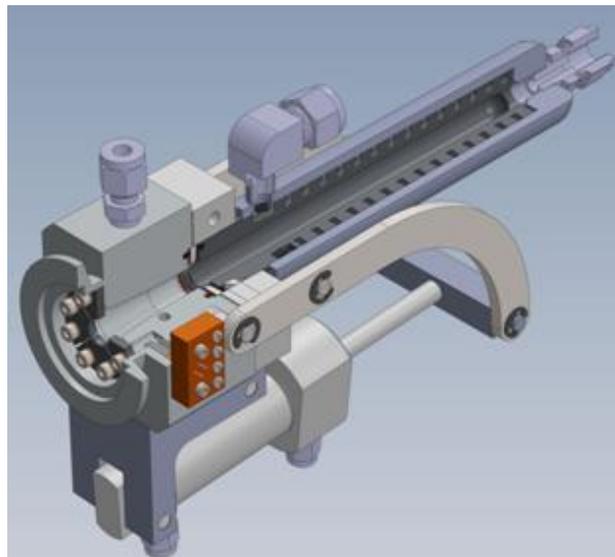
Il Niobio, in forma bulk, viene anch'esso utilizzato poiché a meno della conducibilità termica presenta caratteristiche nettamente superiori all'alluminio. Il più grosso svantaggio sta però nel costo effettivo del materiale grezzo, vista la purezza richiesta, e nella più difficile lavorazione.

## 1.8 Il lavoro Sperimentale

L'obiettivo del lavoro consiste nel depositare un ricoprimento di Niobio e/o Nitruro di Niobio con spessore minimo dell'ordine dei  $5\ \mu m$ , per realizzare una protezione interna ad una camera tubolare di Alluminio avente lunghezza pari a  $150\ mm$  e diametro interno  $\phi = 18\ mm$ . Questo sistema così costituito dovrebbe essere in grado di lavorare a pressioni dell'ordine dei  $600\ PSI$ , pari a circa  $40\ Atm$ , in modo tale da avere alte rese di prodotto a parità di tempo grazie al ricoprimento di  $Nb$ , il quale è in grado di sopportare anche fasci di energia superiore, data l'alta temperatura di fusione rispetto all'alluminio. Inoltre, presentandosi chimicamente inerte, non vi saranno problemi di reazioni chimiche o di altri isotopi formati non voluti.

Un fatto molto importante è che, date le proprietà del Niobio, questo necessita di trattamenti superficiali meno rilevanti rispetto all'alluminio, che ha bisogno di avere, invece, una superficie estremamente liscia per evitare un suo più rapido deterioramento.

L'interno delle pareti deve essere assolutamente un ambiente "carbon free", in quanto le impurezze di Carbonio potrebbero portare ad isotopi inferiori e a contaminazioni. Per questo motivo vengono scartate tecniche di deposizione di tipo chimico o elettrochimico e verrà attuato un approccio di tipo *PVD*, depositando il ricoprimento via Magnetron Sputtering.



**Figura 1.7** Disegno 3D della camera tubolare per la produzione di  $^{11}C$  tramite ciclotrone Best<sup>8</sup>

# Capitolo 2

## *Il Plasma e il Vuoto*

*In questo capitolo verranno affrontati, a livello teorico, il concetto di plasma ed i principi base che caratterizzano il vuoto, poiché questi argomenti sono di fondamentale importanza per poter capire e realizzare un sistema da vuoto, finalizzato alla deposizione di rivestimenti protettivi.*

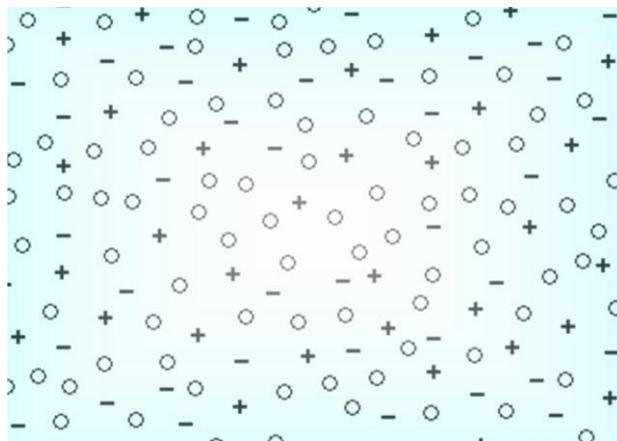
# IL PLASMA

In precedenza si è accennato che la deposizione di film può essere realizzata tramite tecniche PVD. Queste tecniche sfruttano quello che viene definito come quarto stato della materia, ovvero il plasma.

## 2.1 La definizione

La materia si presenta solitamente nei tre stati solido, liquido e gassoso. Il passaggio di stato tra una fase e l'altra avviene fornendo energia ad un corpo, ad esempio sotto forma di calore; questa va ad incrementare l'energia cinetica delle molecole nel loro moto di agitazione termica, provocando un aumento di temperatura o una transizione di fase. Quest'ultima, quindi, avviene se il calore fornito raggiunge o supera il calore latente di trasformazione, in modo tale da permettere alle molecole di compiere un lavoro maggiore rispetto all'energia di coesione, che tende a tenerle unite, passando così ad una fase meno ordinata.

Quanto detto precedentemente risulta estremamente utile per capire il plasma; se, ad esempio, portiamo un gas ordinario a temperature elevate fornendo un'energia sufficiente da raggiungere l'energia di ionizzazione, gli elettroni delle shell più esterne si liberano dagli atomi, dando luogo ad elettroni liberi ed a ioni positivi liberi di muoversi separatamente in un unico mezzo. Le proprietà fisiche, di questo insieme di particelle, perciò, sono talmente diverse da quelle di un gas normale che ad esso è stato dato il nome di plasma, quarto stato della materia.



**Figura 2.1** Distribuzione di carica all'interno del plasma

Visto macroscopicamente, il plasma risulta essere neutro a causa delle intense forze elettrostatiche che si formano quando viene a mancare una carica, mentre microscopicamente le cariche sono separate e dunque il mezzo risulta elettricamente conduttivo.

In natura, in condizioni normali, lo stato di plasma non è presente, ma in condizioni estreme, come ad esempio nel sole, nelle stelle e nei fulmini è possibile ritrovarlo. Ciò avviene perché in alcune condizioni l'energia cinetica media delle particelle può superare l'energia di ionizzazione di atomi o molecole, generando così specie ionizzate, nello stato fondamentale o eccitato.

Una definizione comunemente utilizzata per descrivere il plasma è la seguente: il plasma è un gas parzialmente ionizzato contenente un egual numero di cariche positive e negative.

## **2.2 Le nozioni generali**

Un plasma è una miscela a tre o più componenti, contenente:

$n_e$  = elettroni per unità di volume

$n_i$  = ioni per unità di volume

$n_0$  = atomi o molecole neutri per unità di volume.

Vale in generale la relazione (supponendo di avere per semplicità, ioni ionizzati una sola volta):

$$n_i = n_e \quad \text{Equazione 2.1}$$

la quale esprime la neutralità macroscopica del gas; questa è di fatto conseguenza delle forze elettrostatiche molto intense, che compaiono ogni qualvolta si tenti di rendere  $n_i \neq n_e$ .

I parametri fondamentali necessari a caratterizzare lo stato di equilibrio di un gas ionizzato sono i seguenti:

$n = n_i = n_e$  = densità di particelle ionizzate

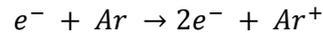
$\alpha = \frac{n}{(n + n_0)}$  = grado di ionizzazione

$T$  = temperatura assoluta

Se si tratta di un vero equilibrio termodinamico tutti i costituenti del plasma hanno la stessa temperatura perciò i tre parametri  $n, \alpha$  e  $T$  non sono indipendenti.

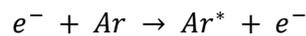
I meccanismi fondamentali che avvengono in un plasma sono, quindi, la ionizzazione e la ricombinazione, l'eccitazione e il rilassamento.

La ionizzazione, ad esempio, per un atomo di  $Ar$ , è il processo per cui:



nel quale un elettrone energetico entra in collisione con un atomo di Argon, che viene ionizzato; la ricombinazione è il processo inverso e l'energia viene liberata come radiazione elettromagnetica, avente lunghezza d'onda caratteristica.

L'eccitazione invece viene definita come:



in cui  $Ar^*$  indica un atomo di  $Ar$  portato allo stato eccitato tramite un urto anelastico promuovendo un elettrone ad un livello energetico superiore; il fenomeno inverso, il rilassamento, prevede il ritorno dell' $Ar$  allo stato fondamentale con emissione di radiazione elettromagnetica.

La ionizzazione avviene grazie alla presenza di un campo elettrico esterno ed il gas non risulta in equilibrio termodinamico (caso tipico delle scariche nei gas); questo raggiunge uno stato stazionario che si può caratterizzare tramite tre valori diversi di temperatura:

$T_e$  = temperatura degli elettroni

$T_i$  = temperatura degli ioni

$T_0$  = temperatura degli atomi (o delle molecole) neutri

Il grado di ionizzazione può variare da valori molto piccoli dell'ordine di  $10^{-10}$  per scariche di debole intensità fino a raggiungere l'unità nel caso di gas completamente ionizzati. Solitamente vengono considerati gas debolmente ionizzati quelli per cui  $\alpha < 10^{-4}$  e fortemente ionizzati quelli con  $\alpha > 10^{-4}$ .

Anche la temperatura può variare fortemente passando da alcune migliaia di gradi, come nelle scariche di debole intensità, a centinaia di milioni di gradi, come il plasma che si trova all'interno delle stelle.

### 2.3 La temperatura di plasma

Per stimare indicativamente quanto elevata risulta essere la temperatura di un plasma, viene riportato il potenziale di ionizzazione  $V_{ion}$  di alcuni gas:

Gas	$V_{ion}$ [V]
Idrogeno	13.5
Ossigeno	13.5
Azoto	14.5
Argon	15.7
Neon	21.5
Elio	24.5

**Tabella 2.1** Potenziale di ionizzazione di alcuni gas

L'energia di ionizzazione si ottiene moltiplicando il potenziale di ionizzazione per la carica dell'elettrone  $e = 1,60 \cdot 10^{-19} C$ . Nel caso dell'argon questa risulta essere pari a  $eV_{ion} = 1.52 \cdot 10^3 \frac{KJ}{mol}$ .

Tramite teoria cinetica dei gas, si può ricavare l'energia cinetica di una molecola:

$$E_c = \frac{3}{2} K_B T \quad \text{Equazione 2.2}$$

dove:

$$K_B = 1.38 \cdot 10^{-23} J \text{ molecola}^{-1} K^{-1} \text{ (costante di Boltzmann)}$$

$T$  = temperatura in Kelvin

Risulta possibile ottenere l'ordine di grandezza della temperatura, cui l'Argon deve raggiungere per essere ionizzato (trascurando il fattore 3/2):

$$T \cong \frac{eV_{ion}}{N_a K_B} \quad \text{Equazione 2.3}$$

dove:

$$N_a = 6.02 \cdot 10^{23} \text{ atomi mole}^{-1} \text{ (numero di Avogadro)}$$

Si ottiene una temperatura di plasma per l'Argon pari a  $T = 1.82 \cdot 10^5 \text{ K}$ . Quindi si può affermare che la materia passa allo stato di plasma a temperature dell'ordine di centinaia di migliaia di gradi Kelvin. L'argon è il gas nobile maggiormente utilizzato, dal momento che presenta un yield di sputtering elevato per molti materiali, è chimicamente inerte, non tossico ed inoltre meno costoso rispetto ad altri gas nobili.

## 2.4 Il potenziale di plasma

In un plasma esistono tre tipi di particelle: ioni, elettroni e neutri, ciascuno dei quali con la propria massa e temperatura. Utilizzando la teoria cinetica dei gas si può ricavare la velocità  $c$  di una particella, tramite la relazione:

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8K_B T}{\pi m}} \quad \text{Equazione 2.4}$$

dove  $T$  è la temperatura termodinamica,  $K_B$  la costante di Boltzmann mentre  $m$  è la massa della particella. In tabella sono presenti i valori tipici per una *scarica a bagliore* (ovvero un plasma solitamente ottenuto in laboratorio, descritta nel paragrafo seguente):

Valori\Particelle	Ar neutro	Ione Ar	Elettrone
Massa [Kg]	$6.6 \cdot 10^{-26}$	$6.6 \cdot 10^{-26}$	$9.1 \cdot 10^{-31}$
Temperatura [K]	$3.0 \cdot 10^2$	$5.0 \cdot 10^2$	$2.3 \cdot 10^4$

**Tabella 2.2** Massa e Temperatura particelle per coinvolte in una scarica a bagliore tipica[13]

Inserendo i valori di tabella 2.2 nell'equazione precedente si ottiene per gli ioni una velocità  $c_i \approx 100 \text{ m/s}$ , mentre per gli elettroni  $c_e = 10^6 \text{ m/s}$ , ovvero

quattro ordini di grandezza di differenza dati dalla massa molto inferiore e dall'alta temperatura degli elettroni rispetto agli ioni.

Precedentemente si affermava che l'interno del plasma è privo di campi elettrici. Questa affermazione viene rispettata, ma solo all'interno. Se, ad esempio, supponiamo di inserire in prossimità della scarica un conduttore elettricamente isolato, vediamo che il potenziale non è costante su tutto lo spazio.

Vediamo nel dettaglio; inizialmente la sua superficie verrà bombardata da ioni ed elettroni con un flusso di carica proporzionale alla velocità delle particelle:

$$J_e = \frac{en_e\bar{c}_e}{4} = 3.8 \cdot 10^1 \frac{mA}{cm^2} \quad \text{Equazione 2.5}$$

$$J_i = \frac{en_i\bar{c}_i}{4} = 2.1 \cdot 10^1 \frac{\mu A}{cm^2} \quad \text{Equazione 2.6}$$

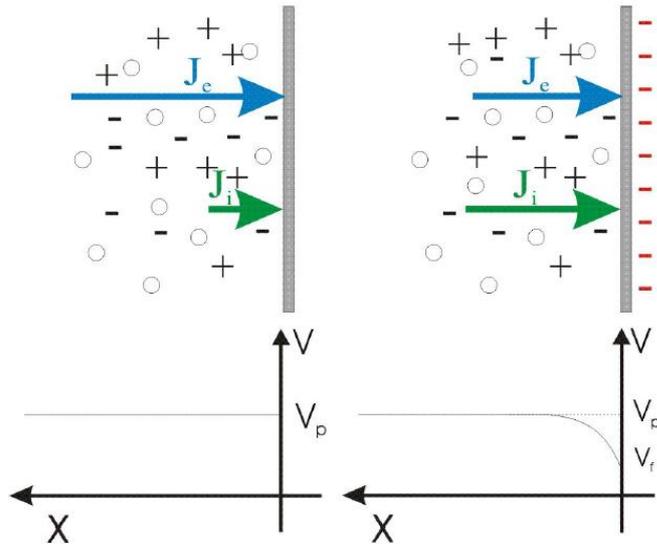
dove:

$$n_e \approx 10^{16} \text{ particell } e/m^3 = \text{densità elettronica}$$

$$n_i \approx 10^{16} \text{ particell } e/m^3 = \text{densità ionica}$$

Essendo il flusso di elettroni molto maggiore rispetto a quella di ioni o atomi ( $J_e \gg J_i$ ), il materiale inizia a caricarsi negativamente e ad assumere un potenziale negativo rispetto al plasma. Di conseguenza il moto delle particelle risulta essere perturbato dalla presenza del campo elettrico, cosicché le cariche negative iniziano ad essere respinte dal materiale, mentre quelle positive attratte, ottenendo, quindi, una netta diminuzione di corrente elettronica ed un aumento di quella ionica. In breve tempo, così, si arriva al raggiungimento di uno stato di equilibrio in cui si equivalgono i flussi delle particelle di carica opposta ( $J_i = J_e$ ).

Qui di seguito vi è un'immagine che illustra l'andamento del potenziale di plasma all'interfaccia di un materiale conduttore isolato elettricamente per due tempi differenti.



**Figura 2.2** Andamento dei potenziali di plasma in due diversi istanti all'interfaccia con un oggetto conduttore elettricamente isolato

Si può notare (a) che nell'istante in cui viene creato il plasma  $J_e > J_i$  esso risulta equipotenziale in tutto l'intorno. Dopo un certo tempo in cui il sistema si porta in equilibrio (b), le due correnti si eguagliano e il materiale si carica negativamente perturbando il potenziale di plasma in vicinanza alla superficie; come conseguenza di ciò il potenziale sarà "in discesa" per gli ioni ed "in salita" per gli elettroni.

Si avrà, dunque, un potenziale di plasma  $V_p$  ed uno flottante dato dalla superficie di un qualsiasi oggetto elettricamente isolato  $V_f$ . Fra questi vige la relazione:

$$V_p - V_f > 0 \quad \text{Equazione 2.7}$$

dove  $V_f$  è dato dall'equilibrarsi delle correnti alla superficie, quindi le particelle sono accelerate proprio da codesta differenza di potenziale; il plasma dunque, è positivo rispetto a qualsiasi oggetto immerso in esso. Gli elettroni presentano carica negativa, perciò questi vengono respinti dalla differenza di potenziale formatasi generando, così, uno strato caricato positivamente in prossimità della superficie, detto sheath.

## 2.5 La formazione dello sheath

Lo sheath possiede una certa densità di carica spaziale  $\rho$ . L'equazione di Poisson mette in relazione la variazione di potenziale  $V$  con la distanza  $x$  attraverso una carica spaziale netta:

$$\frac{d^2V}{dx^2} = - \frac{\rho}{\epsilon_0} = \frac{dE}{dx} \quad \text{Equazione 2.8}$$

Questa equazione garantisce la presenza di un campo elettrico ai confini del plasma. Nello sheath formatosi, la densità elettronica è bassa per via del minor grado di ionizzazione, di conseguenza si avrà un minor apporto di radiazione elettromagnetica, data la minor emissione per rilassamento. Lo spessore di questo strato può variare in funzione di alcuni parametri, come pressione, differenza di potenziale, composizione del gas, ma generalmente può essere approssimata a due volte la lunghezza di Debye, definita come:

$$\lambda_D = \left( \frac{K_B T_e \epsilon_0}{n_e e^2} \right)^{1/2} \quad \text{Equazione 2.9}$$

dove  $\lambda_D$  è un valore della distanza sopra la quale non si notano variazioni in termini di neutralità di carica, a causa di una perturbazione del potenziale trascurabile rispetto al potenziale di plasma.

La differenza di potenziale tra plasma e materiale è data da:

$$V_p - V_f = \frac{K_B T_e}{2e} \ln \left( \frac{m_i}{2.3 m_e} \right) \quad \text{Equazione 2.10}$$

ed assume valori attorno ai 15 V per plasmi debolmente ionizzati. La carica, accumulata sulla superficie del materiale, attrae ioni positivi e respinge elettroni aumentando l'energia delle particelle incidenti.

# IL VUOTO

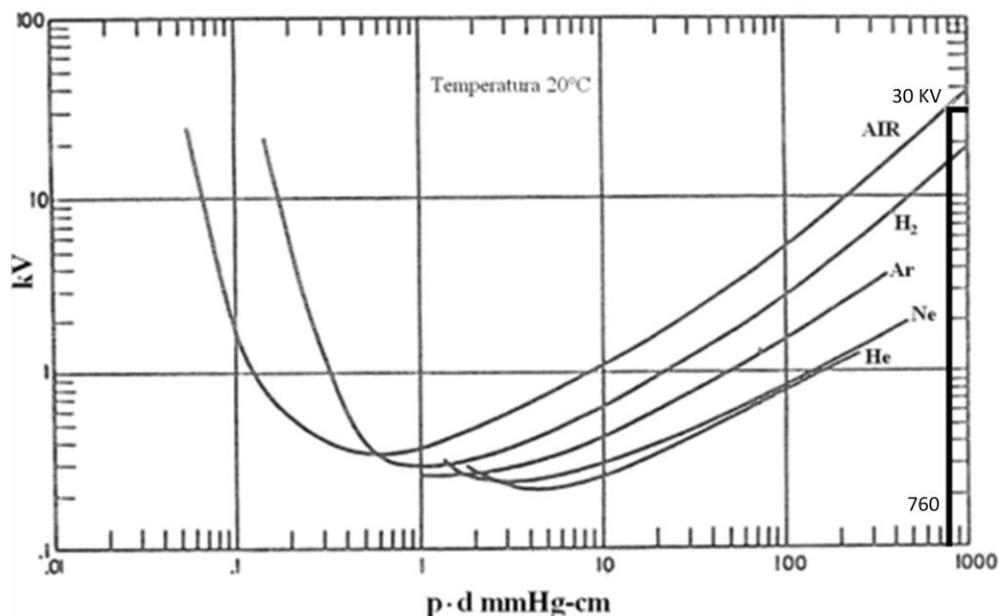
## 2.6 La scarica continua in vuoto

Vi sono varie modalità per ottenere un plasma in laboratorio, generalmente dettato dalle proprietà che si vogliono raggiungere (come pressione, temperatura, densità, grado di ionizzazione, dimensioni, durata). Le tecniche più utilizzate per la produzione di un plasma sono: la scarica continua in vuoto, la scarica a radiofrequenza e la scarica a microonde. In questo lavoro è stata utilizzata la prima, che verrà discussa in dettaglio. Questo metodo consiste nella realizzazione di una scarica continua, ottenuta applicando una differenza di potenziale continua tra due elettrodi in una camera appositamente costruita, contenente almeno un gas a bassa pressione.

### 2.6.1 Le curve di Paschen

Vi sono delle curve sperimentali di fondamentale importanza, necessarie per capire il comportamento di una scarica elettrica in condizioni variabili di pressione, di distanza tra anodo-catodo e del tipo di gas presente; queste sono normalmente prese come riferimento per la progettazione di un qualsiasi dispositivo, basato su questo fenomeno fisico.

La differenza di potenziale minima, necessaria per accendere una scarica in vuoto, prende il nome di potenziale di scarica o tensione di soglia. L'andamento di questo potenziale di scarica viene descritto da curve sperimentali, dette Curve di Paschen:



**Figura 2.3** Curve di Paschen per alcuni gas a temperatura pari a  $20^{\circ}\text{C}$

in ascissa viene riportato il prodotto  $p \cdot d$  (dove  $p$  è la pressione in  $\text{mmHg}$  e  $d$  la distanza anodo-catodo espressa in  $\text{cm}$ ) mentre in ordinata la tensione in  $\text{KV}$ . Si può notare come vi sia una tensione di soglia minima per un certo valore del prodotto  $p \cdot d$ , mentre a sinistra e destra di questo minimo, un andamento decrescente e crescente.

Se, ad esempio, si considera l'innesco di una scarica in aria avvenuta a pressione atmosferica in un campo elettrico uniforme e per una distanza anodo-catodo pari ad  $1\text{ cm}$ , si nota che questa avviene ad una tensione del valore di  $30\text{ KV}$ . Questo potenziale di scarica, però, è altresì correlato al prodotto  $p \cdot d$ , perciò la scarica può essere prodotta alla stessa tensione anche per una distanza doppia, pari a  $2\text{ cm}$  ma con pressione dimezzata.

Per comprendere ciò risulta necessario descrivere il processo che produce l'innesco della scarica. Questa viene prodotta mediante un processo di ionizzazione a valanga, innescato da un elettrone libero, creato nel gas da un evento casuale come ad esempio l'assorbimento di radiazione cosmica. Codesto elettrone viene accelerato dal campo elettrico generato dalla differenza di potenziale nel gap interelettrodico, fino a raggiungere una certa energia, la quale deve essere sufficientemente alta per ionizzare, attraverso una collisione, un atomo del gas; in questo modo si generano un nuovo elettrone ed uno ione, che,

accelerati dal campo elettrico, possono essere in grado di generare a loro volta nuove ionizzazioni, fino a creare un processo di ionizzazione a valanga. Ma giacché l'energia cinetica è funzione della velocità, il possibile guadagno di energia aumenta all'aumentare del libero cammino medio degli elettroni ed al diminuire della pressione. Tuttavia, se il gas è troppo rarefatto, la probabilità di urti tra elettroni ed atomi diminuisce a tal punto che la scarica non si innesta.

Osserviamo ora la parte destra della figura: si può vedere che la tensione di soglia aumenta all'aumentare del prodotto  $p \cdot d$ . Nel dettaglio, se ci si pone ad una distanza anodo-catodo inferiore ma a pressione costante, vi è di perciò un aumento del campo elettrico, che fornirà più energia agli elettroni liberi durante le accelerazioni tra una collisione e la successiva. Diversamente, se la distanza tra gli elettrodi viene tenuta costante e si va a diminuire la pressione, lo spazio tra un atomo ed il primo vicino mediamente cresce e gli elettroni liberi possono essere accelerati per una distanza maggiore; questo comporta un guadagno maggiore di energia, quindi un aumento della probabilità di ionizzazione. Una diminuzione della distanza anodo-catodo o della pressione ha come conseguenza la diminuzione del potenziale di scarica.

Ciononostante vi è un limite fisico nel momento in cui la separazione tra gli elettrodi diventa molto piccola, dal momento che il numero totale di atomi nello spazio interelettrodo diminuirà a tal punto, che alcuni elettroni liberi destinati ad iniziare il processo di ionizzazione a valanga, semplicemente attraverseranno il gap senza effettuare alcuna collisione in modo tale che la probabilità di ionizzazione sarà infinitesimale. Similmente, se inizialmente una diminuzione di pressione abbassa la tensione d'innescamento della scarica, poiché aumenta il cammino libero medio elettronico, a pressioni ancora inferiori, gli atomi da ionizzare saranno talmente pochi che gli elettroni liberi raggiungeranno l'anodo senza che avvenga alcun urto ionizzante.

Questa condizione può essere compensata, anche se solamente in parte, tramite un aumento di tensione, grazie al fatto che gli ioni positivi, impattando sul catodo, riusciranno a fornire elettroni secondari in grado di sostenere la scarica. La produzione di questi elettroni conterrà l'aumento di tensione per un certo intervallo di valori  $p \cdot d$  vicino al minimo della curva, mentre, per valori minori,

le collisioni ioni-catodo non riescono a produrre un numero sufficiente di elettroni e di conseguenza la tensione di soglia aumenterà formando la parte sinistra delle curve di Paschen.

### 2.6.2 Le caratteristiche della curva V-I in vuoto

Le curve appena discusse consentono di analizzare il comportamento di una scarica elettrica, al variare di pressione e distanza tra anodo e catodo. Tuttavia, di norma, le scariche elettriche in vuoto sono controllate a pressione e distanza anodo-catodo fissati, mentre vengono variate la tensione e/o la corrente erogate da un alimentatore.

In Figura 2.4 viene riportato il grafico Potenziale-Corrente di una scarica elettrica a bassa pressione ed a  $p \cdot d$  costante. Questo risulta essere suddiviso in 3 differenti settori, denominati regimi di scarica, più precisamente da sinistra a destra: *Scarica di Townsend*, *scarica a bagliore* e *Scarica ad Arco*.

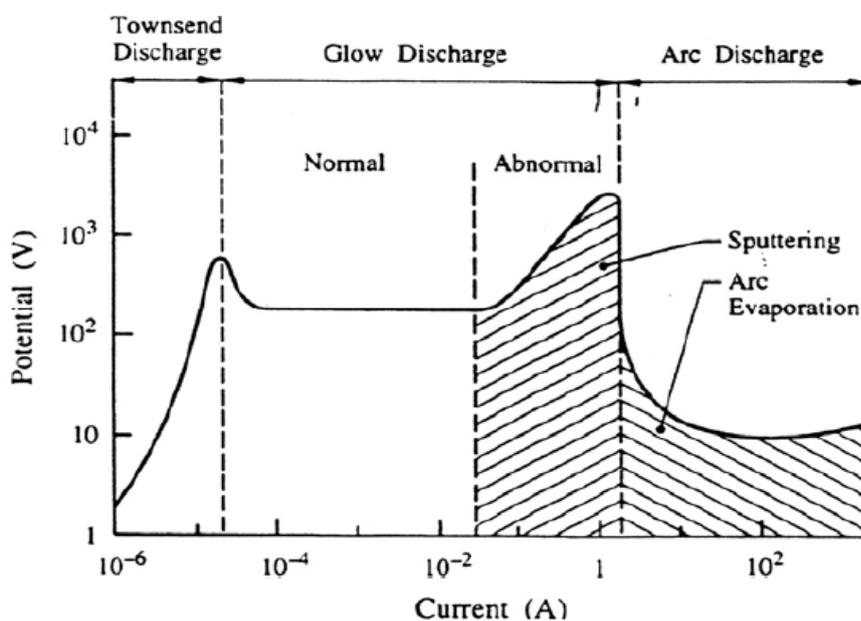


Figura 2.4 Curva Tensione-Corrente in una scarica in vuoto.

#### 2.6.2.1 La scarica di Townsend

Solitamente, se si applica un potenziale *DC* tra due elettrodi posti ad una distanza  $d$  in un gas a bassa pressione, la corrente che vi passa è trascurabile fino a che non si supera la tensione di soglia; tuttavia, se il catodo emette elettroni, la

corrente tra gli elettrodi assume un valore finito. Se il potenziale applicato supera un certo valore sufficiente a ionizzare il gas, si ha che la corrente tenderà ad aumentare con la distanza applicata tra i due elettrodi. Questo fatto viene spiegato considerando il moto degli elettroni che, muovendosi dal catodo verso l'anodo, effettueranno un certo numero fisso di collisioni ionizzanti per unità di lunghezza e così facendo il numero totale di ioni prodotti aumenterà con la distanza percorsa dagli elettroni stessi. Gli ioni, prodotti da questi urti, in seguito verranno accelerati verso il catodo dal campo elettrico e, se il potenziale è abbastanza elevato, potranno produrre elettroni secondari collidendo con la superficie dell'elettrodo positivo.

I due processi suddetti, di ionizzazione ed emissione di elettroni secondari, controllano la corrente totale che fluisce nel sistema tramite l'equazione:

$$I = \frac{I_0^{\alpha d}}{1 - \gamma^{\alpha d - 1}} \quad \text{Equazione 2.11}$$

dove:

$I_0$  è la corrente elettronica primaria prodotta dalla sorgente esterna,

$d$  è la distanza tra gli elettrodi,

$\alpha$  è il numero di ioni per unità di lunghezza prodotti dagli elettroni,

$\gamma$  è il coefficiente di emissione di elettroni secondari.

Questa formula prende il nome di equazione di Townsend e descrive l'andamento della corrente attraverso un gas per tensioni inferiori al potenziale di scarica; quando, invece, la tensione aumenta, sia  $\alpha$  che  $\gamma$  crescono rapidamente riducendo fortemente il denominatore, quindi la corrente totale tenderà ad infinito; a questo punto l'equazione non ha più validità e si raggiunge così il potenziale di scarica.

### **2.6.2.2 La scarica a bagliore**

Successivamente all'avvenimento della scarica, il numero di elettroni secondari, prodotti al catodo, risulta essere sufficiente a generare un numero di

ioni tale da bilanciare quelli persi e la scarica si autosostiene; il valore di questo potenziale viene descritto dalle curve di Paschen viste precedentemente.

La distribuzione delle cariche e del potenziale in questo tipo di scarica visivamente si riflette in un alternarsi di regioni illuminate e scure lungo la sezione trasversale della scarica stessa.



**Figura 2.5** Schema strutturale di una scarica a bagliore

Analizzando nel dettaglio la figura 2.5, si può notare che all'interno della zona denominata spazio scuro del catodo (*cathode dark space*), gli elettroni non dispongono di un'energia sufficiente per poter causare ionizzazioni e pertanto non sussiste emissione di radiazione elettromagnetica. L'ampiezza della zona è all'incirca la distanza media percorsa da un elettrone prima di effettuare una collisione ionizzante ed assume un valore approssimativamente pari a 5 – 10 volte il libero cammino medio. Il *chatode dark space*, inoltre, è caratterizzato da una distribuzione di carica spaziale, dovuta all'accumulo di ioni positivi. Nel momento in cui viene raggiunto il limite di questa zona, gli elettroni cominciano a produrre urti ionizzanti, generando così una regione globalmente neutra, dove numero di ioni e di elettroni viene bilanciato, ovvero generano un plasma; questa zona, definita come bagliore negativo (*negative glow*), risulta essere illuminata in quanto l'energia viene rilasciata sottoforma di radiazione elettromagnetica durante le collisioni. Dopo aver perso energia negli urti, gli elettroni percorrono la regione successiva senza produrre ionizzazione o eccitazione degli atomi, non emettendo, così, radiazione nel visibile (*spazio scuro di Faraday*); inoltre, in questa zona, non vengono prodotti ioni positivi e di conseguenza si avrà una carica spaziale negativa. Gli elettroni, invece, che oltrepassano per diffusione lo *spazio scuro di Faraday*, verranno accelerati verso l'anodo ed in questo modo avranno un'energia

tale da poter effettuare altre collisioni ionizzanti, originando una regione luminosa, detta colonna positiva (*positive column*), caratterizzata da un plasma omogeneo e ben definito.

In figura 2.6 vengono riportate le caratteristiche fisiche delle varie regioni della scarica.

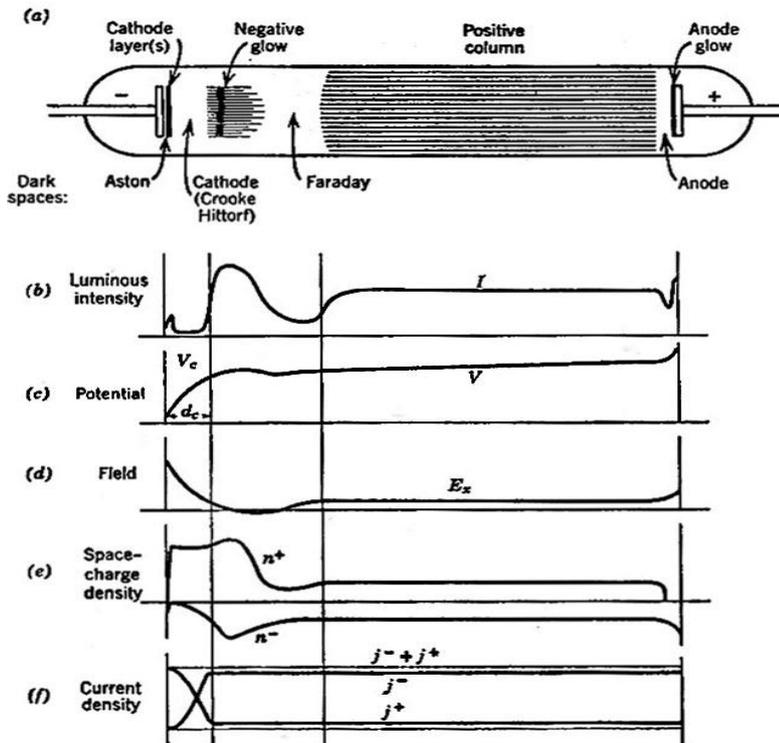


Figura 2.6

a): Schema della struttura di una scarica a bagliore;

b), c) e d): intensità luminosa, potenziale e campo elettrico della scarica rispetto alla posizione;  
 e), f) densità di carica spaziale e densità di corrente rispetto alla posizione per le due specie di portatori di carica, ioni ed elettroni.

Nei processi di sputtering generalmente viene utilizzato il regime di scarica anormale (*abnormal glow discharge*). Oltre a ciò, nella maggior parte delle configurazioni utilizzate, vi è una separazione molto piccola tra gli elettrodi per cui l'anodo si trova posizionato all'interno della *negative glow*, perciò si avrà che la colonna positiva e lo spazio oscuro di Faraday non esisteranno.

### ***2.6.2.3 La scarica ad arco***

Il terzo regime di scarica, denominata scarica ad arco, è caratterizzata dall'aver correnti di ordini superiori all'Ampere e tensioni di decine di Volt. In questo regime di scarica si ottiene una diminuzione esponenziale della differenza di potenziale tra anodo e catodo, dovuta all'aumento di corrente.

Una configurazione che utilizza questo regime è, ad esempio, l'arco catodico, dove una scarica elettrica, proveniente dal catodo, viene sostenuta da materiale ionizzato in un ambiente che altrimenti sarebbe in vuoto; si tratta, quindi, di un tipo di plasma che ipoteticamente potrebbe essere innescato nel vuoto assoluto.



# Capitolo 3

## *Lo Sputtering*

*Lo sputtering è una tecnica che permette di depositare ricoprimenti di molti materiali e su svariati tipi di geometrie. Questo capitolo introduce i processi fisici, che stanno alla base di questa tecnica, al fine di comprendere il modo con cui risulta possibile intervenire e per ottenere film dalle caratteristiche desiderate. Verranno poi introdotte le principali configurazioni di sputtering ed in particolare ci si soffermerà su quelle utilizzate sperimentalmente.*

# Introduzione

L'impiego di rivestimenti si è già affermato in diversi settori industriali, come, ad esempio, dove si necessita di un materiale che presenti contemporaneamente diverse proprietà per il bulk e la superficie o, più comunemente, quando l'utilizzo di un ricoprimento di un materiale pregiato e quindi molto costoso, presenti notevoli vantaggi in termini economici e prestazionali rispetto allo stesso materiale bulk.

Le tecniche di tipo *PVD* sono tra le più comuni ed utilizzate per la produzione di ricoprimenti nell'ambito della ricerca scientifica e nell'utilizzo industriale. *PVD* è l'acronimo di *Physical Vapor Deposition* (deposizione fisica da vapore); i rivestimenti vengono depositati partendo da vapori prodotti tramite mezzi fisici e non chimici (diversamente dalle tecniche di tipo *CVD*, *Chemical Vapor Deposition*, ovvero deposizione chimica da vapore). Queste tecniche comprendono l'evaporazione termica, l'*electron beam*, lo *sputtering*, l'evaporazione ad arco ed il *pulsed laser deposition*. Tra queste lo *sputtering* è una delle più importanti e verrà approfondita in quanto utilizzata in questo lavoro di tesi.

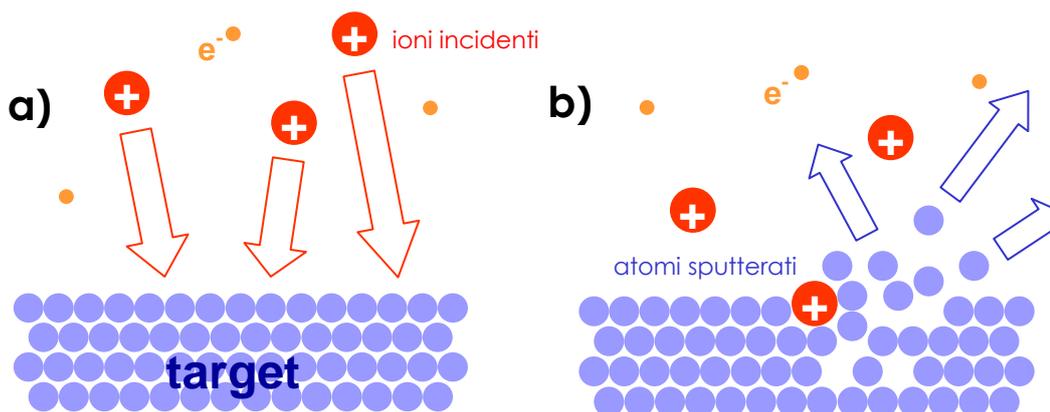
Lo *sputtering*, è un processo in cui atomi di un materiale sono emessi dalla superficie di un solido, attraverso il trasferimento di momento, causato dal bombardamento di particelle energetiche, solitamente ioni positivi di un gas inerte<sup>12</sup>, come discusso nel capitolo precedente.

I fenomeni, che avvengono sulla superficie di un materiale soggetto a bombardamento, dipendono largamente dall'energia cinetica delle particelle incidenti e se questa supera l'energia di legame degli atomi del solido, vi saranno dei processi di riarrangiamento delle posizioni reticolari e di danneggiamento della superficie. Ad energie più elevate di  $4H$  (dove  $H$  = calore di sublimazione del materiale bersaglio), si ottiene un forte aumento degli atomi espulsi dalla superficie del solido, cioè ad un processo di *sputtering*.

L'emissione di un atomo tramite processo di *sputtering* non è altro che il risultato di una catena di collisioni binarie, che vanno a trasferire momento dalla particella bombardante all'atomo emesso. Il materiale, perciò, passa alla fase

gassosa, attraverso un processo di tipo meccanico anziché termico o chimico, come avviene in altre tecniche di deposizione di ricoprimenti. Questo idealmente ha come conseguenza la possibilità di deposizione tramite sputtering di un qualsiasi tipo di materiale, con rese simili ad altri materiali aventi caratteristiche diverse<sup>14</sup>.

In figura 3.1 vi sono due illustrazioni relative al processo di sputtering:



**Figura 3.1** Meccanismo di Sputtering

a) ioni attirati dal target

b) ioni collidono con target erodendolo

Un grosso problema consta nella disponibilità di una sorgente di ioni, che sia uniforme ed abbondante al di sopra della superficie del target all'interno di un sistema da sputtering. Un'ampia gamma di geometrie è stata sviluppata nel tentativo di:

- aumentare il numero di ioni e quindi la velocità di deposizione;
- aumentare l'area utilizzabile del target da erodere;
- ridurre il riscaldamento del substrato da parte del bombardamento elettronico;
- abbassare la pressione di lavoro;
- facilitare la deposizione su substrati dalle forme particolari (come ad esempio l'interno di un tubo).

Il meccanismo alla base della formazione della scarica rimane comunque lo stesso, come visto precedentemente.

### 3.1 Le regioni nella scarica

Dal momento in cui la scarica si accende, si vengono a formare due sheath in corrispondenza dei due elettrodi e vengono così individuate tre differenti zone principali.

La regione, che si forma vicino all'anodo, è simile allo sheath discusso nel capitolo precedente, il quale viene creato attorno ad un substrato immerso nel plasma. Questo strato, spesso mediamente qualche lunghezza di Debye, provoca una leggera accelerazione degli ioni verso il substrato, opponendosi al flusso di elettroni, nonostante vi sia una differenza di potenziale di una decina di Volt, non sufficiente a bloccare gli elettroni più veloci.

La regione adiacente al catodo, invece, è caratterizzata da un campo elettrico intenso, il quale accelera elettroni verso il plasma, generando cariche positive in eccesso, responsabili del trasporto di carica in questa zona. Gli elettroni secondari, generati dalle collisioni sulla superficie del target, vengono accelerati ad alta energia. Questo sheath, però, risulta essere diverso dal precedente: qui non viene rispettata la neutralità e lo spessore di questo strato può arrivare anche a qualche centimetro. Entrambi gli strati discussi tendono a confinare gli elettroni nella scarica a bagliore interposta.

La terza zona, infine, consiste nel volume compreso tra i precedenti due sheaths: in esso avvengono la maggior parte dei meccanismi di ionizzazione. Vi è, però, plasma solo in prima approssimazione ed in particolare non si riscontra uniformità a causa dell'iniezione di elettroni veloci dal cathode sheath.

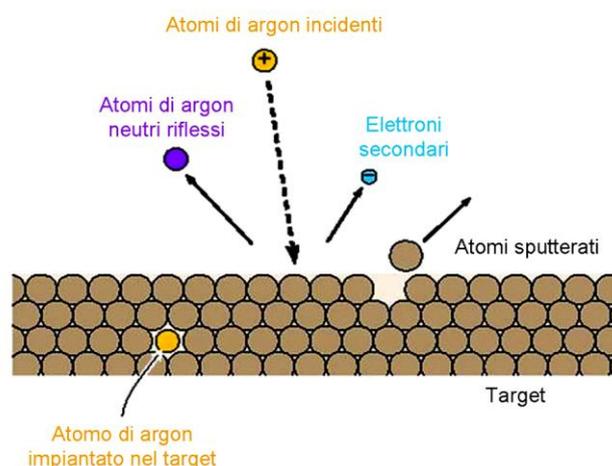
E' possibile individuare tre popolazioni di elettroni nella scarica:

***Elettroni primari:*** agiscono in direzioni casuali con distribuzione di Maxwell perché originati nelle collisioni ionizzanti;

***Elettroni secondari:*** aventi alta energia ed originati sulla superficie del catodo a causa del bombardamento ionico, prevalentemente direzionali. L'energia elevata è determinata dal campo accelerante in prossimità del catodo;

***Elettroni finali:*** elettroni in equilibrio termico con il plasma e descrivibili tramite distribuzione di Maxwell-Boltzmann con energia nell'intervallo tra 1 e 3 eV.

Questa risulta essere la popolazione più densa,  $\cong 10^3$  volte la densità di primari e secondari.



**Figura 3.2** Ioni positivi di argon accelerati verso la superficie del target possono provocare emissione di atomi sputterati o di elettroni secondari, ma anche impiantarsi o essere riflessi come neutri.

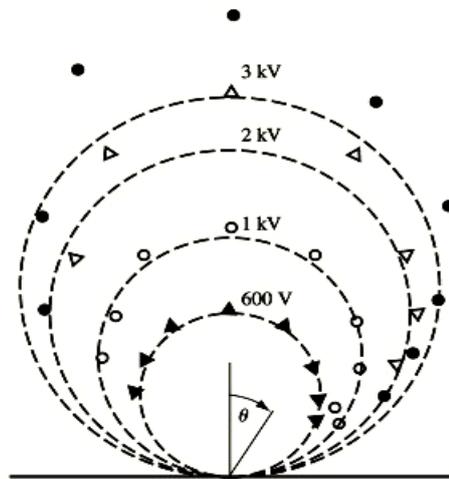
## 3.2 Il mantenimento della scarica

Vi è una condizione necessaria per poter mantenere la scarica: questa consiste nel fatto che ogni elettrone debba cedere energia sufficiente a promuovere abbastanza ionizzazioni, da riuscire ad indurre la formazione di un altro elettrone. Affinché questo si verifichi, nei sistemi a diodo (cfr. 3.7.1):

- lo spazio tra gli elettrodi deve essere maggiore del libero cammino medio degli elettroni;
- la pressione di lavoro deve rimanere nel range  $10^{-2}$  - 1 mbar;
- la differenza di potenziale deve essere sufficientemente elevata (500 – 5000 V) in modo tale da poter generare alti campi acceleranti.

Dopo che la scarica risulta accesa, il campo elettrico cede energia agli elettroni primari, i quali, tramite interazioni con le oscillazioni di plasma, ne fanno aumentare la temperatura. Di conseguenza, vi sarà riscaldamento al catodo a seguito della cessione di energia da parte degli ioni sulla sua superficie; tuttavia anche l'anodo subirà riscaldamento, a causa dell'impatto con gli elettroni secondari. Gli atomi emessi dal target avranno, quindi, una distribuzione angolare approssimativamente a coseno dell'angolo con la normale al target, come

illustrato in figura 3.3, anche se prima di poter arrivare sulla superficie del substrato subiranno una serie di urti con le particelle del plasma.



**Figura 3.3** Distribuzione angolare degli atomi emessi dal target per diverse energie degli ioni incidenti. Le linee tratteggiate sono le distribuzioni a coseno calcolate. I punti sperimentali rivelano che ad energie elevate l'emissione non segue un andamento a coseno dell'angolo di incidenza.

### 3.3 Le emissioni secondarie

Considerando nel dettaglio i meccanismi coinvolti nel processo di sputtering, si deve tenere in considerazione anche la presenza nel sistema di:

- ✓ radiazione *UV – visibile* generata dal rilassamento delle specie eccitate;
- ✓ raggi *X* emessi dal catodo o dall'anodo a causa del bombardamento relativo a ioni o elettroni veloci;
- ✓ gas desorbito, prodotto per bombardamento ionico al catodo;
- ✓ corpuscoli retrodiffusi dalle particelle nella scarica a bagliore i quali non raggiungono il substrato;
- ✓ ioni emessi dal catodo.

### 3.4 Lo sputtering Yield

La possibilità di effettuare deposizioni dipende, oltre che dalla disponibilità di ioni per bombardare il catodo, anche dalla velocità di erosione del

target analizzato e viene determinata primariamente dallo sputtering yield,  $Y$ , definito come:

$$Y = \frac{\text{Numero atomi emessi}}{\text{Particella incidente}} \quad \text{Equazione 3.1}$$

il suo valore per un dato elemento dipende da:

- energia degli ioni incidenti;
- massa degli ioni incidenti;
- angolo di incidenza sul target;
- corrente di ioni per unità di superficie;
- natura della matrice in cui l'elemento è contenuto.

Il valore di  $Y$  fluttua normalmente tra 0.5 e 20 e dipende specialmente dall'energia depositata sulla superficie:

$$Y = \Lambda F_D(E_0) \quad \text{Equazione 3.2}$$

dove  $\Lambda$  descrive le proprietà del materiale, tra cui l'energia di legame superficiale, mentre  $F_D(E_0)$  rappresenta la densità d'energia depositata sulla superficie.

Per un bersaglio amorfo monoelemento,  $\Lambda$  vale:

$$\Lambda \cong \frac{3}{4\pi^2 N U_0} \quad \text{Equazione 3.3}$$

dove  $N$  esprime la densità atomica del campione, mentre  $U_0$  costituisce la sopracitata energia di legame superficiale.

La densità d'energia, invece, può essere enunciata come:

$$F_D(E_0) = \alpha N S_n(E_0) \quad \text{Equazione 3.4}$$

laddove  $N$  è la densità atomica del bersaglio,  $S_n(E_0)$  funge da stopping power nucleare,  $\alpha$  è infine un fattore dimensionale che tiene conto dell'effetto schermante degli elettroni, dell'angolo, dell'energia del fascio incidente, del rapporto tra la massa degli ioni e degli atomi del bersaglio.

### 3.5 Il deposition rate e i contaminanti

Come descritto in precedenza, i processi di sputtering si verificano all'interno di camere, dove viene generato un livello di vuoto tale da permettere lo stabilirsi di una scarica a bagliore. All'interno del sistema, però, oltre al gas nobile che sostiene il plasma, possono esservi anche diversi gas desorbiti dalle pareti della camera, poiché tutte le superfici, compresa quella del substrato, sono sottoposte a bombardamento da parte degli atomi emessi dal catodo e di tutti questi possibili gas.

Il deposition rate è una determinazione della velocità, con cui gli atomi arrivano al substrato e per un sistema di deposizione a diodo *DC* assume tipicamente un valore prossimo a  $10^{15} \text{ atomi/cm}^2 \cdot \text{sec}$ . Questo movimento corrisponde al flusso di atomi, generato da un gas con una pressione parziale in camera di soli  $10^{-5} \text{ mbar}$ . Qualunque contaminante in camera con una pressione maggiore o uguale a  $10^{-5} \text{ mbar}$  genera un bombardamento del substrato con frequenza pari a quella con cui arrivano gli atomi del target da depositare. Tuttavia, non bisogna trascurare il fatto che, mentre l'energia degli atomi sputterati è di  $10 - 40 \text{ eV}$ , l'energia, invece, degli atomi contaminanti incidenti, corrisponde all'incirca ad una frazione di *eV*, cosicché questi ultimi riusciranno difficilmente a stabilire legami chimici, benché possano essere facilmente fisisorbiti.

Questi fenomeni sono stati essenziali per capire che, se si vuole ottenere un ricoprimento avente purezza elevata e con composizione perfettamente corrispondente a quella del catodo di partenza, risulta necessario l'utilizzo di sistemi da vuoto capaci di raggiungere vuoti fino all'ordine di  $10^{-10} \text{ mbar}$ .

### 3.6 Il degassamento delle superfici

Qui verrà brevemente discusso il fenomeno di degassamento delle superfici, in quanto questo risulta importante per l'ottenimento di un grado di vuoto ottimale, per una deposizione di ricoprimenti privi di contaminanti.

Ogni superficie, posta a contatto con il vuoto, esibisce un'emissione gassosa originata sostanzialmente da quattro diversi fattori<sup>15</sup>:

- permeazione, ovvero il passaggio di gas attraverso la parete di separazione tra un ambiente a pressione maggiore ed uno a pressione minore;
- diffusione dalla massa interna del solido, la quale può essere di tipo interstiziale o tramite vacanze;
- desorbimento di molecole adsorbite precedentemente;
- tensione di vapore del materiale costituente la superficie stessa.

L'esito, prodotto dai suddetti fenomeni, viene denominato degassamento e costituisce, congiuntamente ad eventuali fughe, il limite principale per la pressione, conseguibile in un sistema da Ultra Alto Vuoto (*UHV*).

La velocità specifica di degassamento di un sistema da vuoto viene enunciata in termini di quantità di gas emesso per unità di tempo e superficie, cioè in  $(Pa \cdot m^3)/(s \cdot m^2)$  o in  $(mbar \cdot l)/(s \cdot cm^2)$  e varia a seconda del materiale preso in considerazione.

Le peculiarità del fenomeno sopraddetto possono essere riassunte nei punti seguenti:

- ❖ il degassamento è legato alle caratteristiche del materiale, dal trattamento che questo ha subito precedentemente e dall'atmosfera con cui è stato a contatto prima di essere ubicato in vuoto;
- ❖ risulta essere proporzionale all'area della superficie degassante;
- ❖ cresce fortemente con la temperatura e diminuisce con il tempo;
- ❖ varia anche a seconda della geometria delle superfici degassanti e dal loro stato di pulizia.

Se si suppone la presenza di gas adsorbiti sulle superfici di un sistema da vuoto, il bombardamento da parte di particelle cariche ne provocherà il desorbimento; eventualmente, però, questo fenomeno può essere indotto intenzionalmente per effettuare un trattamento di prepulizia (*sputter cleaning*) delle superfici, sulle quali si andrà successivamente a depositare un ricoprimento o altresì per ridurre e/o eliminare la contaminazione di un target, prima di utilizzarlo, come fonte di atomi da depositare. Tuttavia, lo stesso fenomeno appena descritto, può anche costituire una sorgente di impurezze durante la

deposizione, nel momento in cui le superfici interne della camera da vuoto possono venire in contatto con il plasma. Va notato che, durante lo sputtering, il bombardamento ionico induce anche un riscaldamento del sistema, esortando un degassamento delle pareti interne della camera.

Per ovviare questo problema, è prassi comune aumentare appositamente la velocità di degassamento della camera da vuoto, prima di effettuare la deposizione del materiale d'interesse, tramite un opportuno trattamento termico, indicato in letteratura con il termine *baking*; questa operazione promuove l'emissione di gas, il quale viene fatto evacuare tramite il sistema di pompaggio. Sono stati effettuati negli anni vari studi del fenomeno, in particolare mediante analisi in spettrometria di massa per monitorare la composizione del gas residuo in camera successivamente al *baking*, con risultati positivi in quanto a meno di altri fenomeni non considerati, si ottiene una netta riduzione dei contaminanti ed in particolare viene abbassato considerevolmente il flusso parziale di vapore acqueo. I parametri, che regolano il processo di *baking*, sono il tempo e la temperatura. Il tasso di degasaggio dipende dal quadrato della temperatura e dalla radice quadra del tempo totale del processo<sup>15</sup>.

In Tabella 3.1 sono indicati, come esempio, alcuni valori relativi a flussi parziali di gas generalmente presenti in una camera da vuoto in seguito ad alcuni trattamenti termici. Si vede chiaramente come vi sia una netta riduzione del flusso di vapore acqueo, dopo riscaldamento, ad elevata temperatura per un certo tempo.

Trattamento	Flusso Totale $\left[\frac{\text{mbar} \cdot \text{l}}{(\text{cm}^2 \cdot \text{s})}\right]$	$H_2$ $\left[\frac{\text{mbar} \cdot \text{l}}{(\text{cm}^2 \cdot \text{s})}\right]$	$H_2O$ $\left[\frac{\text{mbar} \cdot \text{l}}{(\text{cm}^2 \cdot \text{s})}\right]$	$CO$ $\left[\frac{\text{mbar} \cdot \text{l}}{(\text{cm}^2 \cdot \text{s})}\right]$	$CO_2$ $\left[\frac{\text{mbar} \cdot \text{l}}{(\text{cm}^2 \cdot \text{s})}\right]$
Pompaggio 75h	$1.6 \cdot 10^{-10}$	$89 \cdot 10^{-12}$	$57 \cdot 10^{-12}$	$8.7 \cdot 10^{-12}$	$1.3 \cdot 10^{-12}$
Baking 150°C- 50h	$4.0 \cdot 10^{-11}$	$38 \cdot 10^{-12}$	$2.0 \cdot 10^{-12}$	$0.6 \cdot 10^{-12}$	$0.04 \cdot 10^{-12}$
Baking 300°C- 40h	$8.5 \cdot 10^{-12}$	$8.2 \cdot 10^{-12}$	$0.07 \cdot 10^{-12}$	$0.2 \cdot 10^{-12}$	$0.01 \cdot 10^{-12}$

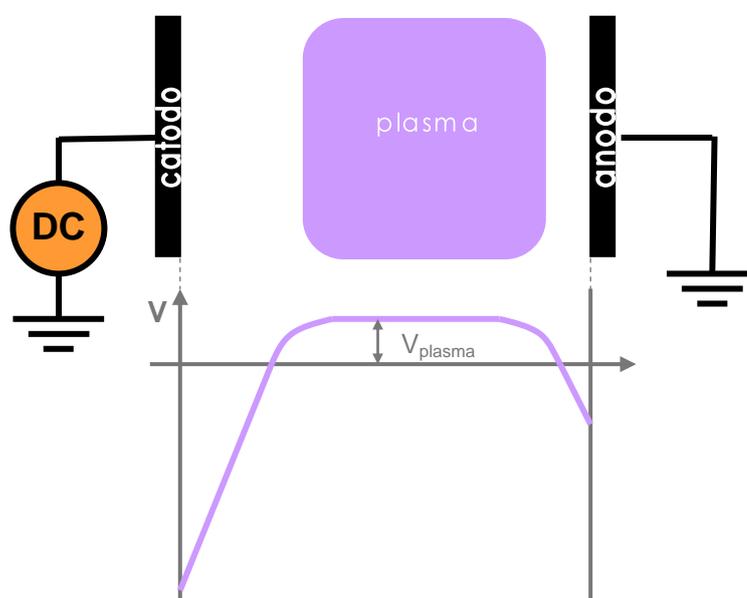
**Tabella 3.1** *Degassamento della camere da vuoto dopo alcuni tipi di trattamento termico*<sup>16</sup>

## 3.7 Le configurazioni di sputtering

### 3.7.1 Lo sputtering a diodo

Il più semplice tra i vari tipi di sistemi da sputtering è il cosiddetto "sputtering a diodo in corrente continua (DC)". La configurazione consiste nell'utilizzo di due elettrodi affacciati, ai quali viene applicata una differenza di potenziale per poter creare una scarica. Il catodo, ovvero l'elettrodo a cui viene imposto un potenziale più basso, è spesso denominato target, bersaglio del bombardamento ionico.

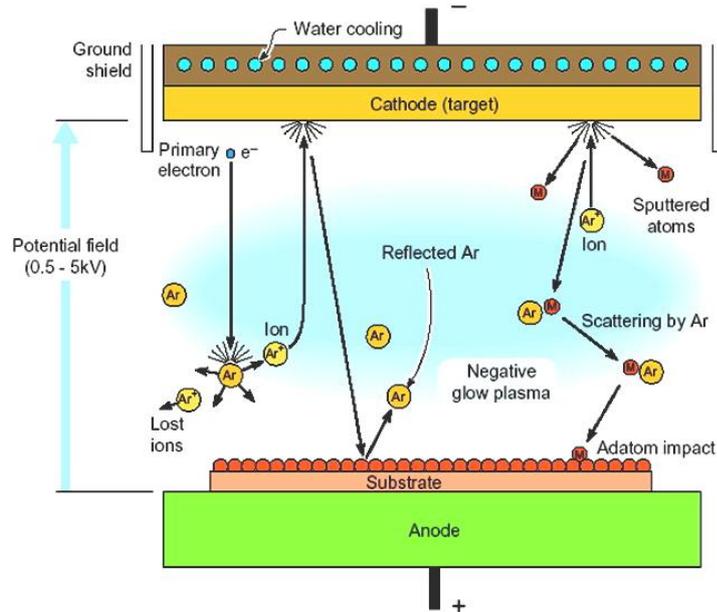
Generalmente è costituito dal materiale che verrà depositato e normalmente è raffreddato, mentre il substrato, su cui verrà depositato il ricoprimento, costituisce l'altro elettrodo. In un sistema a diodo, quindi, il campo elettrico è sempre diretto dal substrato al target e per sostenere la scarica viene utilizzato un gas nobile, come visto precedentemente.



**Figura 3.4** Potenziale di plasma in funzione della posizione rispetto agli elettrodi

Quando viene applicato un potenziale, gli elettroni primari vengono accelerati verso l'anodo e così facendo promuovono la ionizzazione degli atomi del gas nobile. Dopo che la scarica a bagliore viene innescata, gli ioni prodotti vengono accelerati verso il catodo, visto che questo presenta un potenziale

negativo e sono in grado così di promuovere l'emissione dalla superficie, sia di atomi sputterati che di elettroni secondari. Gli elettroni secondari verranno conseguentemente accelerati verso il plasma e contribuiranno alla ionizzazione di specie neutre. In Figura 3.5 vi è uno schema esaustivo dei processi appena descritti.



**Figura 3.5** Moto delle particelle in una scarica a bagliore tra due elettrodi

### 3.7.2 DC Bias sputtering

Un metodo utilizzabile per influenzare le proprietà del rivestimento che viene cresciuto, consiste nel variare il flusso e l'energia delle particelle che incidono sul substrato. Tuttavia, risulta difficoltoso variare il comportamento delle particelle neutre, mentre è possibile controllare quelle cariche, tramite utilizzo di campo elettrico locale: questo è il principio di funzionamento del bias sputtering.

Tale tecnologia consiste nell'aumento di differenza di potenziale tra plasma e substrato. Vi sono due procedimenti per attuarla:

1. isolare il substrato dalla camera e applicare a questo un potenziale negativo;
2. tenere il substrato a massa ed inserire nel plasma una griglia a cui viene applicato un potenziale positivo.

In comune, per le due configurazioni, vi è che l'anodo non risulta più essere il substrato ed è possibile determinare l'entità del potenziale, che accelera gli ioni del plasma verso la superficie del ricoprimento in crescita. Questa metodica è interessante, in quanto l'applicazione di un potenziale di bias permette la variazione delle proprietà morfologiche del rivestimento in crescita, ma altresì risulta possibile ottenere anche miglioramenti apprezzabili per quanto riguarda la purezza, a causa del desorbimento di gas contaminanti fisisorbiti<sup>17</sup>.

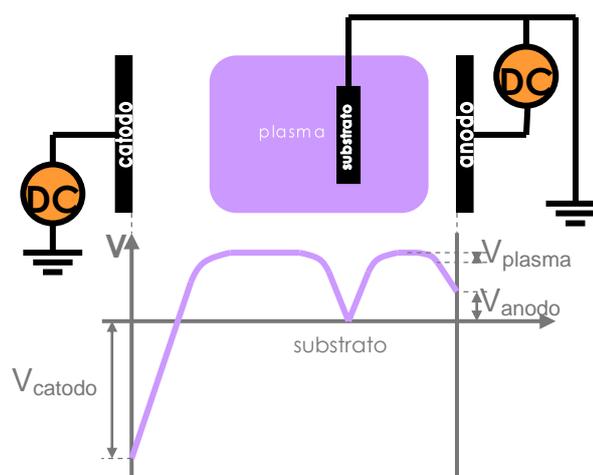
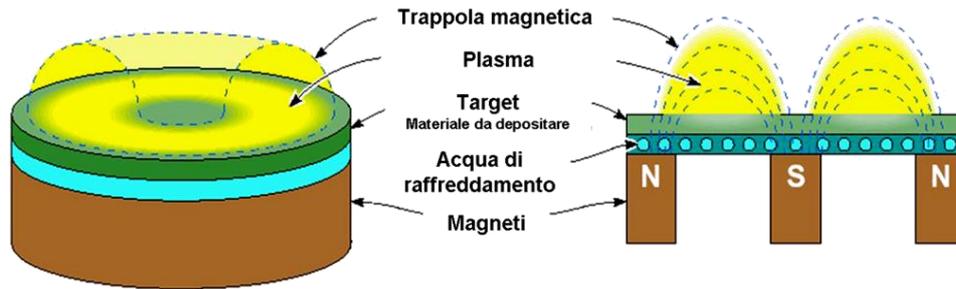


Figura 3.6 Distribuzione del potenziale in un sistema di tipo sputtering bias DC

### 3.7.3 Magnetron Sputtering

La tecnica, descritta in precedenza, di sputtering a diodo, in realtà evidenzia grosse lacune in termini di efficienza, perché gli elettroni compiono un numero limitato di collisioni ionizzanti, prima di andare persi, oltre al fatto che il plasma non è confinato. Una metodica molto utilizzabile, che presenta notevoli ed importanti migliorie rispetto al diodo, consiste nel prolungare, tramite campo magnetico, il percorso effettuato dagli elettroni, prima che questi collidano con anodo o pareti e prende il nome di Magnetron Sputtering.

Un apparato, di questo tipo, consiste fondamentalmente in un sistema a diodo, dove, però, vi è l'aggiunta di un campo magnetico esterno, di forma adatta, il quale opera nei dintorni del catodo in modo tale da confinarvi il plasma, così da poter aumentare l'efficienza di ionizzazione degli elettroni, come si può osservare in figura 3.7.



**Figura 3.7** *Disposizione di target e magneti in un sistema magnetron sputtering di tipo planare*

Nel caso in cui il campo magnetico applicato risulti essere parallelo alla superficie del target, gli elettroni secondari, accelerati verso il substrato, subiranno una deflessione ad opera della forza di Lorentz e saranno costretti a spiraleggiare attorno alle linee di campo. In questo modo, come suddetto, si ottiene un aumento in termini di efficienza di ionizzazione e quindi è possibile lavorare in condizioni di pressione proibitive per lo sputtering a diodo: tipicamente per il diodo, si utilizzano pressioni che nel range tra  $10^{-2}$  e  $100 \text{ mbar}$ , mentre per le tecniche magnetron sputtering è possibile lavorare a pressioni anche minori di  $5 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$ . Gli atomi, così sputterati, hanno un cammino libero medio più elevato e possono muoversi in direzione del substrato, senza subire un numero elevato di collisioni durante il percorso. Inoltre, questi raggiungono le superfici con maggiore energia, non avendola persa nel tragitto e possiedono, quindi, un maggior potere penetrante, tuttavia, allo stesso tempo, il target subirà un forte riscaldamento e per questo viene solitamente raffreddato.

Vi sono, inoltre, alcuni requisiti da rispettare per avere una corretta configurazione di tipo Magnetron, dette condizioni di Penning<sup>19</sup>:

- le linee di campo magnetico devono intersecare le superfici del catodo, individuando una regione spaziale dalla forma toroidale;
- l'applicazione di un potenziale negativo deve avviare e sostenere una scarica a bagliore all'interno del volume toroidale, così sulla superficie del target si formeranno degli strati di cariche positive, dove avverrà il salto di potenziale anodo-catodo;
- il campo magnetico deve essere abbastanza intenso da trattenere gli elettroni emessi dal catodo in seguito al bombardamento degli ioni

provenienti dal plasma, sin tanto che questi non abbiano perso la maggior parte della loro energia in collisioni ionizzanti con gli atomi del gas presente in camera;

- il catodo deve avere una geometria tale da poter attirare ioni, i quali vengono generati nella trappola magnetica dalle collisioni elettroni/atomii del gas. Questi ioni accelerati causeranno poi un aumento dell'erosione della superficie catodica<sup>20</sup>.

Questa tecnica in *DC* permette la deposizione di un qualsiasi materiale conduttivo e potenzialmente può venire utilizzata per ricoprire qualsiasi tipo di substrato solido. L'anodo è costituito da tutta la camera, la quale viene posta a massa e quindi a potenziale nullo; di conseguenza il substrato può anche essere di tipo isolante: gli atomi sputterati possono raggiungere qualsiasi superficie si trovi di fronte al target, senza necessariamente caricarla elettricamente. Tuttavia, questo dipende dalla distanza a cui si trova il substrato, perché il plasma è si concentrato dalla linee di campo, ma bisogna considerare anche che alcuni degli atomi sputterati possono venire ionizzati nel cammino percorso. Un'altra considerazione rilevante va fatta nel caso in cui si voglia depositare un materiale isolante: questo è possibile applicando una corrente in radiofrequenza (*RF*) al target, perché così facendo, viene impedito al catodo di caricarsi in superficie.

Infine, tramite magnetron sputtering, è anche possibile introdurre nel gas di processo un altro gas, reattivo, come ad esempio l'ossigeno o l'azoto; in questo modo si riescono a depositare materiali isolanti, come gli ossidi, controllando la stechiometria tramite la variazione delle pressioni parziali dei gas di processo. Questo processo, denominato sputtering reattivo, prevede la reazione degli atomi sputterati dal target con gli atomi del gas, di cui è composto il plasma.

Nel caso in cui questo gas sia l'argon, la reazione non avviene, poiché il gas è inerte, ma se, invece, vi è ossigeno, la reazione con i metalli porta alla formazione e quindi deposizione di un film di ossido. Inoltre, come svolto in questo lavoro, se in camera vi si inserisce azoto, si possono depositare nitruri, come ad esempio il nitruro di niobio (*NbN*).

### 3.7.3.1 Il moto delle cariche

Se vi è un campo magnetico uniforme, l'elettrone inizia ad orbitare attorno alle linee di campo magnetico, tramite frequenza di ciclotrone:

$$\omega_c = \frac{eB}{m_e} \quad \text{Equazione 3.5}$$

se questo possiede anche una componente del moto lungo la direzione delle linee di campo, il suo percorso diverrà ad elica attorno alle linee stesse. In tal caso, l'elettrone risulterà intrappolato su una linea di campo magnetico applicato e per spostarsi da una linea all'altra, dovrà inevitabilmente subire una collisione.

In presenza di campo elettrico, l'elettrone si muoverà, però, anche lungo una direzione perpendicolare alle direzioni dei due campi: l'equazione del moto di una particella di carica  $e$ , avente massa  $m$  e velocità  $v$  in un campo elettrico  $E$  e magnetico  $M$  è:

$$\frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{e}{m} (\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \quad \text{Equazione 3.6}$$

ovvero la Forza di Lorentz:

$$\vec{F} = e(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \quad \text{Equazione 3.7}$$

gli ioni hanno massa molto maggiore, se confrontati con gli elettroni, per cui solo questi ultimi risentiranno dei campi magnetici utilizzati nei dispositivi magnetron, generalmente tra 100 e 1000 *Gauss*. La velocità di drift risulta perpendicolare sia al campo elettrico che a quello magnetico ed ha intensità massima nel caso in cui entrambi i campi siano ortogonali:

$$v \propto \frac{\vec{E} \times \vec{B}}{B^2} \quad \text{Equazione 3.8}$$

Qui di seguito un'illustrazione relativa alle particelle coinvolte nel processo di magnetron sputtering:

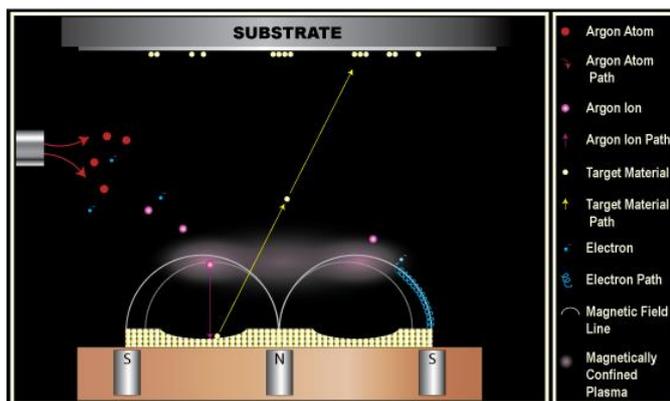


Figura 3.8 Processo di deposizione Magnetron Sputtering in configurazione planare

### 3.7.3.2 Le configurazioni Magnetron Sputtering

Ipoteticamente si possono progettare e realizzare Magnetron di qualsivoglia geometria, a patto che la velocità di deriva descriva sempre una linea chiusa; ciononostante, i più comuni ed utilizzati sono magnetron planari di forma circolare oppure magnetron di tipo cilindrico. In figura 3.9 sono illustrate le configurazioni fondamentali di tipo Magnetron:

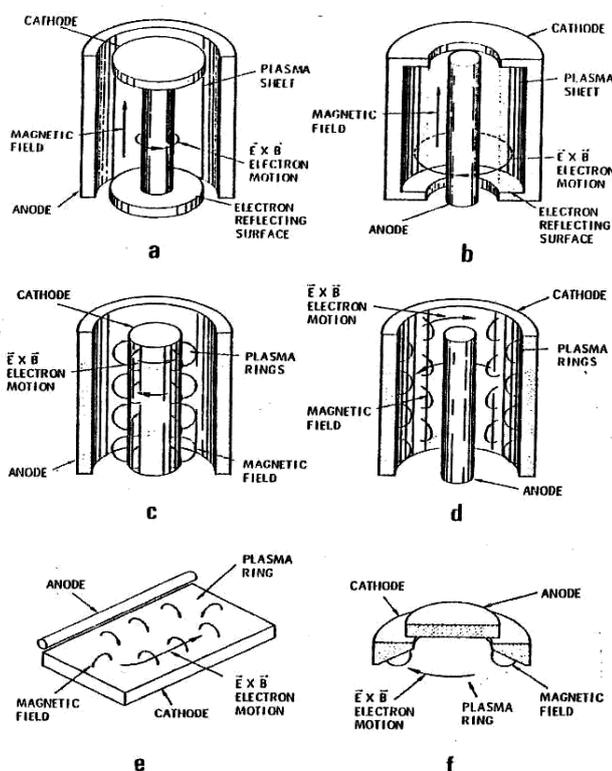


Figura 3.9 Schema delle configurazioni principali di magnetron sputtering  
 a) post-magnetron cilindrico, b) post-hollow-magnetron cilindrico,  
 c) magnetron cilindrico, d) hollow-magnetron cilindrico,  
 e) magnetron planare, f) s-gun

### 3.7.3.3 Il Post Magnetron Cilindrico

Nel lavoro di tesi si è utilizzata prettamente la configurazione di tipo post-magnetron cilindrico, a questa verrà data ora maggior attenzione. Questa sorgente è costituita principalmente da un catodo centrale di materiale da depositare e da un campo magnetico assiale, prodotto da un arrangiamento di magneti permanenti o, come vedremo nella parte sperimentale, da una o più bobine. Così facendo, il moto degli elettroni è confinato lungo il catodo centrale e attorno ad esso si forma un plasma, che si estende radialmente per una certa distanza.

Gli elettroni, qui, sono liberi di muoversi lungo le linee di campo e quindi parallelamente al catodo, ma ortogonalmente ad esso questi verrebbero persi. Vi è, però, uno stratagemma che sta alla base del funzionamento di questa configurazione, il quale consiste nell'aggiungere due alette (*wings*) al catodo, in corrispondenza delle basi ed essendo anch'esse a potenziale negativo, queste fungono da schermo elettrostatico, riflettendo gli elettroni lungo l'estensione del catodo; di conseguenza si avrà un aumento in termini di efficienza di ionizzazione, data la maggior densità di plasma.

Considerando il moto di un elettrone, come illustrato in figura 3.10, si può capire l'effetto della velocità di drift. L'elettrone spiraleggia lungo una linea di campo magnetico (linee nere) e successivamente viene riflesso dalle wings che fungono da schermi; come risultato si ottiene il confinamento in prossimità della superficie del target, inoltre gli elettroni possono passare da una linea a quella adiacente, girando, così, attorno al catodo. La velocità netta risulta essere perpendicolare sia a  $B$  che ad  $E$  e il campo magnetico funge, assieme alla superficie del catodo, come trappola per gli elettroni, purché la velocità di drift imponga agli elettroni un circuito chiuso<sup>21</sup>.

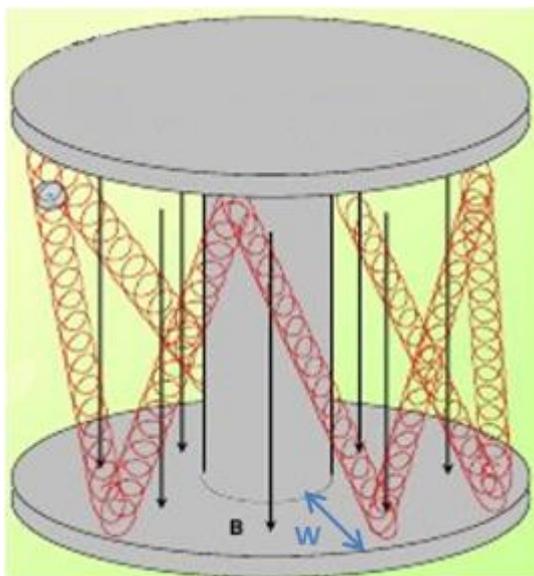


Figura 3.10 Moto elettrone in Post Magnetron cilindrico<sup>22</sup>

### 3.7.3.4 Le wings

Una formula empirica su cui basarsi inizialmente per avere un'idea della larghezza dell'ala  $W$ , intesa come superficie libera, proposta da Thornton<sup>12</sup>; questa è funzione dell'intensità del campo magnetico  $B$  e della tensione di lavoro  $V$ :

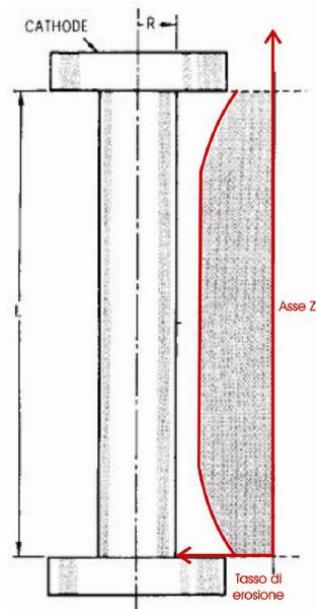
$$B \cdot W = 10\sqrt{V} \quad [\text{Gauss} \cdot \text{cm}] \quad \text{Equazione 3.9}$$

A titolo esemplificativo, si riporta ora la formula con valori utilizzati in questo studio sperimentale, dove sono stati impiegati campi magnetici di circa 200 Gauss e tensioni di lavoro attorno ai 600V. Con questi riferimenti, si può stimare la dimensione minima delle wings per il catodo:

$$W = \frac{10\sqrt{V}}{B} = \frac{10\sqrt{600}}{200} \cong 1.22 \text{ cm} \quad \text{Equazione 3.10}$$

Tuttavia, vi sono una serie di lavori sperimentali più recenti, dai quali ci si rende conto che in questa formula la dimensione dell'ala è stata sottovalutata e perciò questa va interpretata come valore minimo di utilizzo.

Inoltre, in figura 3.11 viene riportata un'immagine relativa all'uniformità di erosione teorica per un magnetron cilindrico, in funzione della posizione lungo l'asse, in presenza di un campo magnetico omogeneo<sup>23</sup>. Si può notare come vi sia una zona ad erosione costante, centrata attorno alla parete centrale del catodo.



**Figura 3.11** Tasso di erosione qualitativo in funzione della posizione lungo il magnetron.

### 3.7.3.5 Le Caratteristiche della curva tensione-corrente

La caratteristica tensione corrente di un magnetron dà importantissime informazioni utili, per quanto riguarda i processi di ionizzazione, in una scarica in plasma; per un dato catodo, maggiore sarà l'efficienza di ionizzazione e minore risulterà la tensione necessaria per raggiungere una certa densità di corrente catodica, ovvero sarà sufficiente impiegare una minore potenza elettrica per ottenere un rate di deposizione fissato.

Il modello di riferimento<sup>19</sup>, che descrive la dipendenza della corrente in funzione della tensione imposta, per un catodo non raffreddato, prevede un andamento del tipo:

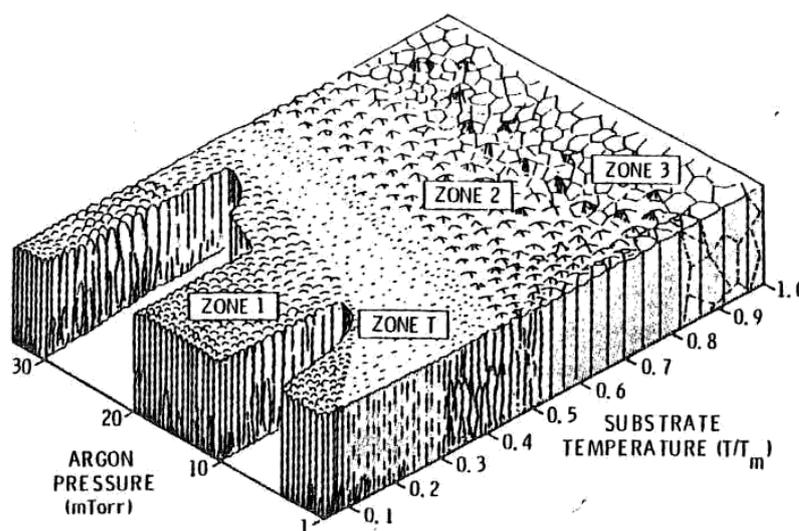
$$I = aV^n \quad \text{Equazione 3.11}$$

dove l'esponente  $n$  rappresenta la bontà del confinamento elettronico, quindi una sorta di fattore di qualità del Magnetron, perché tanto maggiore risulterà questo e tanto più efficace sarà il confinamento da parte del campo magnetico, in quanto vi sarà una minore dispersione di elettroni e quindi un plasma costretto attorno all'asse del magnetron.

### 3.7.3.6 Lo studio delle proprietà fisiche del rivestimento

Un parametro di considerevole importanza per la gestione delle proprietà del rivestimento depositato è la temperatura del substrato, in quanto questa influenza notevolmente la mobilità degli atomi che arrivano sulla superficie del substrato. Thornton ha così creato un diagramma (cfr. Figura 3.12) tramite dati raccolti depositando, con magnetron in configurazione cilindrica, su substrati metallici variando temperature e pressioni<sup>19</sup>:

- nella prima zona (zone 1) si può notare che risulta favorito il processo di nucleazione: il film è composto da grani colonnari non in contatto che rendono il film molto ruvido;
- la zona  $T$  è invece di transizione e consiste in una struttura densa di grani fibrosi non ben distinti;
- nella zona 2 è favorito il processo di crescita dei grani cristallini a causa dell'alta mobilità degli atomi adsorbiti: sono presenti grani colonnari divisi da densi bordi di grano intercristallini;
- la zona 3, infine, consiste di grani cristallini con uguale direzione di crescita: sono il risultato di processi come la diffusione bulk e la ricristallizzazione.



**Figura 3.12** Modello a zone strutturali proposto da Thornton per rivestimenti in metallo cresciuti per sputtering<sup>19</sup>

### 3.7.4 Lo sputtering a Triodo

#### 3.7.4.1 La configurazione planare

In questo studio è stata utilizzata anche un'ulteriore tecnica, denominata "sputtering a triodo", molto interessante perché meno conosciuta nell'ambito scientifico ed inoltre presenta notevoli differenze rispetto alle tecniche appena descritte. Di per sé è una tecnica datata, ideata e sviluppata da Guenterschulze, Meyer e Wehner nei primi anni 70<sup>24</sup>. Per questa tecnica è necessario disporre di tre alimentatori separati: uno per riscaldare un filamento, uno per accelerare gli elettroni verso l'anodo e un alimentatore ad alta tensione per accelerare gli ioni positivi verso il catodo, come nelle configurazioni viste in precedenza.

La configurazione planare di un sistema di deposizione a triodo è presentata in figura:

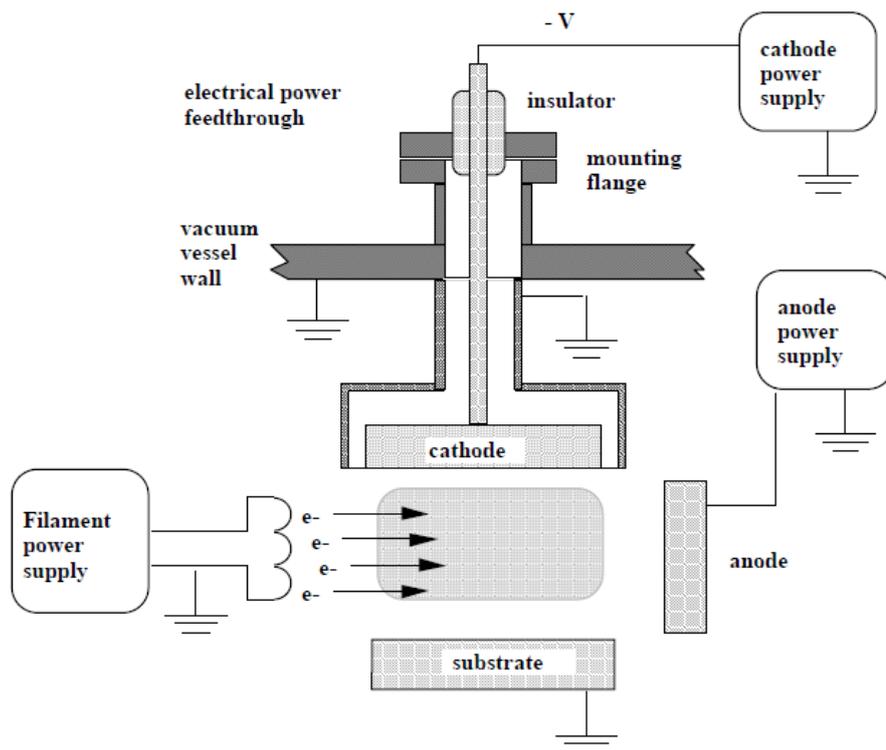


Figura 3.13 Configurazione sputtering a triodo di tipo planare

In questo processo un elettrodo ausiliario viene impiegato per emettere elettroni allo scopo di supportare la scarica, di conseguenza aumenterà la ionizzazione del gas di processo e si genererà così un flusso più elevato di atomi

sputterati dal catodo. Nel momento in cui viene alimentato l'anodo, gli elettroni emessi dal filamento saranno accelerati verso questo e atomi di argon verranno eccitati o ionizzati dalle collisioni con gli elettroni e l'interno della camera da vuoto sarà immersa nel plasma. L'effetto ottenuto, influenzerà la zona vicina alla superficie del catodo, il quale è a potenziale negativo e si formerà il cosiddetto "ion sheath". Ogni ione, quindi, che raggiungerà il bordo di questo sheath, sarà accelerato verso la superficie del target e si potrà avere, in funzione della sua energia, eiezione di atomi dal target e quindi sputtering; viceversa, gli elettroni che raggiungeranno il bordo verranno riflessi.

Il sistema di sputtering a triodo si basa su sei criteri di base da rispettare per ottenere un corretto funzionamento. Questi criteri derivano dal lavoro di ricercatori, tra cui Wehner<sup>24</sup>:

1. Pressione del gas sufficientemente bassa, al fine di evitare la retrodiffusione degli atomi sputterati;
2. Pressione sufficientemente bassa per evitare collisioni ioni/atomi del gas durante la loro accelerazione verso il target;
3. Potenziale catodico indipendente dagli altri parametri (pressione del gas, densità del plasma);
4. Energia di eccitazione degli elettroni sufficientemente bassa: ioni di carica multipla trascurabili;
5. Target di dimensioni maggiori rispetto allo spessore dell'ion sheath e bordi e angoli del target di sezione cilindrica/sferica, di raggio comparabile allo spessore dell'ion sheath;
6. Densità del plasma relativamente elevata rispetto ai gas di fondo.

Questa configurazione presenta, ovviamente, vantaggi e svantaggi. I punti di forza di questa tecnica sono sicuramente l'alta densità elettronica, rate deposition elevati, dispone di controlli indipendenti della densità di corrente ionica, del potenziale del target e del substrato. Per contro presenta alcuni limiti, dati dalla grossa difficoltà nel dimensionare i vari componenti; inoltre, vi può essere corrosione del filamento da gas presenti in camera e perciò la presenza del filamento può anche ostacolare una deposizione reattiva.

Tuttavia sistemi di sputtering a triodo sono stati realizzati con successo per la deposizione di una vasta gamma di materiali, ma la complessità del processo e la difficoltà di dimensionamento, ne hanno limitato l'applicazione industriale<sup>25</sup>.

### 3.7.4.2 L'effetto termoionico

L'elettrodo ausiliario, come detto, serve per il riscaldamento di un filamento, il quale emetterà elettroni per effetto termoionico. Questo consiste nell'emissione, indotta termicamente, di particelle cariche tipicamente da un metallo riscaldato ad alta temperatura, per esempio, a seguito del passaggio di una corrente elettrica. L'emissione di elettroni avviene come conseguenza dell'aumento di energia cinetica, la quale permette di far vincere la forza che li trattiene vincolati agli atomi del materiale.

Se si considerano gli elettroni per un metallo allo stato solido, si ha che la loro velocità è descritta da una distribuzione statistica che, a fronte di un valore medio correlato alla temperatura, ne prevede larghe variazioni. La quantità minima di energia, che consente ad un elettrone di lasciare la superficie del metallo, è comunemente chiamata "funzione lavoro" (*work function*) ed è caratteristica per ogni materiale; generalmente, per i metalli, si hanno valori dell'ordine di alcuni elettronvolt.

Vi è una formula che mette in relazione la funzione lavoro con la temperatura e la densità di corrente; questa è stata ottenuta da Richardson<sup>26</sup>, analizzando la corrente elettrica emessa da un filamento metallico riscaldato:

$$J = A_G T^2 e^{\frac{-W}{K_B T}} \left[ A/m^2 \right] \quad \text{Equazione 3.12}$$

dove  $J$  è la densità di corrente,  $T$  la temperatura,  $W$  la funzione lavoro,  $K_B$  la costante di Boltzmann mentre  $A_G$  è un termine dato da:

$$A_G = \lambda_R A_0 \quad \text{Equazione 3.13}$$

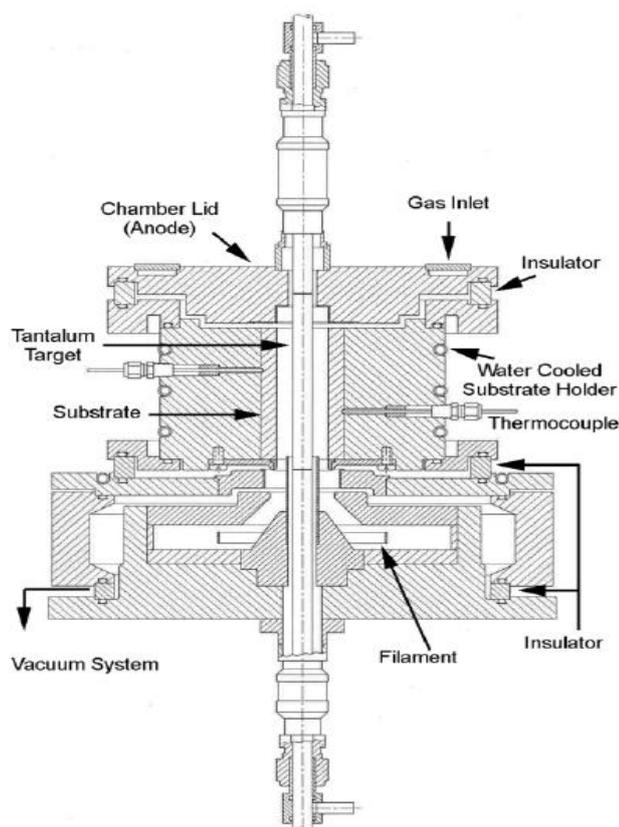
dove  $\lambda_R$  dipende dal materiale e generalmente viene assunta pari a 0.5 mentre  $A_0$  la costante di Richardson che vale:

$$A_0 = \frac{4\pi mk^2 e}{h^3} = 1.20173 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-2} \quad \text{Equazione 3.14}$$

Dall'equazione 3.12 si vede chiaramente come la densità di corrente dipenda fortemente dalla temperatura, inoltre in vuoto si hanno emissioni significative solamente per temperature superiori a 1000 K.

### 3.7.4.3 La configurazione cilindrica

Successivamente è stata fatta una ricerca per quanto riguarda la configurazione cilindrica. Il fatto di riuscire a depositare all'interno di camere tubolari avente piccolo diametro, è già un grosso limite invalicabile per molte tecniche. Il sistema di sputtering a triodo, invece, può anche essere sviluppato con geometria cilindrica<sup>27,28,29</sup>:



**Figura 3.14** Configurazione sputtering a triodo di tipo cilindrico

Questa configurazione si basa fisicamente sulle considerazioni descritte del sistema a triodo. La sostanziale differenza sta nella geometria. Come si può notare, il target è costituito da una barra tonda di piccolo diametro, passante per

tutta la camera da vuoto; inoltre, risulta essere isolato elettricamente dal resto dei componenti, tramite due passanti ceramici posti alle estremità. Alla base vi è il filamento che verrà riscaldato per emettere elettroni e l'anodo è posto all'altra estremità della camera, in modo tale da direzionare gli elettroni verso di esso.

La camera da vuoto, invece, è costituita dall'interno del substrato, il quale viene raffreddato da un circuito a contatto con la sua superficie esterna e ne viene monitorata la temperatura mediante termocoppia. La differenza sostanziale ed interessante, che presenta questa configurazione, sta nel fatto che la camera da vuoto è costituita solamente dall'interno del substrato in cui si vuole depositare il ricoprimento, tutti gli elettroni emessi dal filamento saranno utili a ionizzare il plasma che si formerà in una zona prettamente utile alla deposizione.

# SECONDA PARTE

*Lavoro Sperimentale mediante  
configurazione Post Magnetron  
del laboratorio*



# Capitolo 4

## *Prima Configurazione*

### *Post Magnetron*

*In questo capitolo verrà visto, trattato e discusso tutto il lavoro eseguito con questo particolare tipo di configurazione. Verrà discusso il sistema da vuoto utilizzato, i componenti essenziali del sistema, le prove di deposizione effettuate ed infine i problemi riscontrati.*

# Introduzione

Il lavoro sperimentale è stato svolto presso il laboratorio di superconduttività all'interno dei LNL-INFN, laboratori nazionali di Legnaro dell'istituto nazionale di fisica nucleare. L'obiettivo del lavoro consiste nel realizzare sistemi di deposizione in configurazione cilindrica per depositare all'interno di camere tubolari di piccolo diametro.

Innanzitutto, si è partiti da considerazioni teoriche analizzando le curve di Paschen e il cathode dark space, per verificare il possibile instaurarsi del plasma dato le ridotte dimensioni fisiche del substrato. Dopo aver verificato l'effettivo funzionamento dal punto di vista teorico, si è utilizzata una prima configurazione di tipo post magnetron presente in laboratorio e se ne è verificata l'efficienza. Dapprima, è stato appreso il sistema da vuoto con i relativi componenti, caratterizzato il magnetron tramite le curve caratteristiche tensione-corrente, sono state effettuate le curve di caratterizzazione delle bobine presenti e successivamente si è cominciato ad utilizzare la sorgente per prove di deposizione. Si è, inoltre, preso alcuni accorgimenti per migliorare il sistema, dati gli innumerevoli problemi riscontrati

## 4.1 La descrizione del sistema da vuoto

Il sistema da vuoto del laboratorio è composto da una pompa preliminare a secco di tipo TriScroll dell'azienda Agilent Technologies, avente portata pari a  $300 \text{ l/min}$ , la quale è in grado di raggiungere pressioni dell'ordine dei  $10^{-3} \text{ mbar}$  partendo da pressione atmosferica; inoltre, questa è corredata di una valvola di isolamento (*VPI valve*), che protegge il sistema di aspirazione della pompa in caso di mancanza di alimentazione, isolando il sistema di pompaggio dallo sfiato meccanico della pompa. In successione a questa, è montata una pompa da vuoto secondaria, di tipo turbomolecolare, dell'azienda Pfeiffer, flangiata ConFlat (*CF*) 63 avente portata di  $60 \text{ l/s}$ . Questa è collegata ad una camera da vuoto tramite una croce flangiata *CF100*, separata dalla pompa da una valvola Gate della Vat flangiata *CF63* e collegata ad una transizione *CF63 – 100*. Entrambe le pompe e la valvola possono venire azionate da un quadro comandi realizzato appositamente (cfr. figura 4.1).

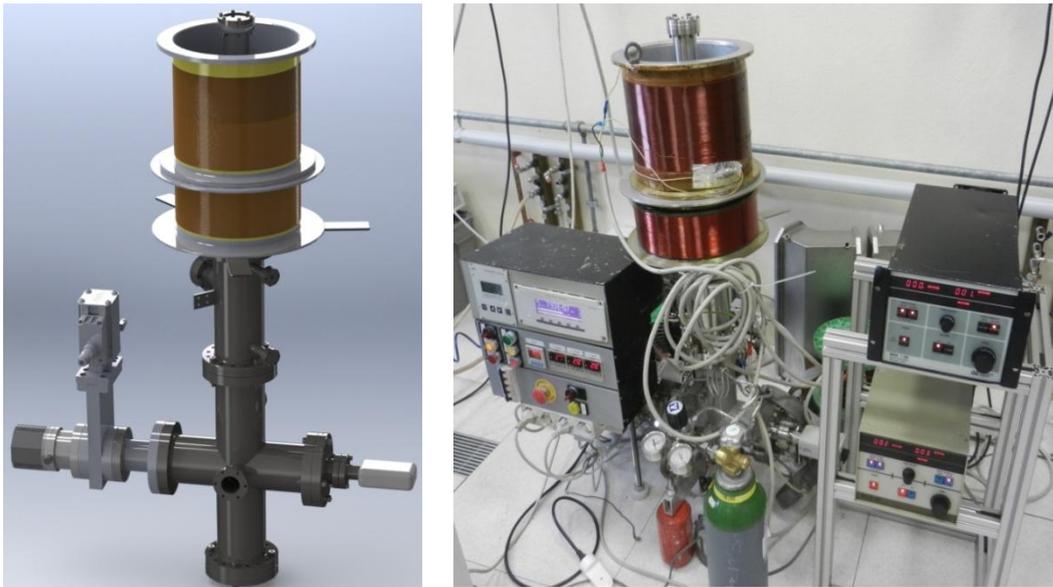
La croce, accennata prima, è collegata a terra ed ad essa sono collegate due linee di gas: argon puro per la deposizione e azoto per il venting della camera. Per quanto riguarda l'argon, questo viene immesso tramite due valvole, *UHV* all-metal Varian di isolamento e una variable leak valve mediante la quale viene generato un flusso di gas costante, collegate ad una bombola di capienza pari a  $5 \text{ l}$  e contenente gas puro al  $99.9999 \%$ , mentre l'azoto ad una linea presente in laboratorio, la cui pressione viene controllata tramite un apposito regolatore.

Per alimentare il catodo, vi è un passante ceramico apposito che permette il passaggio di corrente, in modo da isolarla rispetto agli altri componenti, mentre per monitorare la pressione alla croce, vi è connesso un misuratore di pressione, cioè il vacuometro, di tipo Full Range dell'azienda Pfeiffer, il quale consta di due diversi misuratori interni corrispondenti a Pirani e Bayard-Alpert, in grado di monitorare pressioni nel range  $1000 - 10^{-10} \text{ mbar}$ . Infine, vi è la camera da vuoto, costruita in acciaio 316L amagnetico.

Per alimentare il catodo e la bobina, si utilizzano due alimentatori dell'Advanced Energy serie MDX, rispettivamente da  $1 \text{ KW}$  e  $1.5 \text{ KW}$ . La pressione è monitorata tramite un'interfaccia Maxi Gauge a cui è connesso il

vacuometro, mentre tutte le altre operazioni sono gestibili da un quadro comandi. Inoltre, il sistema da vuoto base veniva probabilmente utilizzato per depositare su cavità acceleratrici in precedenza, in quanto dispone di un sistema di baking ed un pannello di controllo apposito.

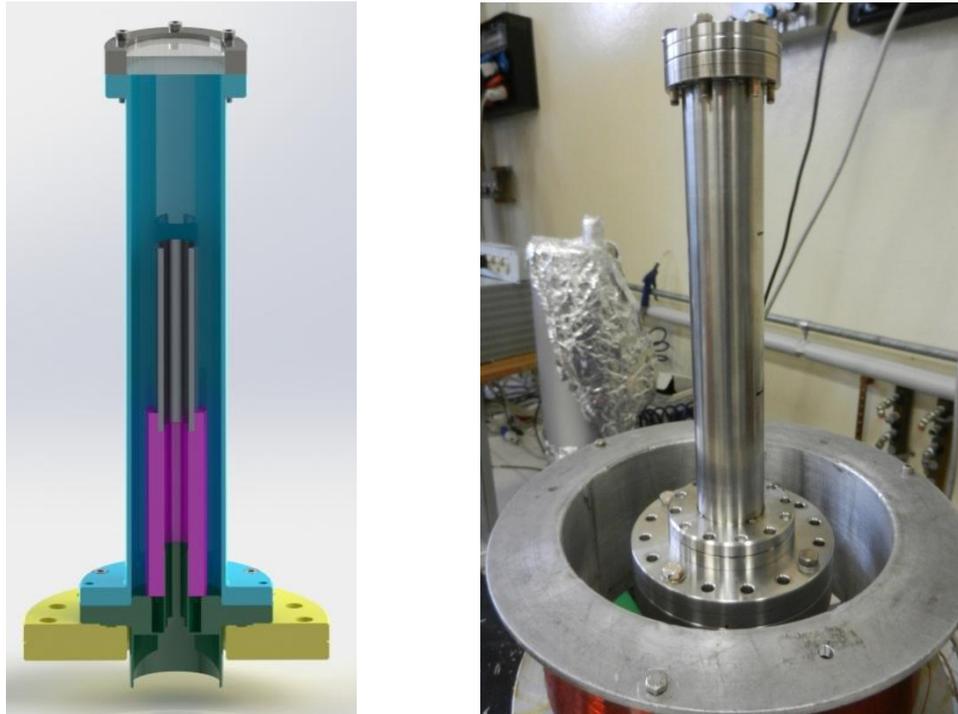
Tutti i disegni esposti in questo lavoro sono stati realizzati tramite software di progettazione *CAD 3D Solidworks*:



**Figura 4.1** *Rendering 3D del sistema da vuoto ed immagine con la camera per il Post Magnetron*

#### **4.1.1 La camera da Vuoto**

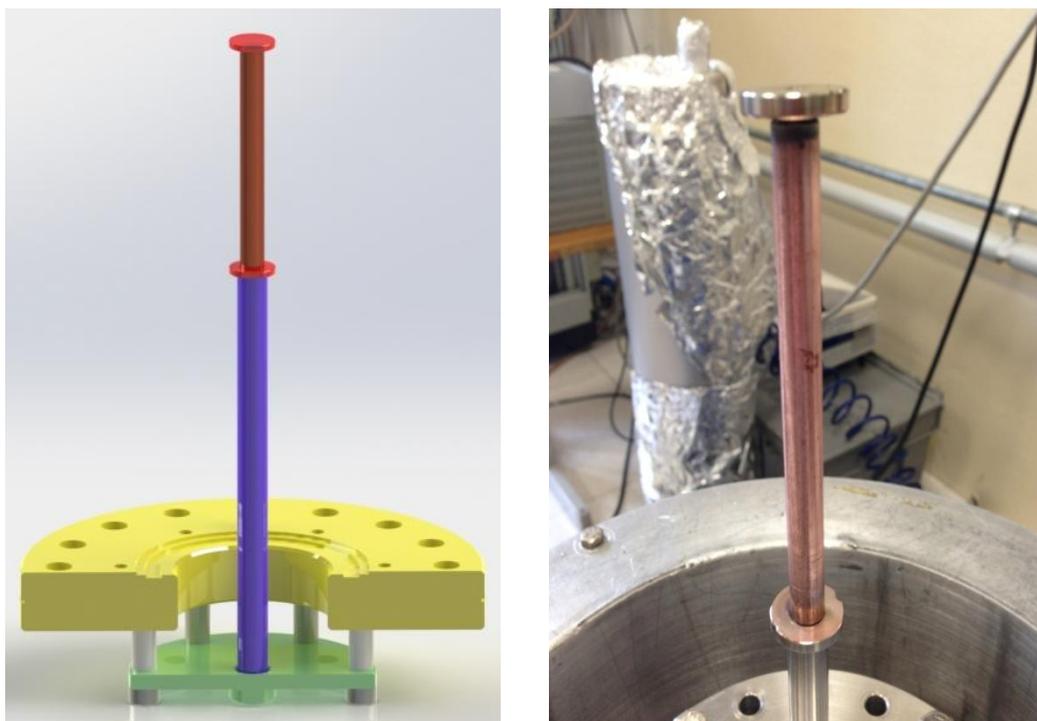
La camera da vuoto, figura 4.2, è flangiata al resto del sistema tramite due o-ring in Viton, quindi con flange di tipo *KF* (azzurro, verde). Questa è stata realizzata in modo da avere un pompaggio proveniente dal basso, poiché è collegata al resto del sistema tramite flangia *CF100* (gialla), ma allo stesso tempo in grado di alloggiare una base (verde) dove appoggiarvi il substrato (grigio) con relativo alloggiamento (viola); questo, in realtà, è stato realizzato in seguito, come vedremo più avanti. Inoltre, nell'estremità superiore, vi è una flangia di tipo *CF35* connessa ad un oblò, per permettere di monitorare il plasma visivamente dall'alto.



**Figura 4.2** Rendering in sezione ed immagine della camera da vuoto del Post Magnetron

#### 4.1.2 Il catodo

Come si può vedere in figura 4.3, il catodo è costituito alla base da una corona circolare (verde) la quale è connessa al collegamento elettrico. A questa sono avvitate sei tubi ceramici (bianco), per isolarla dal resto del sistema. Il target è costituito da una barretta cilindrica di  $\varnothing = 8\text{ mm}$  e  $l = 10\text{ cm}$  di rame (arancio) ed avente, alle due estremità, le wings in Acciaio(rosso) con diametro pari a  $\varnothing = 17\text{ mm}$  e spessore  $s = 4\text{ mm}$ , collegate tramite filettatura. Per connettere la base a potenziale con il target, vi è un tubo di acciaio (viola) filettato in entrambe le estremità.



**Figura 4.3** *Rendering e fotografia di alcuni componenti del catodo*

## **4.2 Il procedimento per realizzare vuoto e sputtering**

Il procedimento, da seguire per realizzare il vuoto desiderato ed effettuare una deposizione, consta di alcuni passaggi dipendenti dall'attrezzatura utilizzata.

### **4.2.1 Il pompaggio**

Dopo aver installato tutti i componenti ed effettuato un corretto serraggio delle flange, si deve aprire la gate valve, che separa la camera da vuoto dal resto dei componenti. Si mette in moto quindi il sistema di pompaggio accendendo la pompa primaria ed ottenuta una pressione dell'ordine di  $10^{-1}$  mbar, visualizzata tramite Maxi Gauge connesso con vacuometro Full Range, si accende la pompa turbomolecolare; dopo un paio d'ore di pompaggio si raggiunge una pressione prossima a  $10^{-6}$  mbar.

## 4.2.2 La realizzazione del film protettivo

La prima operazione da effettuare consiste nel portare in regime di stand-by la pompa turbomolecolare, dimezzandone i giri (da 1500 Hz a 750 Hz). Questo risulta necessario per diminuire il consumo di gas e per non surriscaldare la pompa. A questo punto viene immesso in camera il gas di processo (l'Argon) per mezzo della leak valve regolandone il flusso, in modo da ottenere una pressione desiderata ( $\cong 10^{-2}$  per questo sistema). In questo momento vengono azionati la bobina esterna ed il catodo tramite alimentatori, ad una corrente fissata, monitorando la tensione e la potenza. Infine, tramite un timer, si monitora il tempo di deposizione ed il processo può venire controllato dall'alto attraverso l'oblò della camera da vuoto.

## 4.2.3 Post-Sputtering

Terminato il processo, viene chiusa la shut-off valve del gas Argon, svuotata la leak valve e la pompa turbomolecolare viene riportata a 1500 Hz ed immediatamente la pressione si riporta sotto ai  $10^{-4}$  mbar; tuttavia si deve attendere il completo raffreddamento del sistema, che richiede solitamente alcune ore. Per riaprire la camera, vengono spente entrambe le pompe e si ripristina la pressione atmosferica tramite linea di azoto connessa alla valvola di Venting.

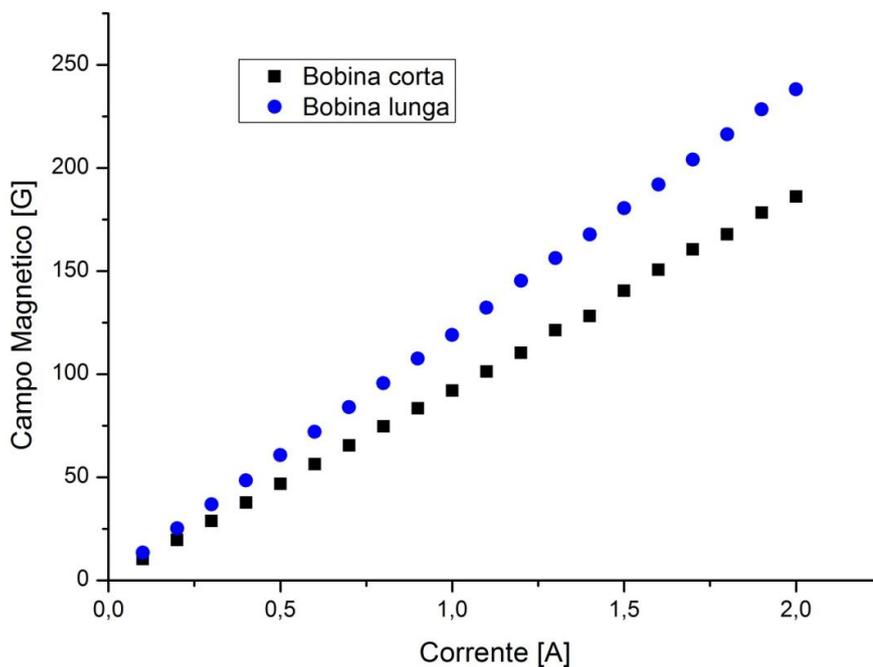
## 4.3 La curva di caratterizzazione delle bobine

Si è proceduto testando le bobine presenti in laboratorio per capire, in funzione della corrente applicata, il valore di campo magnetico. Inoltre si è testato il loro funzionamento nel tempo, perché queste sono state costruite con un filo di rame avente sezione pari a  $1 \text{ mm}^2$ , quindi si è considerato l'aumento di temperatura che queste subiscono. La bobina più corta, presenta un raggio interno pari a 13 cm e lunghezza  $l = 13 \text{ cm}$ , mentre quella più lunga ha pari raggio ma lunghezza doppia rispetto alla prima.



**Figura 4.4** Bobine presenti in laboratorio

Dalle prove effettuate, si è visto che purtroppo le bobine in condizioni di lavoro si surriscaldano notevolmente, quindi sono state accese saltuariamente per più di 10 *minuti* consecutivamente. Le caratterizzazioni sono state effettuate con un Gaussmetro modello 421 dell'azienda Lakeshore, avente range 350 *mG* – 350 *KG*:



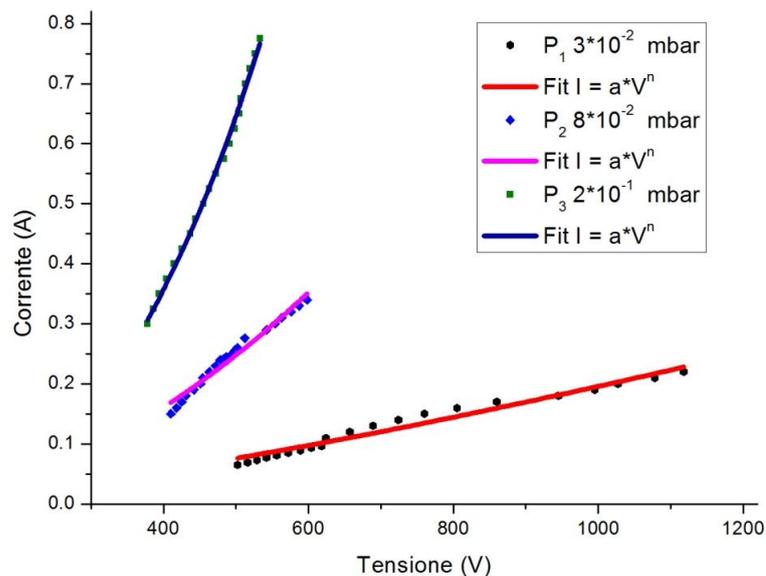
**Figura 4.5** Curve di caratterizzazione delle bobine

Dal grafico si può osservare la curva di caratterizzazione delle bobine presenti in laboratorio. In realtà vi sono quattro bobine, ma si è deciso di riportarne in grafico solamente due, poiché queste sono state fabbricate a coppie, dunque le altre due risultano identiche a quelle considerate. Da letteratura<sup>21</sup> si è

visto che, normalmente, per sputtering si utilizzano campi magnetici tra i 100 e 200 Gauss, perciò questi valori sono stati presi come riferimento iniziale, anche se, a seconda delle dimensioni del sistema e delle pressioni in gioco, questo parametro può subire forti variazioni per ottimizzare e uniformare la deposizione.

#### 4.4 Le curve caratteristiche V-I

Dopo aver installato il catodo e portato il sistema in vuoto, sono state misurate le curve  $V - I$ , caratteristiche per questo sistema. I valori sono stati presi utilizzando la bobina più lunga, in quanto questa può dare un campo più uniforme rispetto a quella corta, dato il maggior rapporto  $L/r_{int}$  (cfr. 5.2.3) e si è scelto di utilizzarla anche per tutte le prove effettuate in seguito per questo sistema. A questo punto si sono prese tre curve di caratterizzazione a pressioni differenti, variando di volta in volta la corrente applicata al catodo.



**Figura 4.6** Curve caratteristiche a diverse pressioni

Le curve ottenute danno informazioni sull'efficienza di ionizzazione del plasma, in quanto più efficiente è la ionizzazione e minore risulta la tensione necessaria per raggiungere una data corrente catodica a parità di pressione.

La caratteristica del Post Magnetron è stata ricavata basandosi sul modello di Thornton<sup>19</sup>. L'indice  $n$ , ottenuto dall'analisi dei dati, vale rispettivamente 1.43 a pressione pari a  $3 \cdot 10^{-2}$  mbar, 1.91 a  $8 \cdot 10^{-2}$  e 2.66 a  $2 \cdot 10^{-1}$  mbar.

Questi valori ci hanno subito lasciato perplessi, in quanto, di norma, con una configurazione di tipo post magnetron si ottengono indici tra 5 e 9, ma soprattutto si riescono ad ottenere a pressioni di esercizio inferiori.

## 4.5 La deposizione su substrato di acciaio

La prima deposizione è stata effettuata con il catodo di figura 4.3, avente wings di  $\varnothing = 17mm$ . Si è deciso di depositare su un substrato avente diametro interno maggiore di quello richiesto, dal momento che il sistema inizialmente non presentava nessun tipo di supporto o fissaggio per il substrato, realizzato in seguito. Il campione di acciaio inossidabile presentava  $\varnothing_{int} = 20mm$  e lunghezza pari a  $l = 20 cm$ .



**Figura 4.7** Fotografia del substrato di acciaio inserito per la deposizione

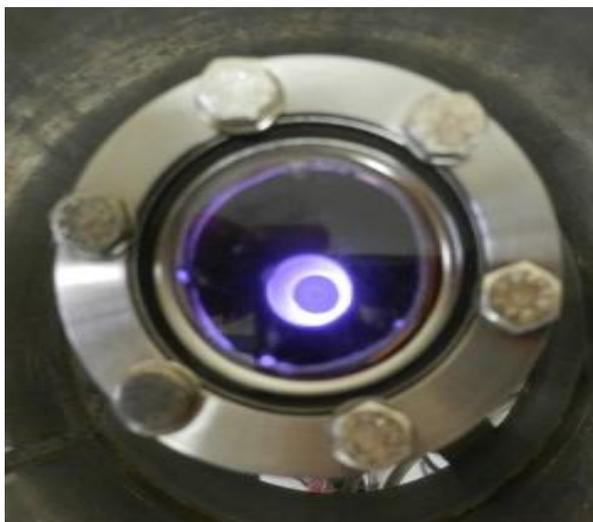
I parametri di processo utilizzati sono i seguenti:

<b>P</b>	<b>P</b>	<b>V</b>	<b>I</b>	<b>B</b>	<b>V</b>	<b>I</b>	<b>t</b>
<b>Vuoto</b>	<b>processo</b>	<b>Bobina</b>	<b>Bobina</b>	<b>Bobina</b>	<b>Catodo</b>	<b>Catodo</b>	<b>deposizione</b>
<b>[mbar]</b>	<b>[mbar]</b>	<b>[V]</b>	<b>[A]</b>	<b>[G]</b>	<b>[V]</b>	<b>[A]</b>	<b>[min]</b>
$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-2}$	232	2	238	536	0.05	10

**Tabella 4.1** Parametri di processo utilizzati per la deposizione

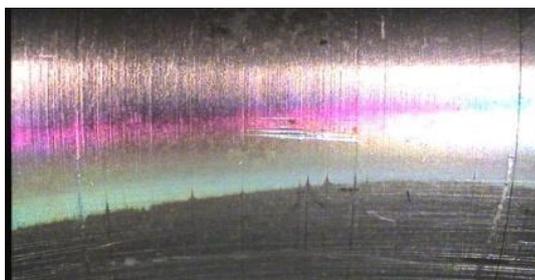
Purtroppo, durante la deposizione, si sono incontrati alcuni problemi, tra cui la non stabilità del sistema, visto che non si riusciva ad alimentare il catodo a più di 0.05 A. Il non avere, inoltre, un supporto per il substrato ha presentato grossi limiti, in quanto questo vibrava vistosamente e per alcuni istanti portava il sistema in cortocircuito siccome la sua parete interna andava a toccare momentaneamente la wing superiore.

Qui in basso, un'immagine relativa alla deposizione sul tubo di acciaio vista dall'oblò:



**Figura 4.8** *Vista del plasma dall'oblò posto all'estremità superiore della camera da vuoto*

Infine, anche se non vi si aspettavano risultati positivi, si è andati ad osservare l'interno del tubo tramite una videocamera presente in laboratorio, utilizzata solitamente per visualizzare l'interno delle cavità superconduttive. Tramite questo apparato è stata anche scattata un'immagine, la quale ci ha dato conferma di una leggerissima deposizione lungo i 10 cm di lunghezza del catodo:



**Figura 4.9** *Immagine della superficie interna del substrato*

## 4.6 La sostituzione delle wings

Dati i problemi riscontrati con le prime wings, si è deciso di sostituirle con delle nuove aventi diametro pari a  $\varnothing = 12\text{ mm}$  e di verificarne il funzionamento tramite una nuova curva caratteristica.



**Figura 4.10** Foto relativa al catodo con montate le nuove wings di diametro inferiore

Sfortunatamente il funzionamento è peggiorato di molto ed è stato difficoltoso avere una scarica a bagliore. Inoltre, nel tentativo di riuscire a caratterizzare il sistema, la corrente, impostata al catodo, è risultata eccessiva e dopo poco tempo si è riscaldato vistosamente fino ad arrivare a fusione:

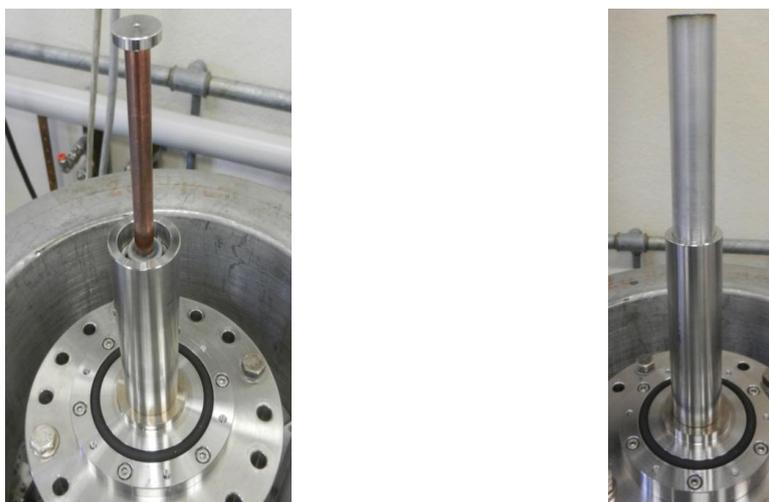


**Figura 4.11** Catodo parzialmente fuso dopo il processo

Si è dovuto, quindi, sostituire nuovamente le wings e si è deciso di realizzarle di diametro pari a  $\varnothing = 15 \text{ mm}$  e far realizzare dall'officina un nuovo target in rame con le stesse dimensioni del precedente.

## 4.7 La deposizione su substrato di Alluminio

La prima operazione resasi necessaria è stata quella di far realizzare un alloggiamento per il substrato, in modo tale da evitare le vibrazioni riscontrate in precedenza e al contempo da permettere comunque un passaggio per il sistema da vuoto e l'immissione del gas. Non verrà riportato il disegno quotato in 2D con le varie dimensioni, perché ininfluenti per lo scopo di questo lavoro; il supporto è stato realizzato in acciaio inossidabile e lo si può vedere qui di seguito:



**Figura 4.12** A sinistra si può vedere il supporto ed il catodo, mentre a destra il substrato inserito

A questo punto si è effettuata una nuova deposizione su di un substrato di alluminio, di lunghezza simile a quella del catodo e avente un diametro interno di  $\varnothing = 18 \text{ mm}$ , il quale corrisponde allo scopo di questo lavoro. I parametri di processo utilizzati sono i seguenti:

<b>P</b>	<b>P</b>	<b>V</b>	<b>I</b>	<b>B</b>	<b>V</b>	<b>I</b>	<b>t</b>
<b>Vuoto</b>	<b>processo</b>	<b>Bobina</b>	<b>Bobina</b>	<b>Bobina</b>	<b>Catodo</b>	<b>Catodo</b>	<b>deposizione</b>
<b>[mbar]</b>	<b>[mbar]</b>	<b>[V]</b>	<b>[A]</b>	<b>[G]</b>	<b>[V]</b>	<b>[A]</b>	<b>[min]</b>
$9 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-1}$	226	2	238	408	0.35	10

**Tabella 4.2** Parametri di sputtering utilizzati con substrato di Alluminio inserito

Si può notare come, rispetto alla prova precedente, ora si riesca ad applicare una maggiore corrente al catodo ed inoltre vi sia anche una tensione leggermente inferiore; tuttavia, vi è un grosso limite dato dalla pressione di lavoro che, essendo questa così alta, non permette una deposizione ottimale. Si può visivamente osservare come, dopo il primo centimetro interno non depositato, perché al di sotto della wing inferiore, vi sia nel resto dell'interno del tubo una colorazione tipica del rame a conferma dell'avvenuta deposizione.



**Figura 4.13** *Fotografia dell'interno del substrato a deposizione avvenuta*

Ciononostante, una conferma visiva non basta per determinare una deposizione e soprattutto non dà alcuna informazione per quanto riguarda, ad esempio, lo spessore, il deposition rate, la qualità del film depositato e via dicendo.

## **4.8 I substrati di quarzo**

Per avere alcune delle informazioni appena citate, si possono utilizzare dei piccoli substrati di quarzo. Per tutto il lavoro di tesi sono stati utilizzati dei vetrini di quarzo, aventi superficie pari a  $81 \text{ mm}^2$ . Va tenuto in considerazione che la scelta del tipo di substrato va ad influenzare l'adesione e la crescita del ricoprimento depositato. Questo, infatti, risente della morfologia superficiale del substrato, come difetti e bordi di grano; la crescita del rivestimento, inizialmente, risulta essere di tipo epitassiale ma, man mano che lo spessore cresce, si avrà un passaggio a parametri della struttura bulk del materiale che si va a depositare.

Di conseguenza, vi potranno essere tensioni meccaniche interne e deformazioni del reticolo del ricoprimento che ne vanno ad influenzare le caratteristiche. Si deve, dunque, considerare il mismatch reticolare, ovvero il rapporto tra parametro reticolare del substrato e quello del materiale ricoprimento in forma bulk, ma anche la differenza di deformazione termica, in quanto eccessive variazioni spesso portano alla delaminazione del ricoprimento.

Si sono utilizzati i quarzi in quanto:

- facilmente smontabili e montabili su alloggiamenti;
- lavabili rapidamente e relativamente economici;
- analizzabili, con i dovuti accorgimenti, al profilometro e diffrattometro;
- utilizzabili in tutte le configurazioni di questo lavoro di tesi, permettendo quindi una comparazione dei risultati ottenuti.

Per la loro pulizia, è stato seguito un metodo utilizzato da tempo in laboratorio e descritto anche in precedenti lavori di tesi<sup>18,22</sup>. Questo risulta essere essenziale per ottenere una buona adesione del ricoprimento e consta di 4 passaggi:

- ✓ lavaggio con acqua deionizzata e sapone neutro in vasca ad ultrasuoni;
- ✓ lavaggio con acqua deionizzata in vasca ad ultrasuoni;
- ✓ risciacquo con alcol etilico;
- ✓ conservazione in alcol etilico in contenitori di polietilene.

#### **4.8.1 Il tubo portaquarzi**

Data la configurazione cilindrica del sistema è stato realizzato un tubo portacampioni in acciaio inossidabile per i quarzi, in modo tale da lasciare scoperta la parte centrale di questi, ma utilizzando i bordi come base d'appoggio; così facendo si ottiene un effetto di schermo su parte del campione e ne permette l'analisi al profilometro.

In figura si possono vedere i quarzi alloggiati nel tubo di acciaio, i quali sono tenuti assieme tramite un avvolgimento di filo metallico.



**Figura 4.14** Substrati di quarzo posizionati nel loro alloggiamento per la deposizione

## 4.8.2 La deposizione su quarzi

Si è inserito, dunque, il portacampioni all'interno della camera, sempre appoggiato sull'alloggiamento per il substrato.

I parametri utilizzati nel processo sono i seguenti:

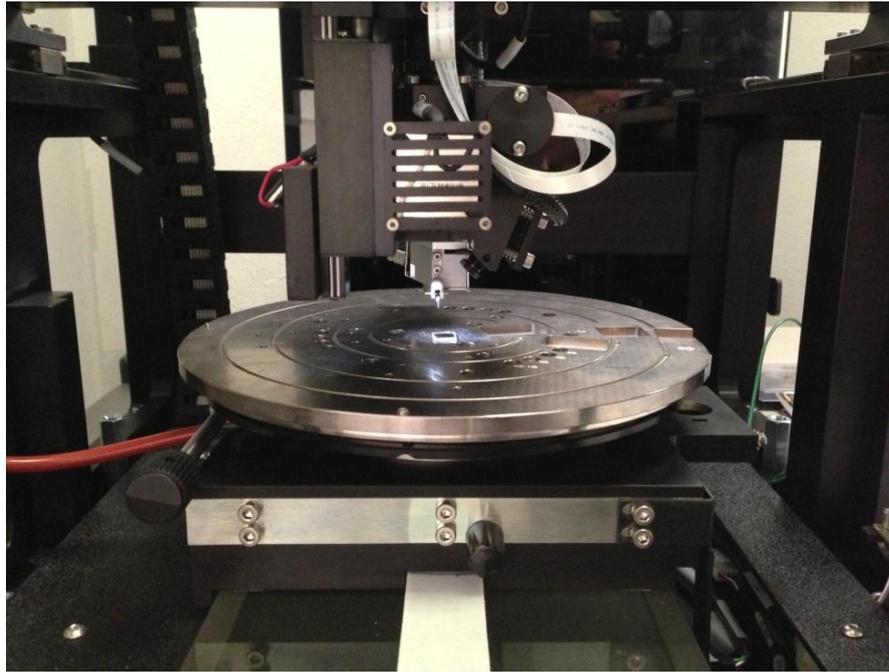
<b>P</b>	<b>P</b>	<b>V</b>	<b>I</b>	<b>B</b>	<b>V</b>	<b>I</b>	<b>t</b>
<b>Vuoto</b>	<b>processo</b>	<b>Bobina</b>	<b>Bobina</b>	<b>Bobina</b>	<b>Catodo</b>	<b>Catodo</b>	<b>deposizione</b>
<b>[mbar]</b>	<b>[mbar]</b>	<b>[V]</b>	<b>[A]</b>	<b>[G]</b>	<b>[V]</b>	<b>[A]</b>	<b>[min]</b>
$8 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-1}$	230	2	238	383	0.30	30

**Tabella 4.3** Parametri di processo utilizzati per la deposizione sui quarzi

## 4.8.3 La determinazione dello spessore

Per verificare lo spessore dei film depositati e di conseguenza stimare il deposition rate, è stato utilizzato un profilometro Veeco modello Dektat 8. Questo strumento consta di una punta di diamante, la quale scorre sul campione da misurare premendo su di esso con una forza costante (fissata a seconda del campione, ad esempio  $8\text{ mg}$  per analizzare i film di Niobio depositati). Le disuniformità della superficie danno luogo ad un moto verticale della punta e del cantilever a cui è fissata. Il cantilever è collegato ad un condensatore ed il movimento verticale della punta si traduce in una variazione di capacità del condensatore, mentre il software associato converte il segnale in un profilo visualizzabile sullo schermo di un pc collegato.

Qui di seguito un immagine relativa alla strumentazione utilizzata:

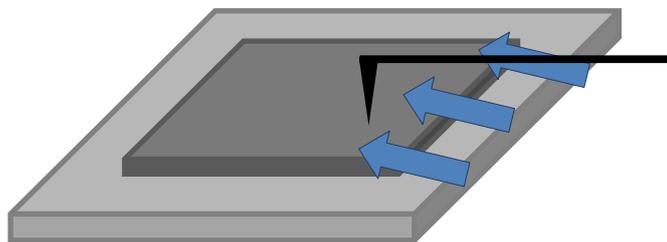


**Figura 4.15** Immagine del profilometro impiegato per le analisi dei quarzi

Il campione da misurare deve rispettare due requisiti:

1. essere piano e sufficientemente duro da non essere scalfito dalla punta;
2. avere una zona non depositata, per misurare la differenza di altezza tra questa e la zona rivestita dal film.

La scansione viene effettuata dalla zona non depositata a quella con il film, perché la strumentazione permette di misurare variazioni di spessore, quindi la superficie di quarzo non depositata, viene utilizzata come zero.



**Figura 4.16** Illustrazione relativa alle scansioni effettuate al profilometro

La misura sui campioni viene effettuata eseguendo 2 scansioni di 3.5 mm per 3 punti diversi, partendo dalla zona del campione mascherata dalla deposizione. Per ogni scansione si ottiene lo spessore del film, ricavato come

valore medio su una lunghezza di 3.5 mm di film depositato. Sui 6 valori si esegue, infine, la media per ottenere lo spessore medio del film.

Gli spessori ottenuti sono qui riportati:

Quarzo	Spessore depositato in 30min	Rate deposition
	[nm]	[nm/min]
1	284	9.46
2	274	9.13
3	329	11.0
4	340	11.3
5	331	11.0
6	312	10.4

**Tabella 4.4** Dati in termini di spessore depositato e calcolo a posteriori del deposition rate

Come si può notare, il deposition rate ottenuto è molto basso se paragonato ad esempio ad un Magnetron planare impiegato con le stesse condizioni ed oltre a questo vi è anche una certa disuniformità in termini di spessore depositato lungo la lunghezza del substrato, imputabile probabilmente alla configurazione delle linee di campo magnetico (cfr. 5.2.3).

## 4.9 I problemi-limiti riscontrati

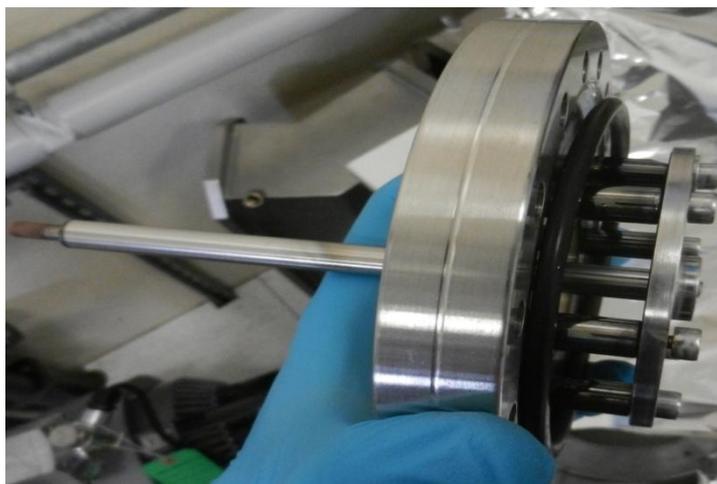
Il sistema così costruito presenta grossi limiti dal punto di vista progettuale. I maggiori problemi sono dati da:

- ❖ vibrazioni del substrato (poi risolto con un nuovo supporto);
- ❖ instabilità del catodo (vibrazioni);
- ❖ surriscaldamento bobina;
- ❖ plasma poco denso;
- ❖ pressioni di lavoro elevate.

Il primo problema, già trattato, è stato risolto. Il secondo limite, però, consiste in vibrazioni saltuarie del catodo, tali a volte da provocare cortocircuito tra le wings ed il substrato, per questo motivo risulta necessario interrompere il processo, riaprire la camera ed infine smontare e rimontare i vari componenti

interni. In particolare questo si verifica perché i vari componenti, costituenti il catodo, sono avvitati tra loro e molto probabilmente a causa dei continui cicli termici e di ripetuti assemblaggi, si usuravano nelle filettature determinando una perdita di assialità e di fissaggio del catodo.

Inoltre, il target è collegato all'estremità inferiore da una barra cilindrica di acciaio, lunga più del doppio rispetto a questo, perciò basta un piccolo lasco alla base per creare vibrazioni nell'estremità superiore.

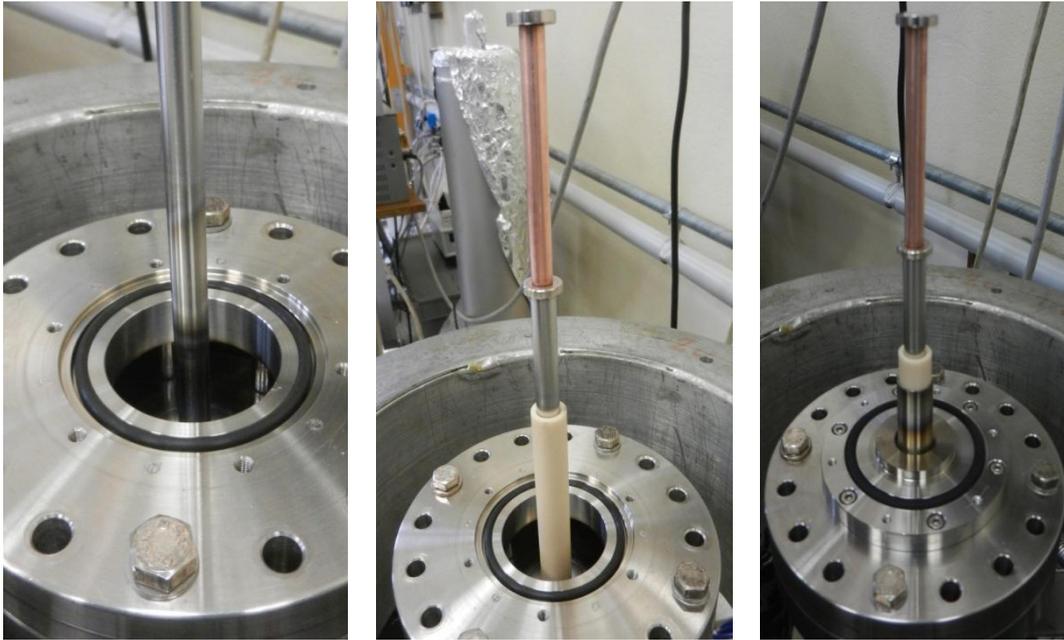


**Figura 4.17** Foto del supporto del target con isolatori ceramici

Dopo l'ultima deposizione, si è dovuto smontare tutti o quasi i componenti del catodo, inclusa la base di appoggio della camera da vuoto. Si è notato che, nella parte bassa del catodo, erano presenti degli aloni (cfr. fig. 4.18) molto probabilmente dovuti ad accensione di plasma anche nella zona sottostante.

Lavorando a pressioni così elevate il sistema si può accendere a diodo nella parte bassa, perché da lì arriva l'argon e tutta la parte centrale sottostante al target è comunque a potenziale, dunque non a massa. Per ovviare a ciò, è stato preso un accorgimento; si è utilizzato un tubo di allumina ( $Al_2O_3$ ) ed è stato posizionato attorno alla zona sottostante il target, in modo da isolarlo.

In effetti, dopo questa modifica, il plasma, già visivamente a parità di parametri, risulta più denso; purtroppo il sistema così assemblato non è ottimizzato, in quanto il tubo è collocato nello spazio dedicato al pompaggio della camera da vuoto, di conseguenza viene ridotta la conduttanza.



**Figura 4.18**

*Dall'immagine a sinistra si può notare come vi sia nella parte bassa del supporto una colorazione scura dovuta all'accensione di plasma, mentre nella figura centrale si può osservare l'isolatore ceramico inserito per evitare l'accensione e nella fotografia a destra con il supporto del substrato incluso.*

# TERZA PARTE

*Descrizione del lavoro Sperimentale  
realizzato con una nuova configurazione  
Post Magnetron cilindrico e Triodo*



# Capitolo 5

## *Nuova configurazione*

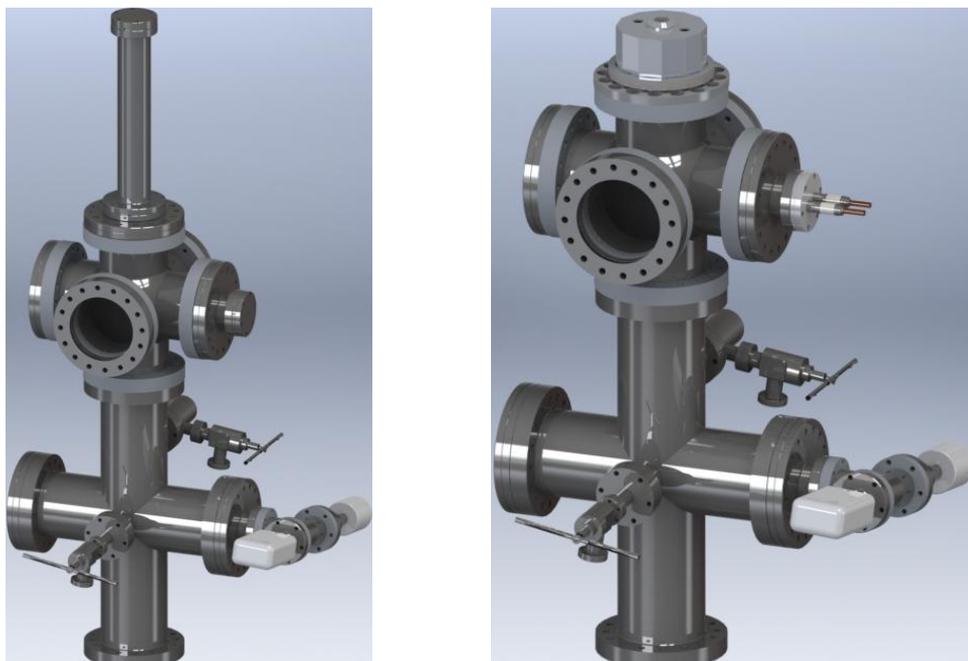
### *Post Magnetron*

*In questo capitolo verrà descritta la parte sperimentale relativa ad una configurazione Post Magnetron Cilindrico, progettata e realizzata appositamente per questo lavoro di tesi. Questo è stato realizzato tenendo in considerazione i vari problemi, che si erano riscontrati utilizzando il primo prototipo del laboratorio. Verranno analizzati in dettaglio i componenti principali, le caratteristiche della sorgente costruita, i vari parametri per ottimizzarla e le prove di deposizione effettuate.*

## 5.1 Il nuovo sistema da vuoto

Dati i vari problemi visti ed analizzati nel capitolo precedente, è stato deciso di realizzare un nuovo sistema da vuoto polivalente, in grado di funzionare sia in configurazione a triodo (Capitolo 6) che in post magnetron cilindrico. Si è utilizzata una croce e collocata verticalmente rispetto al sistema di pompaggio, costituito da una pompa primaria a secco di tipo TriScroll da 300 l/s, come nella configurazione precedente, collegata ad una pompa turbomolecolare della Pfeiffer, in questo caso da 500 l/s. Nella croce si è deciso di collegare la valvola di venting, la UHV all metal valve con leak valve e shut-off per l'ingresso e la regolazione dell'Argon, due vacuometri, uno di tipo full Range, come in precedenza, e uno di tipo capacitivo ( $10^1 - 10^{-4}$  mbar), necessario per le deposizioni, in quanto il Pirani del Full-Range viene influenzato dalla variazione di temperatura.

Sopra alla croce è stato montato un cluster, ovvero una croce di forma sferica a 6 uscite, in modo tale da poter collegare la maggior parte dei componenti del triodo nel piano orizzontale di questo e la camera da vuoto del post magnetron nell'uscita all'estremità superiore del cluster, come si può vedere dalle figure sottostanti:



**Figura 5.1** Rendering 3D del sistema da vuoto per Post Magnetron (sinistra) e Triodo(destra)

### 5.1.1 La realizzazione del nuovo catodo

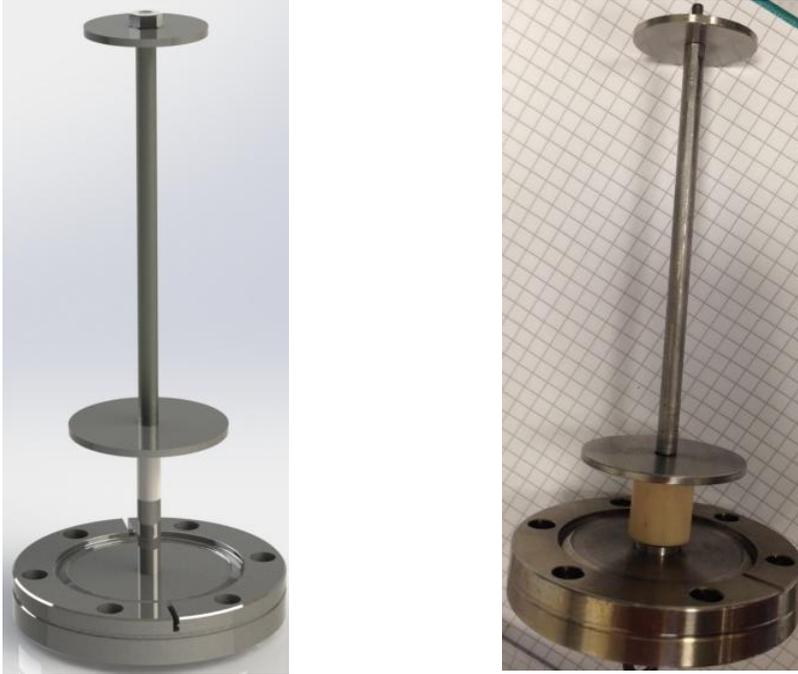
Visti i limiti del catodo precedente, ne è stato progettato e realizzato uno nuovo per il post Magnetron cilindrico, adattato per essere inserito nella camera da vuoto utilizzata precedentemente. Questo è così costituito:

- Target e Wings in Niobio;
- Passante ceramico cavo;
- Passante saldato esternamente ad una flangia CF35.

Il progetto consta di una modifica sostanziale rispetto al precedente, in quanto risulta privo di componenti a potenziale a meno di target e wings (grazie al passante ceramico). Così facendo si dovrebbe eliminare il problema dovuto ad accensione di plasma in luoghi non desiderati. Inoltre, si è deciso di realizzare inizialmente le wings con diametro maggiore rispetto allo scopo del lavoro, per effettuare varie prove andando via via a diminuirne il diametro. Le dimensioni dei componenti realizzati sono le seguenti:

- Nr.2 Target in Nb,  $\varnothing = 5 \text{ mm}$ ,  $l = 100 \text{ mm}$  e  $l = 150 \text{ mm}$ ;
- Nr.3 Wings inferiori,  $\varnothing_{1,2,3} = 30 - 20 - 15 \text{ mm}$ ,  $s = 2 \text{ mm}$ ;
- Nr.3 Wings superiori,  $\varnothing_{1,2,3} = 35 - 20 - 15 \text{ mm}$ ,  $s = 2 \text{ mm}$ .

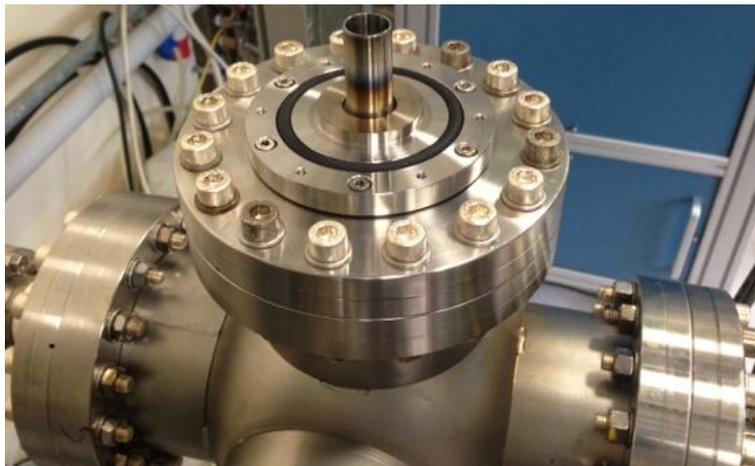
Si è deciso, quindi, di saldare un passante ceramico alla flangia Conflat 35 con inserita una barretta cilindrica in acciaio (la quale trasferirà il potenziale applicato) e un anello ceramico ausiliario attorno al passante.



**Figura 5.2** *Rendering 3D e foto del nuovo catodo con wings e isolatore ceramico*

### **5.1.2 La camera da vuoto**

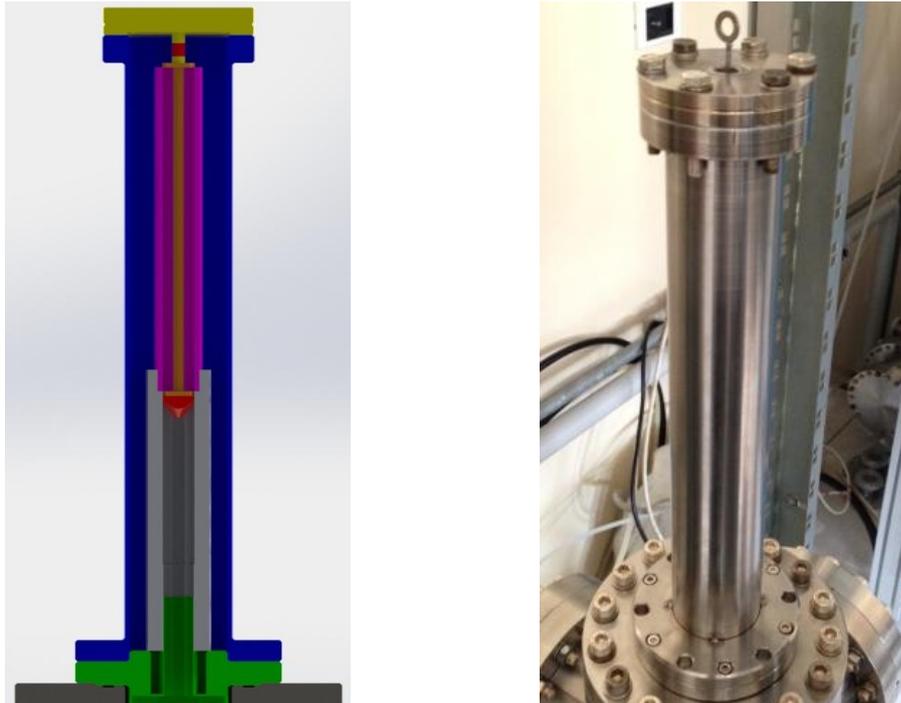
La camera da vuoto del nuovo Post Magnetron è la medesima della precedente per quanto riguarda l'involucro superiore esterno e viene connessa al nuovo sistema da vuoto tramite flangia *CF100*, modificata nella parte superiore per inserirvi il supporto alla camera stessa.



**Figura 5.3** *Immagine del cluster e della base della nuova camera da vuoto*

Dall'immagine si può notare il tubo centrale attraverso cui viene evacuata la camera di processo e la flangia connessa ad esso, utilizzata come base di

appoggio per il supporto del substrato. A questa viene connessa tramite o-ring in Viton la camera da vuoto, utilizzata anche per la configurazione precedente, anche se vi è una differenza sostanziale che consiste nell'aver nell'estremità superiore il catodo e non più un oblò. Inoltre, dalla sezione del Rendering 3D, si può vedere il catodo colorato in arancione con le wings (rosse) da 15 mm, inserito all'interno del substrato (rosa) con relativo supporto (grigio).



**Figura 5.4** Rendering in sezione dei componenti del sistema ed immagine della camera da vuoto

## 5.2 L'ottimizzazione dei parametri

Sono state effettuate varie prove per l'ottimizzazione dei parametri di processo, quali ad esempio, il campo magnetico delle bobine, la pressione di lavoro, il diametro delle Wings e di conseguenza corrente e tensione da applicare al catodo. La conoscenza dei valori opportuni di utilizzo e le variazioni che subisce l'intero processo, nel momento in cui uno di questi varia, risulta essenziale, in quanto da questi parametri dipendono significativamente:

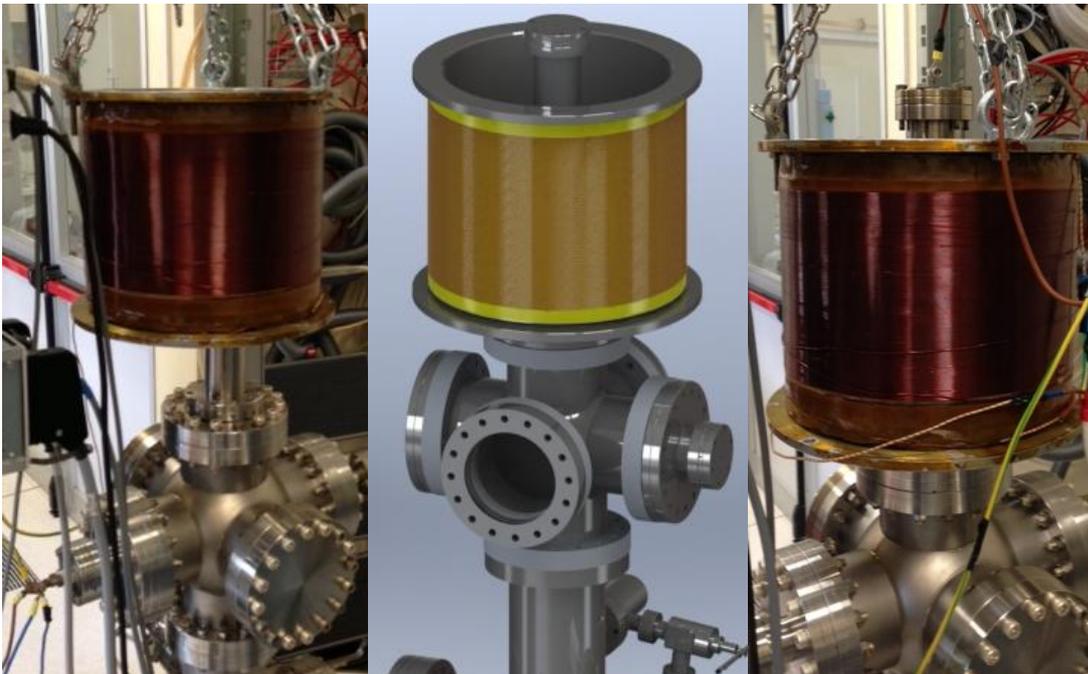
- il libero cammino medio;
- la ionizzazione del plasma;

- la qualità del film cresciuto (porosità e adesione);
- il deposition rate.

### 5.2.1 Il posizionamento della bobina

La bobina è stata posizionata in modo tale da avere il suo centro in altezza coincidente con la metà del target in Niobio, siccome si vorrebbero linee di campo all'interno del sistema parallele alla superficie del target. A questa viene dato il nome di posizione 1, per confrontarla con le variazioni successive.

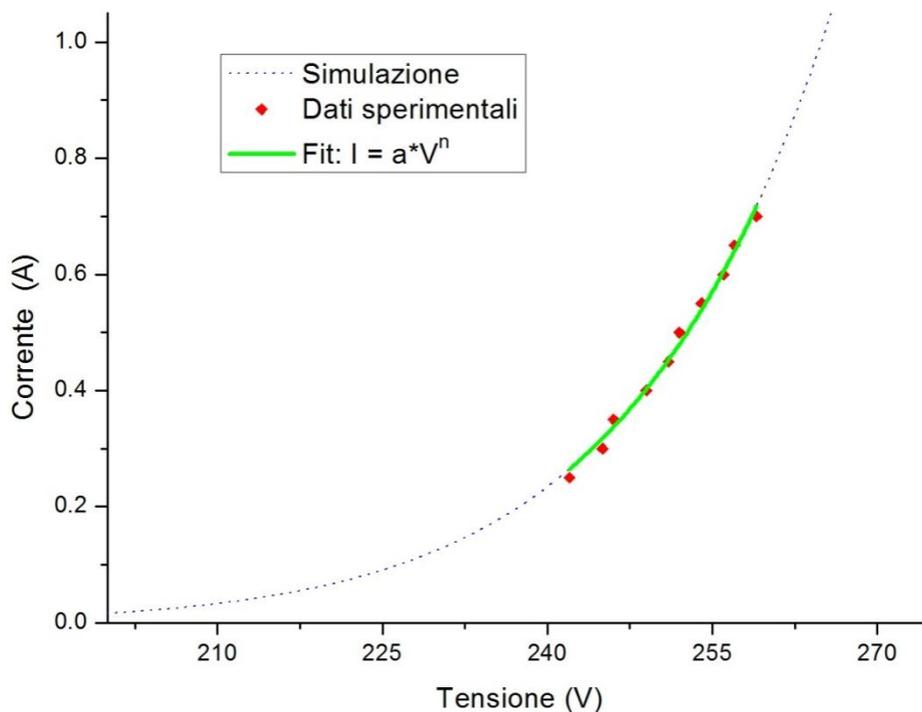
Questa bobina, però, è stata realizzata per altri scopi precedenti a questo lavoro, di conseguenza le linee di campo al suo interno non risultano essere parallele alla superficie del target per tutta la sua lunghezza (cfr. 5.2.3). Si è deciso, quindi, di variare e regolare la sua posizione manualmente, considerando l'efficienza di ionizzazione del plasma, impostando una corrente al catodo fissa e alimentando la bobina in corrente, andando a monitorare la tensione al catodo, considerando che una minor tensione è il risultato di una ionizzazione più efficiente. Così facendo si è ottenuta una posizione ottimale per il processo, che definiamo posizione 2.



**Figura 5.5** Rendering 3D del sistema con bobina (centro) ed immagini relative alla posizione 1 (sinistra) e 2 (destra)

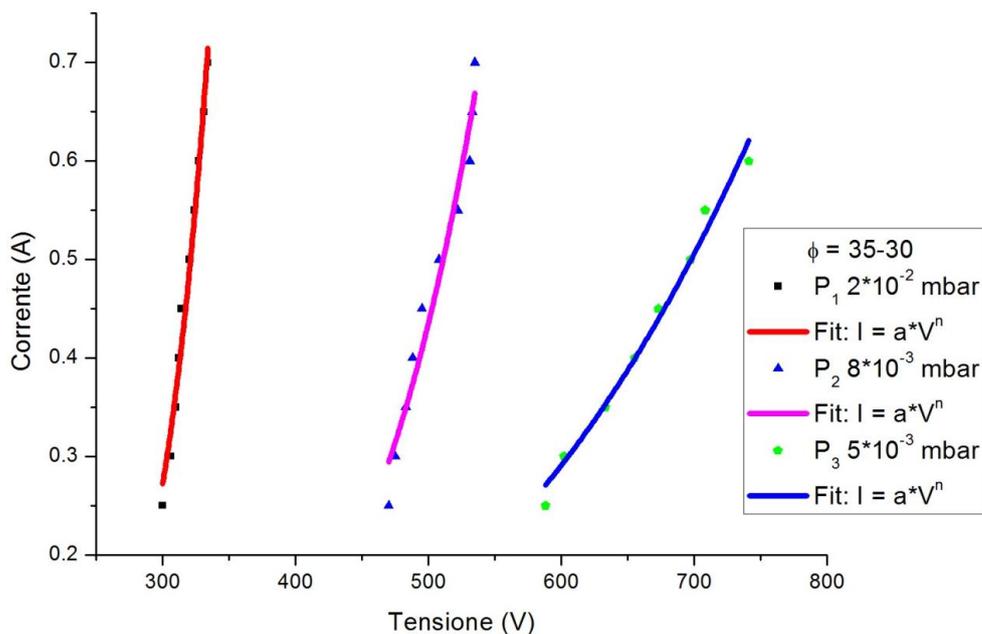
Successivamente sono state effettuate varie curve caratteristiche  $I/V$  per il Post-Magnetron a diverse pressioni, confrontando le due posizioni della bobina. In questo modo è stato possibile verificare l'efficienza di ionizzazione e quanto possa influire una posizione corretta o meno di questa. Tuttavia, va specificato che tutte le seguenti curve sono state prese in un tempo molto breve, approssimativamente nell'ordine di 1 *minuto*, visto che per tempi maggiori si ottengono valori nettamente differenti, come vedremo più avanti, in 5.3.

Prima di visualizzare ed analizzare le curve sperimentali si riporta una simulazione per la formula empirica ricavata da Thornton discussa nel Capitolo 3, inserita all'interno di un set di dati sperimentali. Questa risulta utile per capire l'andamento teorico per i fit effettuati successivamente, poiché a basse correnti e tensioni non è possibile acquisire dati, perché vi è fisicamente un potenziale d'innesco descritto dalle curve di Paschen (cfr. 2.6.1); inoltre, ad un certo valore superiore la curva sperimentalmente dovrebbe cambiare, passando in regime di emissione termoionica (cfr. 5.3):



**Figura 5.6** Grafico della curva V-I con dati sperimentali e simulazione

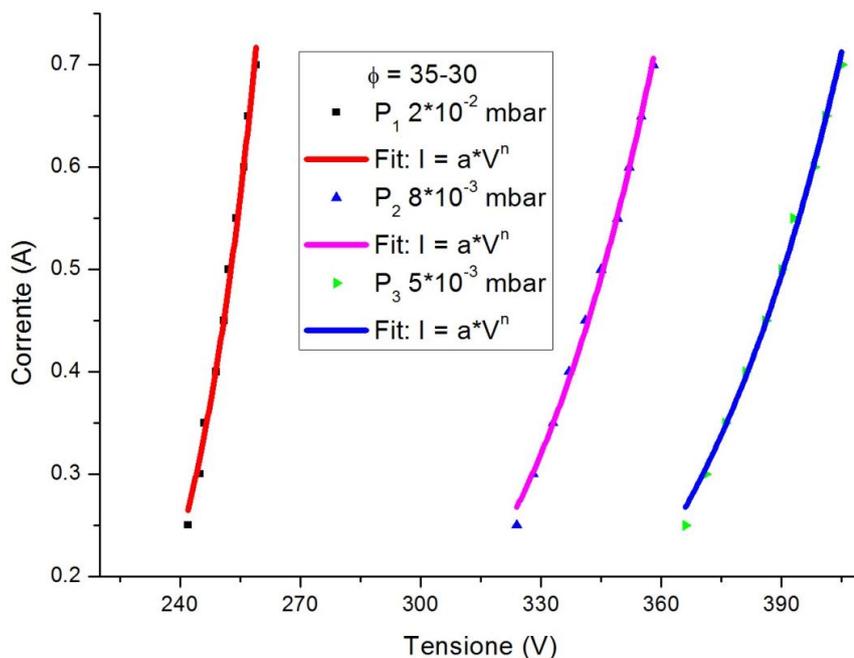
Si analizzano ora le curve sperimentali ottenute; per quanto riguarda la posizione 1, i risultati sono i seguenti:



**Figura 5.7** Curve V-I a diverse pressioni di lavoro per la posizione 1

Le curve in figura danno informazioni riguardo all'efficienza di ionizzazione del plasma, in quanto, come suddetto, più efficiente è la ionizzazione tanto minore risulta la tensione necessaria per raggiungere una data corrente catodica a parità di pressione; di conseguenza meno energia è necessaria per ottenere un deposition rate fissato.

Per quanto riguarda invece la posizione 2:



**Figura 5.8** Curve V-I a diverse pressioni di lavoro per la posizione 2

Entrambe le prove sono state effettuate utilizzando una wing superiore di diametro  $\varnothing = 35 \text{ mm}$  e una wing inferiore di diametro  $\varnothing = 30 \text{ mm}$ . Confrontando i dati si nota chiaramente che i valori della seconda posizione risultano decisamente migliori rispetto alla precedente, visto le minori tensioni in gioco.

Posizione Bobina	Pressione 1	Pressione 2	Pressione 3
1	9.0	6.4	3.6
2	14.7	9.7	9.6

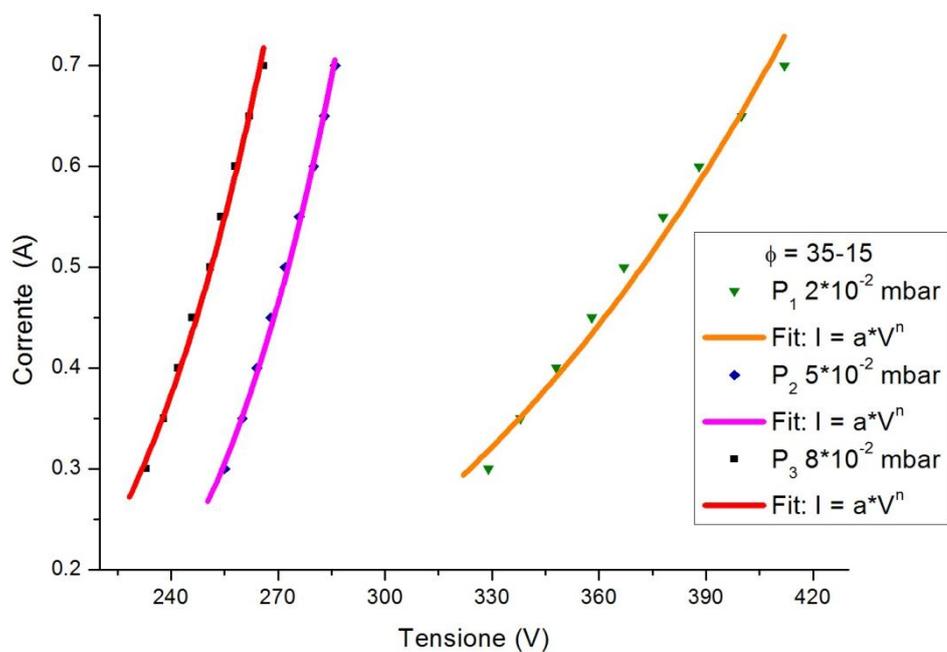
**Tabella 5.1** Indici  $n$  ottenuti a varie pressioni per le due posizioni della bobina

### 5.2.2 Il diametro delle wings

Dopo aver individuato la posizione ottimale per la bobina, si è proceduto a “campionare” varie wings di diametro differente analizzandone l’efficienza tramite curve caratteristiche  $I/V$ . Si è valutato, perciò, la variazione di  $n$ , definito anche come fattore di qualità del magnetron, per varie pressioni riducendo il diametro delle wings. Sono state testate le seguenti wings, variando diametro **superiore** ed *inferiore*:

1. **35** – 30, già utilizzate in precedenza;
2. **35** – 20;
3. **35** – 15;
4. **20** – 15;
5. **15** – 15.

A titolo esemplificativo, si riporta qui solo un ulteriore grafico, relativo alla coppia 35 – 15, mentre per tutti gli altri fit si rimanda all’Appendice A:



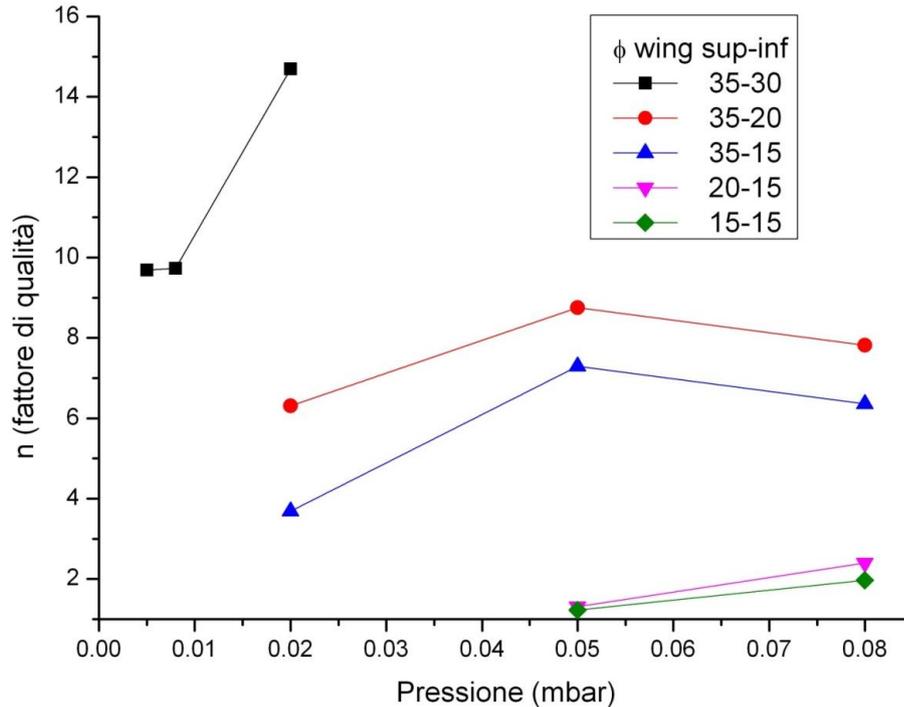
**Figura 5.9** Curve V-I con wings di diametro inferiore

Dai fit dei precedenti grafici per tutte le variazioni in diametro si è potuto risalire al parametro riguardante il fattore di qualità, in funzione della pressione di lavoro. I valori ottenuti dalle varie prove sono esposti in tabella:

Pressione / $\emptyset$ wings	$5 \cdot 10^{-3}$ [mbar]	$8 \cdot 10^{-3}$ [mbar]	$2 \cdot 10^{-2}$ [mbar]	$5 \cdot 10^{-2}$ [mbar]	$8 \cdot 10^{-2}$ [mbar]
35-30 mm	9.69	9.73	14.69	-	-
35-20 mm	-	-	6.31	8.75	7.82
35-15 mm	-	-	3.69	7.29	6.36
20-15 mm	-	-	-	1.31	2.40
15-15 mm	-	-	-	1.22	1.97

**Tabella 5.2** Indici n ottenuti a varie pressioni per le differenti wings utilizzate

L'andamento collettivo può essere visto riportando assieme i valori ottenuti in un grafico pressione versus n:



**Figura 5.10** Grafico  $p$  vs  $n$  per le wings di diametro differente

Si può osservare che spostandosi a pressioni inferiori si ha che  $n$  tende a diminuire, inoltre dal grafico si può constatare che, come ci aspettavamo, riducendo le dimensioni delle wings si ha un peggioramento del post magnetron.

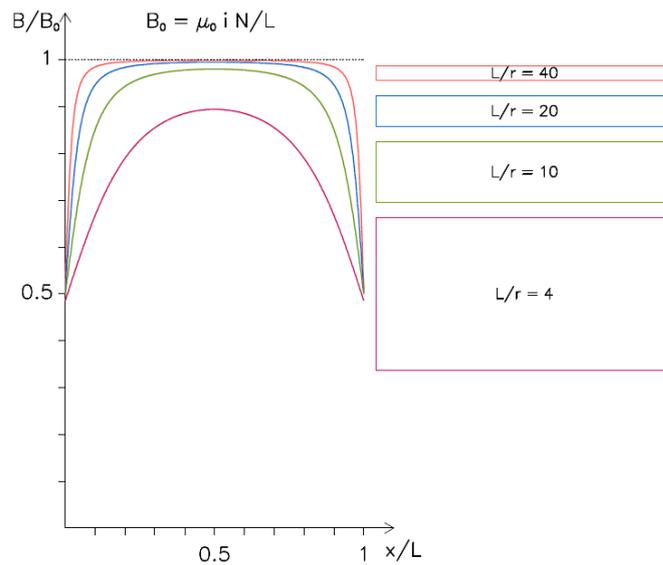
La configurazione adatta (dato  $\phi_{int} = 18mm$  del substrato), per permettere la deposizione via Post Magnetron cilindrico, non permette di avere wings di diametro maggiore di circa  $15mm$ , per l'ovvia considerazione dello spazio disponibile internamente, ma è anche opportuno lasciare alcuni millimetri di distanza dalle pareti per evitare probabili cortocircuiti tra wings e substrato.

Se si considera l'equazione empirica (cfr. 3.7.3.4), dove  $W$  rappresenta la larghezza "libera" delle wings, possiamo tener conto che, se aumentiamo il campo magnetico entro un certo range, possiamo teoricamente utilizzare wings di diametro inferiore. I test realizzati per migliorare l'indice  $n$ , sono:

- aggiungere una seconda bobina per aumentare il rapporto  $L/r$ ;
- modificare la configurazione delle linee di campo magnetico (cfr. 5.2.4).

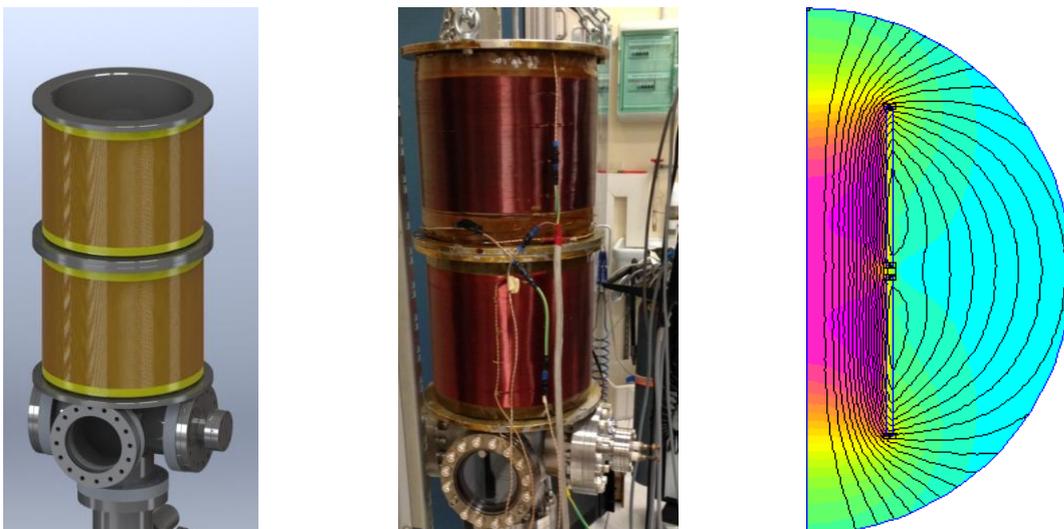
### 5.2.3 Le bobine in serie: il rapporto $L/r$

Se si considerano le linee di campo ottenute teoricamente da bobine aventi una certa lunghezza  $l$  e un certo raggio interno  $r$ , si ha che l'andamento è dovuto proprio al rapporto lunghezza/raggio interno, come si può vedere dal seguente grafico:



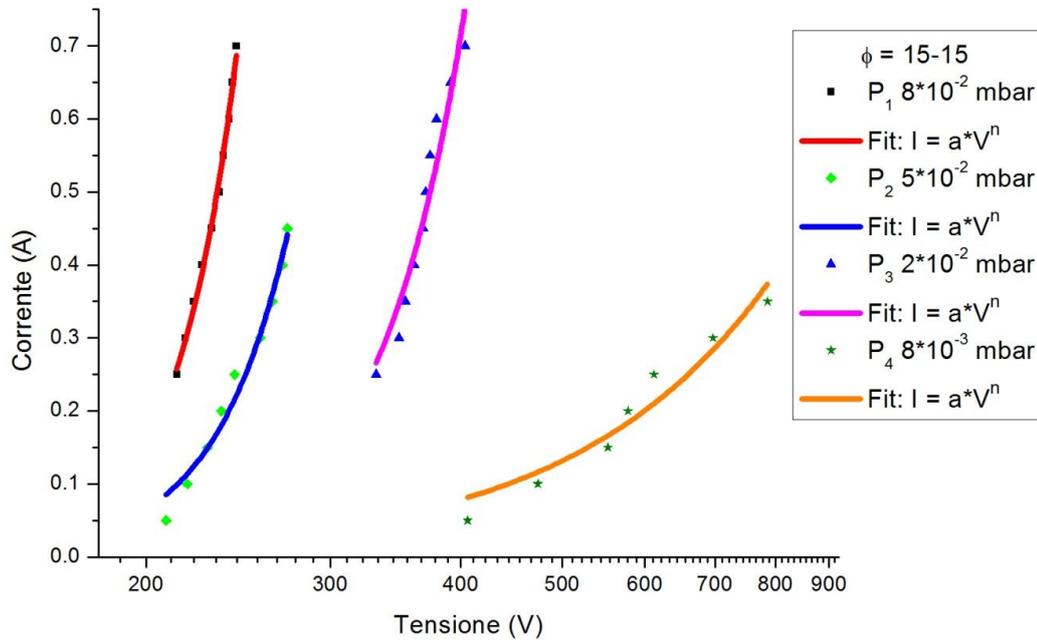
**Figura 5.11** Andamento delle linee di campo magnetico al variare del rapporto  $L/r$

Siccome l'obiettivo è realizzare linee di campo magnetico all'interno della bobina che siano parallele alla superficie del target, si è pensato di collegare in serie un'ulteriore bobina, identica a quella utilizzata fino ad ora, per aumentare il rapporto  $L/r$ :



**Figura 5.12** Rendering 3D, fotografia e simulazione FEMM delle 2 bobine in serie

La prima operazione, effettuata dopo aver controllato il campo magnetico ed il corretto collegamento delle due bobine in serie, è stata di ottenere le curve caratteristiche utilizzando le wings da 15 – 15 mm:



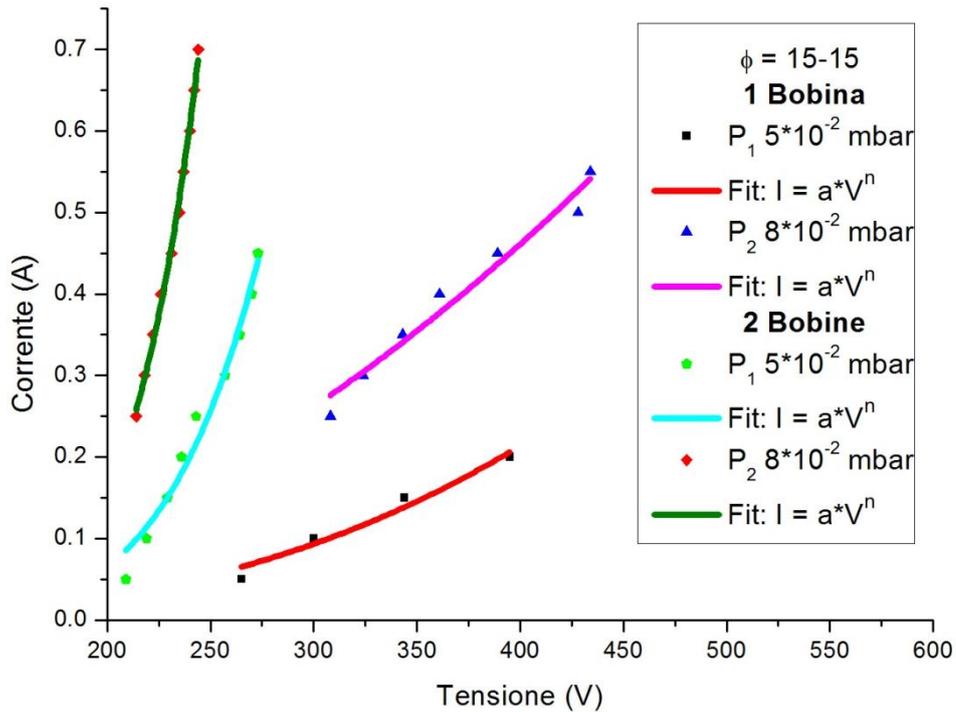
**Figura 5.13** Curve  $V$ - $I$  per diverse pressioni utilizzando le due bobine in serie

Si sono poi confrontati i valori ottenuti con quelli ricavati precedentemente utilizzando una sola bobina, come si evince dalla tabella seguente:

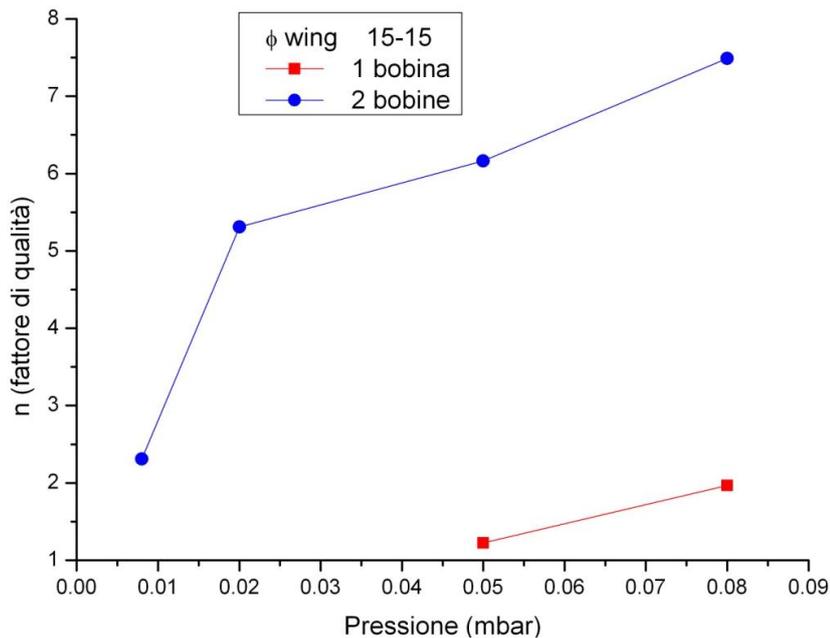
Pressione	$8 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-2}$
15-15mm	mbar	mbar	mbar	mbar
1 bobina	-	-	1.22	1.97
2 bobine	2.31	5.31	6.16	7.49

**Tabella 5.3** Indici  $n$  a diverse pressioni utilizzando 1 o 2 bobine

Come si può notare, l'efficienza del sistema è nettamente migliorata dopo questo accorgimento. Di seguito, vengono riportati i grafici relativi alla curva caratteristica  $I/V$  e  $n$  versus  $P$ , riportando assieme i dati relativi all'utilizzo di wings 15 – 15 mm, solamente per le pressioni in comune:



**Figura 5.14** Confronto delle curve V-I per 1 e 2 bobine a diverse pressioni



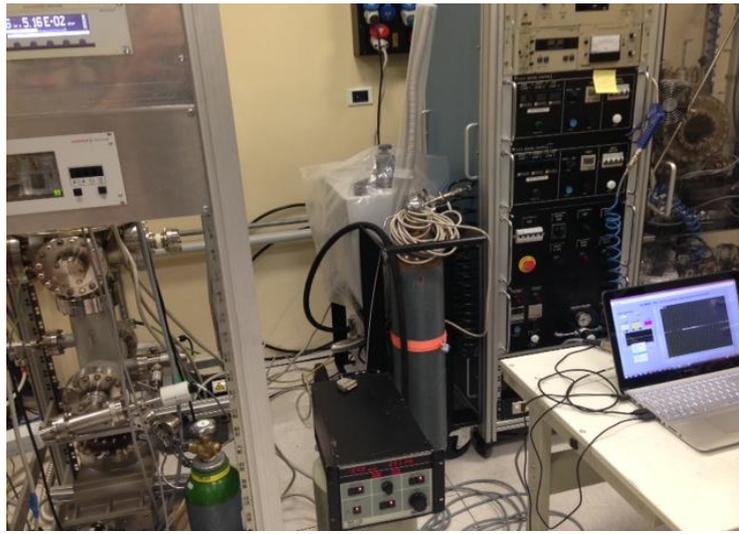
**Figura 5.15** Grafico  $p$  vs  $n$  per 1 e 2 bobine

Come si può notare, il rapporto  $L/r$  influisce molto e di fatto già un raddoppio porta ad un miglioramento sostanziale.

Siccome le pareti della camera da vuoto sono ad una distanza di 2 cm dal catodo, si è deciso di introdurre un tubo di diametro interno pari al substrato da

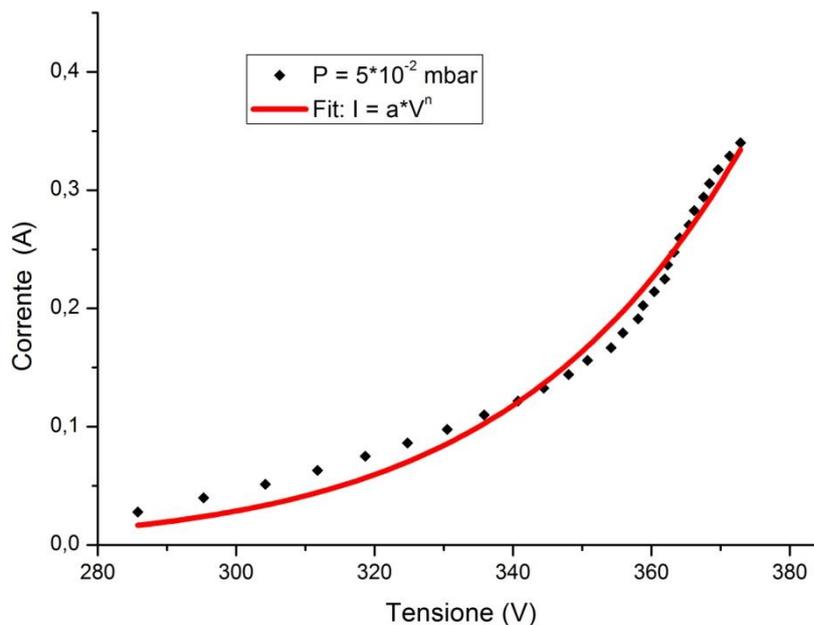
depositare (18 mm), per avere un'idea più precisa sul funzionamento del Magnetron in presenza di questo.

Al fine di acquisire curve di caratterizzazione in modalità automatica, si è utilizzato un programma LabView con scheda di acquisizione dati. Il programma, attraverso la scheda NI usb-6009, si interfaccia con il power supply MDX-1.5K utilizzato fino ad ora. Si è quindi proceduto all'acquisizione:



**Figura 5.16** Fotografia dell'equipaggiamento composto da pc, alimentatore e sistema da vuoto

La curva è di seguito esposta:

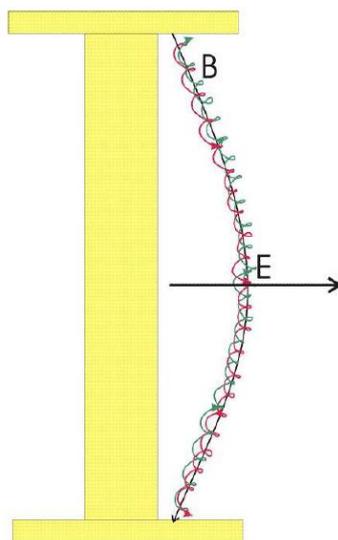


**Figura 5.17** Curva V-I ottenuta utilizzando il programma automatico

Dal fit effettuato sui dati sperimentali, si è ottenuto un indice  $n$  pari a 5.6, quindi leggermente inferiore rispetto alla prova precedente senza il substrato e con tensioni maggiori, ma comunque buono, dunque il sistema è in grado di funzionare correttamente.

#### 5.2.4 La modifica della configurazione delle linee di campo

Un'ulteriore prova consiste nel provare ad utilizzare un confinamento di campo magnetico differente, in modo tale da avere le linee di campo a forma di “collo di bottiglia”, cercando cioè di ottenere linee di campo rassomiglianti a semicerchi lungo la lunghezza del target e che vadano a densificarsi in prossimità delle wings, similmente ad alcune prove effettuate in un precedente lavoro di tesi all'interno di questo laboratorio<sup>13</sup>:



**Figura 5.18** Schema del confinamento assiale spanciato in prossimità del catodo

Si è cercato, perciò, di modificare la distribuzione delle linee di campo aggiungendo altre due bobine aventi  $L/2$  e  $r$  uguale alle precedenti, rispettivamente una sopra e l'altra sotto, alle bobine utilizzate in precedenza. Per ottenere linee di campo “spanciate” all'esterno della zona centrale, è necessario alimentare le due bobine all'estremità con un campo magnetico maggiore rispetto a quello imposto alle bobine centrali.

Sono state collegate in serie a 2 a 2, le due centrali in un circuito e quelle alle estremità in un altro in modo tale da alimentarle separatamente per modificare  $I$  e quindi  $B$ :



**Figura 5.19** *Rendering 3D e fotografia relative alle 4 bobine collegate in serie*

Con questa configurazione sono state provate varie pressioni per diverse applicazioni di campi magnetici differenti, ottenendo però risultati peggiori rispetto alle sole due bobine centrali, anche se migliori rispetto all'applicazione di una sola bobina. Inoltre, vi sono state alcune difficoltà di posizionamento e movimentazione, dato il peso complessivo e l'ingombro in altezza.

### **5.3 Il regime di emissione termoionica**

Visti gli spessori di ricoprimento richiesti ( $\sim 5 \mu m$ ), è stata posta l'attenzione sul cosiddetto high-rate sputtering, soprattutto per la possibilità di ridurre i tempi di deposizione. L'high-rate sputtering consiste nel portare il catodo a correnti elevate, in modo tale che le alte temperature raggiunte a causa del bombardamento ionico portino il target ad emettere elettroni per effetto termoionico. Questi elettroni alimentano la scarica aumentando la ionizzazione del plasma. In realtà, il parametro da tenere in considerazione è la densità di

corrente, giacché il target da noi utilizzato non presenta grandi dimensioni e di conseguenza basteranno correnti inferiori rispetto alle curve teoriche (cfr. 2.6.2).

Vi sono però anche delle limitazioni fisiche che vanno considerate per questo regime. Principalmente, le condizioni necessarie per poter avere high rate sputtering sono tre:

- a) elevata densità di potenza sul target;
- b) elevato sputtering yield del materiale impiegato come target;
- c) pressione relativamente alta del gas inerte.

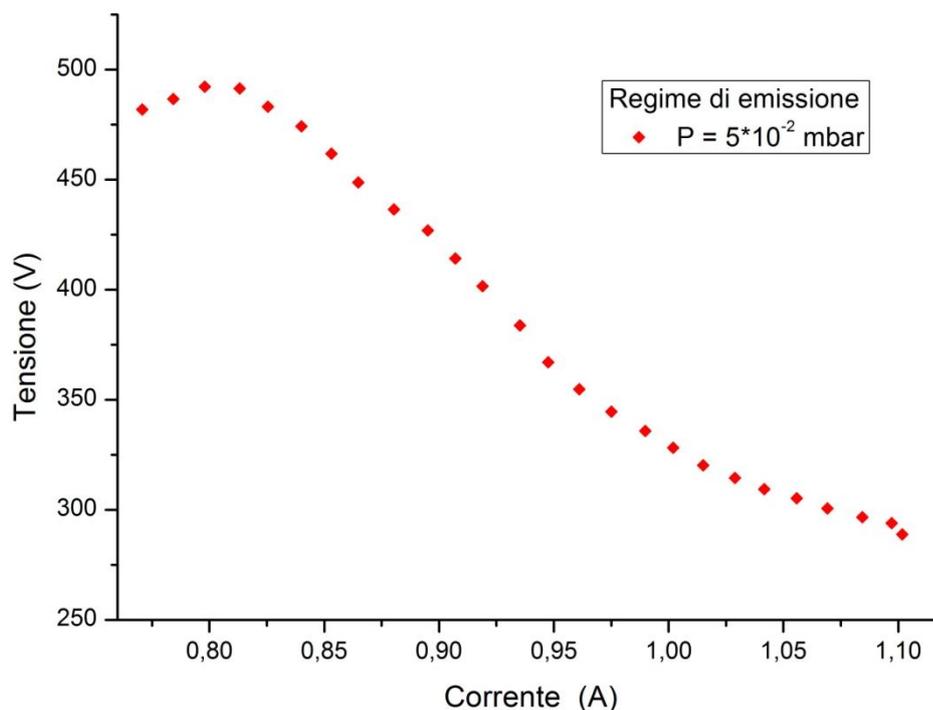
Risulta palese che l'high-rate sputtering non può avvenire a pressioni troppo basse, dove il numero di particelle cariche è insufficiente a sostenere la scarica. Un'altra importante limitazione è che l'elevato rate di deposizione causa importanti aumenti della temperatura di target e substrato. Per il primo bisognerebbe prendere in considerazione la possibilità di un raffreddamento, anche se, nel nostro caso, risulta di difficile attuazione, date le dimensioni in gioco; il riscaldamento del substrato può invece influenzare il meccanismo di crescita del rivestimento e altresì impedisce l'applicazione nei processi in cui risulta necessario lavorare a basse temperature, come, ad esempio, con substrati a basso punto di fusione. Studi contemporanei indicano che ad elevate densità di potenza, oltre allo sputtering, si verifica anche una parziale evaporazione del target, aumentando la velocità di deposizione, ma allo stesso tempo questo può essere causa di una sostanziale disomogeneità strutturale del film depositato<sup>30,31</sup>.

Si è deciso pertanto, di testare il target in Niobio, cercando di densificare il plasma portando il catodo stesso in regime di emissione termoionica, senza l'ausilio di una sorgente esterna di elettroni, a differenza del Triodo che verrà discusso nel prossimo capitolo. Nella curva della glow discharge (cfr.2.6.2), si vede come, aumentando la corrente, si arrivi ad un certo punto dove la tensione crolla istantaneamente e si passa dal regime di Abnormal Glow Discharge (normalmente utilizzato nei processi di sputtering) a quello di Arco. Questa variazione sostanziale avviene perché, a quelle potenze, il bombardamento ionico sul target riscalda quest'ultimo a tal punto da innescare l'emissione di elettroni per effetto termico.

La configurazione a Post Magnetron è adatta a questo tipo di sputtering, in quanto a differenza di altre presenta:

- elevata capacità di confinamento;
- bobine esterne per la produzione di campo magnetico, le quali permettono di modulare il campo per effettuare vari test, a differenza dei magneti.

Si è deciso di provare ad utilizzare il sistema in questo regime per depositare sui campioni, utilizzando i parametri precedenti e facendo alcune prove monitorando la tensione in funzione della corrente e del tempo. Di seguito è riportata la caratterizzazione  $I - V$  effettuata; si può vedere come sia ben visibile il passaggio dal regime di Abnormal Glow Discharge a quello di emissione termoionica. Si è scelto di riportare solamente la zona di emissione, tralasciando il regime precedente, già visto nelle curve precedenti.



**Figura 5.20** Curva  $V-I$  nel regime di emissione termoionica

Si può osservare come vi sia il cambio di regime con la tensione che presenta un calo di circa  $180V$ . Per questa prova si sono utilizzate correnti maggiori rispetto alle precedenti ed il cambio di regime è avvenuto dopo circa  $1$  minuto. Si è provato a stabilire una corrente di prova per depositare in questo

regime (0.5A), monitorando la tensione in funzione del tempo per avere un'idea chiara di come si comporti il Magnetron, al fine di evitare una possibile fusione del catodo in caso di eccessiva densità di corrente:

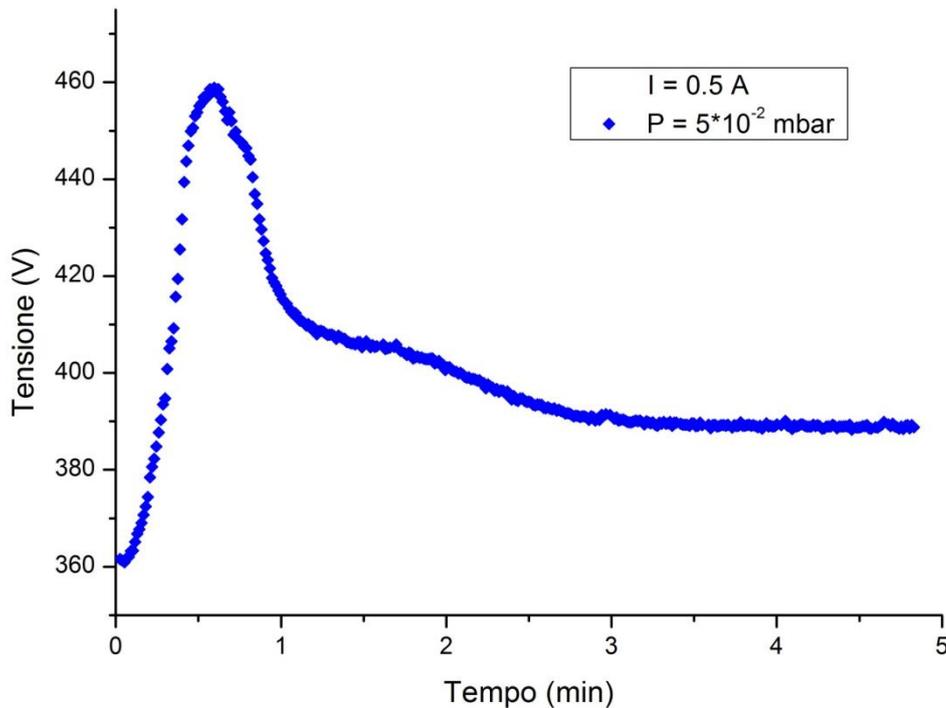


Figura 5.21 Grafico  $V$  vs  $t$  durante il processo a corrente costante

## 5.4 L'analisi dei campioni

Dopo aver verificato il corretto funzionamento del sistema ed ottimizzato alcuni parametri, tra i quali la posizione delle bobine, il diametro delle wings e il regime di lavoro, si è proceduto cominciando a depositare all'interno di tubi aventi diametro interno pari a 18 mm, come da obiettivo. Di seguito verranno descritte tutte le prove svolte per i vari campioni, analizzando in dettaglio le variazioni effettuate di volta in volta. Per tutte le prove effettuate è stato scelto di mantenere la stessa posizione delle bobine trovata precedentemente, per motivi di efficienza ed anche per avere informazioni confrontabili e processi riproducibili utilizzando gli stessi parametri.

### 5.4.1 La deposizione di Niobio

Le prime prove di deposizione su substrato sono state effettuate con il catodo in Niobio di lunghezza pari a 100 mm, utilizzato in precedenza. Si è deciso di effettuare alcune deposizioni, variando le pressioni di lavoro e/o l'intensità del campo magnetico delle bobine ed anche la corrente al catodo.

Il Niobio è l'elemento 41 collocato nel gruppo V della tavola periodica degli elementi. È un metallo di transizione che si presenta grigio, duttile, con reticolo cubico a corpo centrato. Viene ampiamente utilizzato sottoforma di metallo e leghe soprattutto nell'industria di processo, per tecniche di vuoto, in dispositivi chirurgici e per l'industria automobilistica<sup>1</sup>. Nonostante abbia un elevato punto di fusione in forma elementare (2.477 °C), ha una densità bassa in confronto ad altri metalli refrattari. Inoltre è resistente alla corrosione e presenta proprietà superconduttive quando viene raffreddato al di sotto della sua temperatura critica, pari a 9.2 K.

#### 5.4.1.1 Il substrato di acciaio con quarzi

Le prove di deposizione sono state effettuate inserendo, come substrato, il tubo di acciaio con finestre per quarzi (cfr. 4.6), eseguendo deposizioni con parametri differenti, qui esposti:

Prove	P <sub>base</sub> [mbar]	P <sub>lavoro</sub> [mbar]	I <sub>catodo</sub> [A]	V <sub>catodo</sub> [V]	t <sub>lavoro</sub> [min]	I <sub>coil</sub> [A]	B <sub>coil</sub> [G]	V <sub>coil</sub> [V]	W <sub>coil</sub> [KW]
1	1*10 <sup>-6</sup>	2*10 <sup>-2</sup>	0.4	511	10	2	238	500	1
2	4*10 <sup>-6</sup>	5*10 <sup>-2</sup>	0.5	382	10	2	238	500	1
3	7*10 <sup>-6</sup>	5*10 <sup>-2</sup>	0.5	341	10	2.5	298	600	1.5
4	7*10 <sup>-7</sup>	8*10 <sup>-2</sup>	0.5	352	5	2	238	500	1

**Tabella 5.4** Prove di deposizione di Niobio su quarzi

Si è deciso di variare a turno alcuni parametri, per capire la loro influenza sul processo e sul ricoprimento finale. In particolare sono state variate la pressione di lavoro, la corrente al catodo ed il campo magnetico generato dalle bobine.

### 5.4.1.2 L'analisi dello spessore

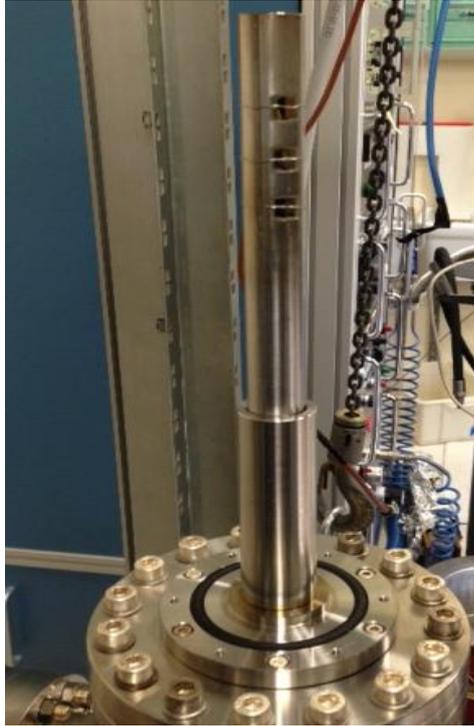
Per le varie prove sono stati misurati gli spessori relativi a 6 quarzi; tuttavia, alcuni dati non sono presenti, poiché i quarzi ottenuti risultavano delaminati. La numerazione è crescente dal basso verso l'alto e continua nel lato opposto con lo stesso ordine.

Prova	Quarzo	Spessore in 10 min [ $\mu\text{m}$ ]	Deposition rate [nm/min]
1	1	1.994	199
	1	2.250	225
2	2	3.767	377
	3	3.447	345
	6	2.238	224
3	1	2.885	289
	2	2.844	284
	3	3.459	346
	4	4.003	400
	5	2.829	283
	6	2.900	290
4	1	1.826	366
	2	1.853	370
	3	2.360	472
	4	1.809	362
	5	1.687	338
	6	1.512	302

**Tabella 5.5** Spessori analizzati al profilometro e deposition rate calcolato per le deposizioni

Si può notare come in tutte e 4 le prove effettuate, vi sia della disuniformità in termini di spessore lungo la lunghezza del substrato. I risultati peggiori sono stati ottenuti con la pressione più bassa (prova 1), inoltre dei 6 quarzi inseriti è stato possibile analizzarne uno solamente, visto che gli altri risultavano delaminati. Il deposition rate più elevato, invece, è stato ottenuto con le prove 3 e 4, le quali si diversificano in termini di pressione e intensità del campo magnetico.

Ad ogni modo, confrontando gli spessori ottenuti con il precedente sistema, si è osservato un incremento prestazionale notevole, visto che si è passati da un deposition rate medio di  $\approx 10 \text{ nm/min}$  a valori di  $\approx 350 \text{ nm/min}$ . Questo confronto è puramente indicativo, poiché i materiali depositati ed il regime di funzionamento del sistema sono diversi.



**Figura 5.22** Immagine del substrato in acciaio porta quarzi inserito sul supporto

### 5.4.1.3 L'analisi microstrutturale: la diffrattometria a raggi X

Tramite diffrazione a raggi X, si è andati a vedere la struttura cristallina del Niobio con la configurazione Post Magnetron sui quarzi depositati. Dall'analisi si è voluto verificare anche la dimensione dei grani cristallini (indice della tendenza più o meno marcata verso l'amorfizzazione) e la presenza di stress residui nel film, determinata calcolando la variazione della distanza interplanare attraverso la legge di Bragg:

$$2d_{(hkl)}\sin\theta = n\lambda \quad \text{Equazione 5.1}$$

e il parametro reticolare con:

$$a = \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \cdot d_{(hkl)} \quad \text{Equazione 5.2}$$

In Tabella 5.6 vi sono i picchi di diffrazione e la loro intensità relativa per un campione standard di polveri di niobio, utili per confrontarli con i risultati ottenuti dalla misurazione sui ricoprimenti<sup>32</sup>.

$2\theta$ (gradi)	Intensità relativa	$d$ (Å)	Indici di Miller (hkl)
38.610	100	2.33	1 1 0
55.660	20	1.65	2 0 0
70.178	32	1.34	2 1 1
83.219	6	1.16	2 2 0
95.578	10	1.04	3 1 0
108.357	1	0.95	2 2 2
122.171	6	0.88	3 2 1

**Tabella 5.6** Picchi di diffrazione delle polveri di Niobio

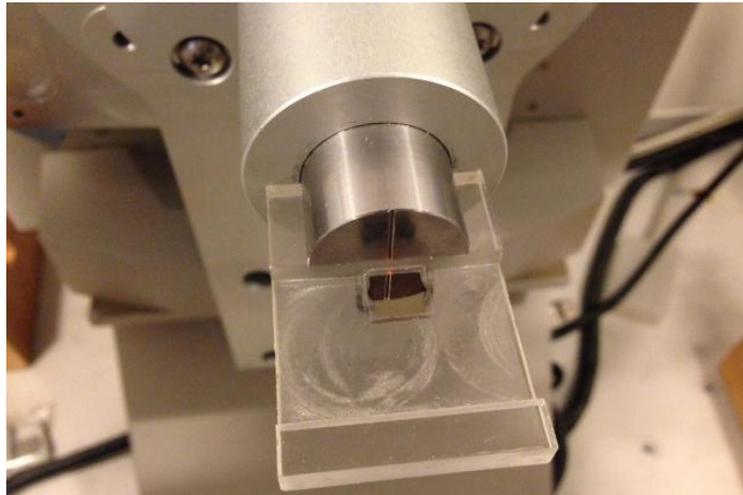
Per l'identificazione e la caratterizzazione dei quarzi depositati, si è utilizzato un diffrattometro di Bragg Philips Xpert-Pro per polveri.

Il fascio a raggi  $X$  è generato da un tubo al  $Cu$  ed il rivelatore è un contatore proporzionale composto da una camera cilindrica con all'interno una miscela d'argon e metano. Questi rivelatori valutano la corrente generata dalla ionizzazione degli atomi del gas per interazione con i raggi  $X$  che lo attraversano.



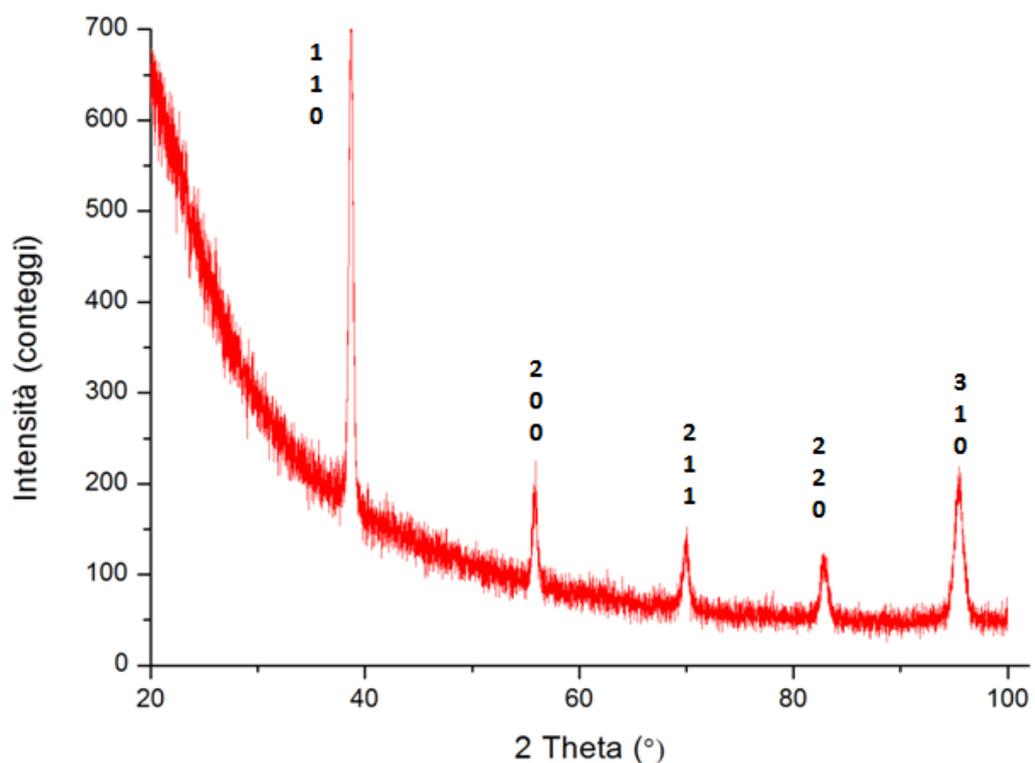
**Figura 5.23** Fotografia dell'interno dell'apparato strumentale utilizzato

Per la caratterizzazione di polveri, la configurazione utilizzata è quella standard del diffrattometro, che consiste in una scansione  $\theta / \theta$ , dove il campione è sempre in una precisa posizione focalizzata, che viene preservata cambiando simultaneamente l'angolo incidente e quello di rivelazione.



**Figura 5.24** Foto di un quarzo in posizione fissata per la scansione

Per la caratterizzazione, sul braccio del detector è stato montato un collimatore per analisi di film sottili da  $0.18^\circ$ ; questo è costituito da una serie di lamine parallele, che limitano l'apertura angolare del fascio in entrata a  $0.18^\circ$ . La scansione, in questo caso, è eseguita con fascio incidente radente al campione, mentre è movimentato il braccio su cui è montato il rivelatore di raggi X. I risultati della scansione sono di seguito esposti:



**Figura 5.25** Spettro XRD sperimentale del film di Niobio depositato su quarzo

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
38.6714	556.87	0.4212	2.32646	100.00
55.8129	91.23	0.6296	1.64584	16.38
69.9029	66.81	0.8538	1.34460	12.00
82.7650	55.24	1.0565	1.16521	9.92
95.3453	138.13	1.0771	1.04192	24.81

**Tabella 5.7** Valori sperimentali ottenuti

Il parametro reticolare calcolato sul picco più intenso corrisponde a 3.29 e confrontando questo con quello del niobio bulk (3.30), si può supporre che questo subisce uno stress di tipo compressivo. Tale risultato potrebbe essere imputabile al substrato di quarzo su cui viene fatto crescere il film.

Per fornire una stima delle dimensioni dei grani cristallini si è utilizzata la formula di Debye – Scherrer, applicandola sempre sul picco più intenso degli spettri di diffrazione, cioè (110), situato attorno a  $2\theta = 38.5^\circ$ :

$$D = \frac{0.9\lambda}{\cos(\vartheta)\Delta(2\vartheta)} \quad \text{Equazione 5.3}$$

dove  $\lambda$  è la lunghezza d'onda della radiazione  $X$  incidente ( $1.5418 \text{ \AA}, K_{\alpha 1}$ ),  $\vartheta$  è l'angolo di diffrazione e  $\Delta 2\vartheta$  l'ampiezza a metà altezza (*FWHM*) del picco di diffrazione considerato, entrambi espressi in radianti. Il valore ottenuto per la dimensione dei grani è pari a  $200 \text{ \AA}$ .

È importante tener conto che questa formula fornisce un limite inferiore della dimensione delle particelle. La ragione di questo è insita nel fatto che una varietà di fattori possono contribuire alla larghezza di un picco di diffrazione, come la dimensione dei cristalliti disomogenea o semplicemente effetti strumentali. Se tutti questi altri contributi per la larghezza del picco sono pari a zero, la larghezza del picco è determinato esclusivamente dalla dimensione dei cristalliti e la formula di Debye-Scherrer coincide con i valori sperimentali. Se, invece, gli altri contributi alla larghezza sono significativi, allora la dimensione dei cristalliti può essere maggiore di quella prevista dalla formula.

#### 5.4.1.4 Conferme del regime di emissione termoionica

Nelle varie deposizioni effettuate in precedenza si è monitorata anche la tensione in funzione del tempo. In particolare, si è notato che questa diminuisce all'aumentare del tempo di deposizione. Sono state fatte due ipotesi:

- calo di tensione, dovuto ad una pulizia iniziale in camera (cfr. 3.6);
- calo di tensione, dovuto al cambio di regime di scarica (cfr. 5.3).

A tal proposito, è stata effettuata un'ulteriore deposizione, ma a correnti inferiori. La prova è stata eseguita con la configurazione magnetica utilizzata in precedenza:

Prova	P <sub>base</sub> [mbar]	P <sub>lavoro</sub> [mbar]	I <sub>catodo</sub> [A]	V <sub>catodo</sub> [V]	t <sub>lavoro</sub> [min]	I <sub>coil</sub> [A]	B <sub>coil</sub> [G]	V <sub>coil</sub> [V]	W <sub>coil</sub> [KW]
Quarzi	4.4*10 <sup>-7</sup>	5*10 <sup>-2</sup>	0.25	480	20	2	238	500	1

**Tabella 5.8** Deposizione su quarzi utilizzando una corrente inferiore

A differenza delle precedenti prove, si è utilizzata una corrente minore, anche se per più tempo, per mantenere il regime di Abnormal discharge. Data la minor corrente in gioco, la deposizione è stata effettuata per il doppio del tempo rispetto alle prove precedenti, tuttavia le bobine si sono fortemente surriscaldate.

Si sono poi misurati gli spessori depositati, con lo stesso metodo utilizzato in precedenza:

Quarzo	Spessore in 20 min [μm]	Deposition rate [nm/min]
1	4.082	204
2	3.548	178
3	3.904	195
4	4.181	209
5	3.610	181
6	4.127	207

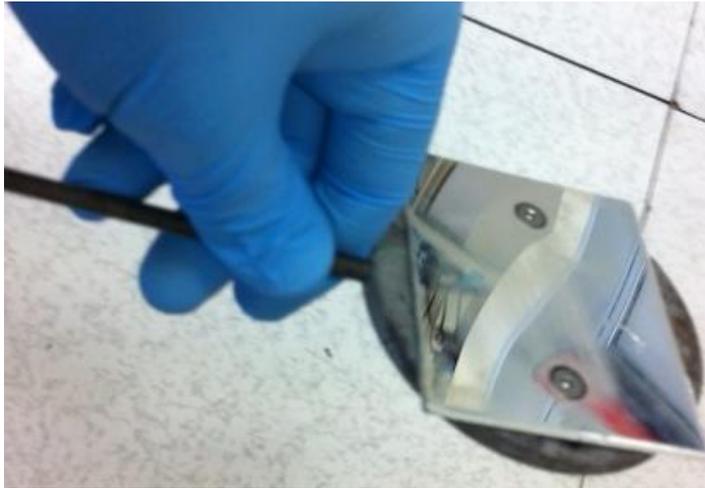
**Tabella 5.9** Spessori analizzati al profilometro e deposition rate calcolato a posteriori

Dall'analisi degli spessori, si può notare come non ci sia dipendenza lineare tra deposition rate e corrente al catodo. Infatti è molto minore, se non quasi

dimezzato, rispetto alle prove precedenti. Oltre a questo aspetto, si è monitorata appositamente la tensione, notando un calo molto lieve.

#### ***5.4.1.5 Realizzazione di uno specchio per monitorare il Plasma***

Per monitorare il plasma in camera, è stato realizzato uno specchio, depositando un film sottile di Argento su un substrato polimerico:



**Figura 5.26** Foto dello specchio realizzato per monitorare visivamente il plasma

La procedura ed i parametri impiegati, sono i seguenti:

1. Pulizia del substrato mediante bagno ad ultrasuoni;
2. Pressione di base =  $5 \cdot 10^{-5}$  mbar;
3. Pressione di processo (argon) =  $5 \cdot 10^{-3}$  mbar;
4. Tempo di deposizione = 8 min;
5. Corrente = 0.2 A.

Per la deposizione, è stato utilizzato un altro sistema da sputtering presente in laboratorio, avente Magnetron 2" planare installato, inoltre il campione è stato posto su un portacampioni rotante durante il processo, per migliorare l'uniformità e per evitare forti riscaldamenti o fusioni del substrato polimerico. Infatti, la rotazione è concepita in modo da far durare un ciclo 20 secondi, in cui il substrato passa sotto al Magnetron solamente per 2 secondi.

### 5.4.1.6 Il substrato di rame

Si è deciso di utilizzare, come substrati di prova, tubi di rame con diametro interno pari a 18 mm, non per le sue caratteristiche in termini di sostituzione dell'Alluminio per il nostro utilizzo, ma per la forte differenza di colore, visibile ad occhio con il ricoprimento di Niobio, dunque per poter effettuare considerazioni immediate.



**Figura 5.27** Tubo di rame utilizzato come substrato

I parametri utilizzati durante la prova con il tubo in Rame sono i seguenti:

Nb/Cu	$P_{base}$ [mbar]	$P_{lavoro}$ [mbar]	$I_{catodo}$ [A]	$V_{catodo}$ [V]	$t_{lavoro}$ [min]	$I_{coil}$ [A]	$B_{coil}$ [G]	$V_{coil}$ [V]	$W_{coil}$ [KW]
Ø18	$1.8 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-2}$	0.5	389	20	2	238	500	1

**Tabella 5.10** Parametri di processo utilizzati per la prova con tubo di Rame

Riguardo ai dubbi precedenti (cfr. 5.4.1.4), si possono ora fare alcune considerazioni: la deposizione da 20 minuti a 0.5 A è stata effettuata in due step per il forte riscaldamento e si è monitorata anche la tensione con particolare attenzione. Si è notato che inizialmente questa cala, probabilmente per una pulizia dei componenti in vuoto. Successivamente, però, la tensione continua a calare. Tuttavia, nel secondo step da 10 min, la camera risulta già pulita ma si è comunque notata una caduta di potenziale. Come visto dalle curve di caratterizzazione, cambia il regime di scarica. A conferma di questo, avendo lo specchio, si è potuto osservare il plasma: questo per il primo minuto rimane di un azzurro intenso, ma successivamente vi è un cambio in arancione per l'incandescenza, dovuta al forte surriscaldamento del catodo.

#### ***5.4.1.7 Il taglio del substrato e i problemi riscontrati***

Si è deciso di far tagliare in officina meccanica il tubo in Rame depositato tramite elettroerosione con filo di ottone. Questa è una tecnologia di lavorazione che utilizza le capacità erosive delle scariche elettriche; risulta, quindi, utilizzabile solo su buoni conduttori, essenzialmente i metalli:



**Figura 5.28** *Lavorazione di elettroerosione sul tubo di rame depositato*

Come si può vedere dall'immagine seguente, vi sono dei problemi nella posizione della wing inferiore, dal momento che per qualche istante è entrata in contatto con il substrato. Questo, probabilmente, è avvenuto perché, scaldandosi, il target perde rigidità e si flette leggermente. Inoltre, l'elettroerosione effettuata a posteriori non si è rivelata del tutto innocua, poiché questa funziona con un circuito di raffreddamento ad acqua continuo, il quale ha causato il distacco del ricoprimento in una delle due estremità.



**Figura 5.29** *Tubo di rame con visibili segni di contatto con la wing inferiore del catodo*

#### 5.4.1.8 La realizzazione del nuovo catodo in Niobio

Un ulteriore problema è che, per depositare più di 100 mm in lunghezza, il tubo va depositato due volte capovolgendolo. Si è deciso, quindi, di allungare il catodo portandolo a 150 mm rispetto ai 100 mm precedenti:



**Figura 5.30** Nuovo catodo con asta in Niobio da 150 mm e wings da 15 mm di diametro

#### 5.4.1.9 L'installazione della wing con invito in Nitruro di Boro

Per risolvere il problema dato dalla flessione ed evitare cortocircuiti in camera, è stata creata una wing con invito a cono per il substrato in Nitruro di Boro (BN). Questo materiale è un ottimo isolante elettrico ed è inoltre adatto al nostro utilizzo, in quanto presenta una temperatura di fusione prossima ai 3000 °C.



**Figura 5.31** Immagine dell'isolatore in BN avvitato alla wing inferiore

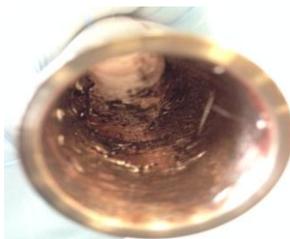
Si è proceduto effettuando una deposizione con il nuovo catodo su un substrato di rame di lunghezza pari a 150 mm. Dato l'aumento in lunghezza, però, si è stati costretti ad aumentare il campo magnetico delle bobine, così

facendo le deposizioni sono state fatte da  $\sim 10$  minuti e non più anche da 20, dato il maggior riscaldamento. I parametri utilizzati sono i seguenti:

Nb/Cu	$P_{base}$ [mbar]	$P_{lavoro}$ [mbar]	$I_{catodo}$ [A]	$V_{catodo}$ [V]	$t_{lavoro}$ [min]	$I_{coil}$ [A]	$B_{coil}$ [G]	$V_{coil}$ [V]	$W_{coil}$ [KW]
Ø18	$7.3 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-2}$	0.5	425	10	2.5	298	600	1.5

**Tabella 5.11** Parametri di processo

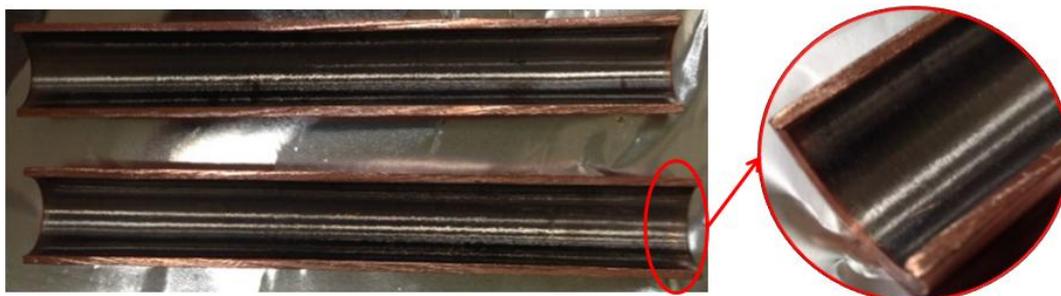
Come si può vedere dall'immagine seguente, il film ottenuto si è delaminato. Questo può essere dovuto ad un malfunzionamento o probabilmente ad una pulizia del substrato non ottimale. Questa è stata effettuata prima della deposizione, immergendo il tubo in una soluzione di persolfato d'ammonio al 10% in volume per 45 minuti e passivato in acido sulfamico per 5 minuti ed infine in bagno di ultrasuoni per 2 minuti.



**Figura 5.32** Fotografia dell'interno del substrato in rame con film delaminato

Si è effettuata una rimozione del rivestimento di Niobio depositato precedentemente con una soluzione al 10 % di M-nitrobenzene sodio solfonato e acido fluoridrico, denominata Strip aid<sup>33</sup>.

Successivamente è stata fatta un'ulteriore deposizione, utilizzando i medesimi parametri. Si è deciso, però, di tagliare il tubo a secco tramite sega meccanica, dati i pessimi risultati ottenuti a posteriori con l'elettroerosione.



**Figura 5.33** Fotografia del tubo rivestito internamente tagliato a secco e dettaglio (destra)

È stata fatta poi una deposizione con il catodo in  $Nb$  ( $\varnothing = 5mm$ ) su substrato di rame, precedentemente tagliato in lunghezza tramite elettroerosione (cfr. 5.4.1.7). Successivamente è stato lucidato con metodo Subu e finale passivazione in acido sulfamico. Il Subu<sup>33</sup> consiste in una miscela di acido sulfamico (5g/l), perossido d'idrogeno (32%, 50ml/l), n-Butanolo (99%, 50ml/l) e citrato d'ammonio (1g/l), inoltre la temperatura di esercizio va dai 70 ai 72 °C.



**Figura 5.34** Immagini del tubo di rame tagliato, lucidato con metodo Subu e avvolto da filo metallico per la deposizione

I parametri utilizzati per la deposizione sono i seguenti:

Nb/Cu	$P_{base}$ [mbar]	$P_{lavoro}$ [mbar]	$I_{catodo}$ [A]	$V_{catodo}$ [V]	$t_{lavoro}$ [min]	$I_{coil}$ [A]	$B_{coil}$ [G]	$V_{coil}$ [V]	$W_{coil}$ [KW]
Ø18	$3.8 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-2}$	0.5	424	10	2.5	298	600	1.5

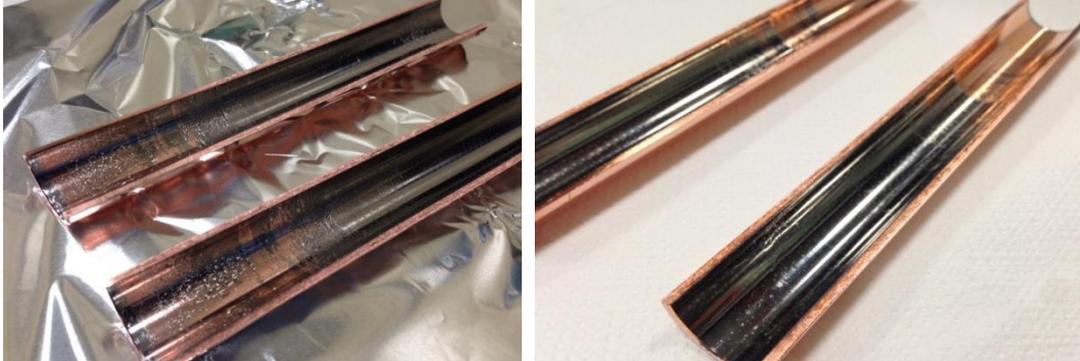
**Tabella 5.12** Parametri di processo

Durante il processo, si sono formati alcuni archi ed alla fine il substrato non era depositato uniformemente. Quasi metà film risultava delaminato ed il catodo, nella parte inferiore, presentava impurezze dovute alla delaminazione. Un motivo per cui questo è successo può essere attribuito all'isolatore, in quanto, dopo alcune deposizioni, questo presentava un film depositato sulla sua superficie e potrebbe essere la causa dei problemi di cortocircuito, nel momento in cui entrava in contatto con wing e parete del substrato facendo da ponte.



**Figura 5.35** Catodo, wing inferiore e isolatore dopo la deposizione

La resistenza del film parzialmente ottenuto è stata testata tramite bagno in ultrasuoni a 40°C:



**Figura 5.36** *Tubo parzialmente depositato dopo bagno ad ultrasuoni per 10 minuti (sinistra) e 20 minuti (destra)*

Come si può osservare, il ricoprimento depositato nella zona superiore del substrato tubolare di rame è ancora presente, indice di una buona adesione.

Si è realizzato un nuovo isolatore ceramico, con invito a cono, per il substrato in Nitruro di Boro (BN), con un solco realizzato appositamente per evitare gli inconvenienti appena discussi:



**Figura 5.37** *Nuovo isolatore ceramico con apposito gradino*

#### **5.4.1.10 Il substrato di alluminio**

Un'ulteriore deposizione è stata effettuata su un substrato di alluminio, che è il materiale su cui effettivamente si deve depositare il ricoprimento. Lo sputtering è stato eseguito in varie run, utilizzando correnti di esercizio minori rispetto alle prove precedenti. Il motivo principale di questa scelta sta nella minore temperatura di fusione di questo materiale rispetto al rame e, come abbiamo visto, a correnti maggiori il sistema lavora in regime di emissione

termoionica, di conseguenza l'apporto di elettroni è maggiore. In questo modo il deposition rate aumenta, ma al contempo il numero di elettroni, che collidono con il substrato, risulta anch'esso maggiore, riscaldandolo maggiormente. Si può ipotizzare che lo spessore ottenuto sia all'incirca di  $5\ \mu\text{m}$ , avendo utilizzato parametri simili a quelli di tabella 5.8, comprensivi di analisi al profilometro. I parametri di processo utilizzati per questa deposizione sono i seguenti:

Run	$P_{\text{base}}$ [mbar]	$P_{\text{lavoro}}$ [mbar]	$I_{\text{catodo}}$ [A]	$V_{\text{catodo}}$ [V]	$t_{\text{lavoro}}$ [min]	$I_{\text{coil}}$ [A]	$B_{\text{coil}}$ [G]	$V_{\text{coil}}$ [V]	$W_{\text{coil}}$ [KW]
1	$6 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-2}$	0.2	318	8	2.5	298	600	1.5
2	$4 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-2}$	0.2	314	8	2.5	298	600	1.5
3	$3 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-2}$	0.2	306	8	2.5	298	600	1.5
4	$2 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-2}$	0.2	302	8	2.5	298	600	1.5

**Tabella 5.13** Parametri di processo utilizzati per la deposizione in 4 run su alluminio



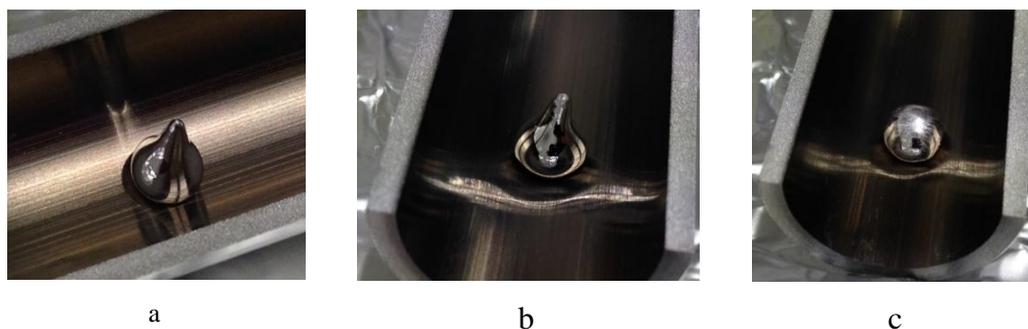
**Figura 5.38** Substrato di alluminio con ricoprimento di Niobio(2) a confronto con una metà non ancora depositata (1)

È interessante notare che ad ogni run successiva a parità degli altri parametri vi è un leggero calo della tensione di lavoro e del vuoto raggiunto successivamente alla deposizione. La spiegazione di questi valori viene data, come spiegato in 3.6, dal degassamento delle superfici, perché, durante il processo di sputtering, il bombardamento ionico induce anche un riscaldamento del sistema, esortando un degassamento delle pareti interne della camera.

Sul campione di Alluminio con ricoprimento di Niobio, sono stati effettuati due test per verificare la qualità del ricoprimento protettivo in termini di porosità.

#### 5.4.1.11 Il test di porosità con Gallio liquido

L'alluminio presenta alta solubilità in gallio liquido. Dopo l'interazione, questo diventa fragile e perde la sua duttilità<sup>34</sup>. È ipotizzabile che, se il substrato viene protetto per via della presenza del rivestimento, dal Gallio liquido (punto di fusione 29.8 °C), allora questo potrebbe funzionare come barriera protettiva. Il test è stato eseguito mediante osservazione visiva a pressione atmosferica, monitorando l'interazione del Gallio liquido con la superficie del ricoprimento ottenuto. Come si può osservare in figura 5.39, il campione è stato collocato sopra ad un riscaldatore e la temperatura, durante la prova, è stata monitorata mediante un termometro all'infrarosso; utilizzando una pipetta, è stata posta una goccia di Gallio liquido sulla superficie (a). L'interazione è stata osservata a 80 °C per 30 minuti (b) e successivamente a 150 °C per altri 30 minuti (c).



**Figura 5.39** Test effettuato con Gallio liquido sul substrato di Alluminio

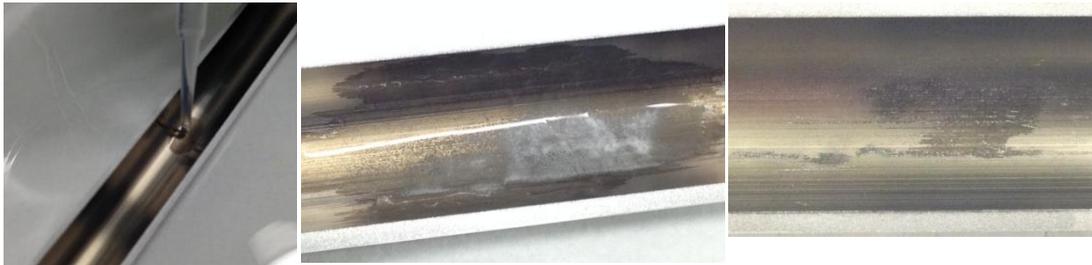
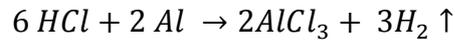
L'esito di questo esperimento proferisce che il ricoprimento di Niobio non si è danneggiato né tantomeno è diventato fragile. Dall'analisi visiva si ha che il Gallio bagna la superficie, ma non penetra, probabilmente a causa della formazione di ossidi di Gallio che funzionano come bloccanti. Se esposto all'aria, infatti, il Gallio forma uno strato di ossido sulla sua superficie, quindi va tenuto in considerazione che, durante l'esperimento, si può essere formato del  $Ga_2O_3$  in superficie<sup>35</sup>.

#### 5.4.1.12 Il test di porosità con acido cloridrico

Poiché  $H^+$  è la particella più piccola che può essere ottenuta per via chimica, può penetrare facilmente attraverso difetti presenti nel film protettivo. Per questo motivo si è effettuato un test con una soluzione acida, depositando

localmente sulla superficie del film, acido cloridrico al 10% a temperatura di 30 °C per un tempo di 10 minuti.

La reazione di ossidoriduzione che avviene tra l'acido cloridrico e l'alluminio è la seguente:



**Figura 5.40** Test effettuato con soluzione di acido cloridrico

Già dopo alcuni minuti la reazione è avvenuta vistosamente e l'effervescenza osservata nel campione è dovuta allo sviluppo di idrogeno gassoso. Al termine della prova, il film protettivo si presentava corrosivo in alcune porzioni della superficie che è stata a contatto con il liquido. Questo ci dice che, molto probabilmente, il ricoprimento localmente è poroso, in quanto la soluzione è penetrata fino a raggiungere l'interfaccia con il substrato dove è avvenuta la reazione suddetta.

### 5.4.2 La deposizione di acciaio

Data la grande disponibilità in magazzino ed il ridotto costo di questa lega rispetto al materiale da depositare, per verificare se un diametro maggiore del catodo permettesse comunque un corretto funzionamento del sistema, soprattutto in termini di distanze con relative conseguenze, è stato testato l'acciaio 316L, il quale è amagnetico e la sigla *L* indica basso contenuto di Carbonio. È stato realizzato un catodo con una barra avente  $\varnothing = 8 \text{ mm}$ :



**Figura 5.41** Nuovo catodo(diametro 8 mm) e wings in acciaio

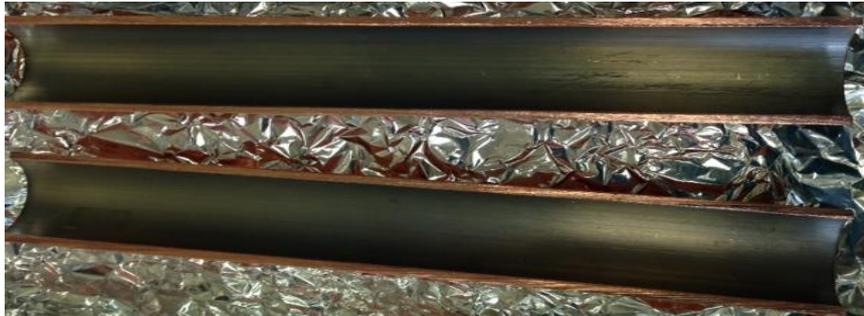
#### 5.4.2.1 Il substrato di rame

Si è, poi, proceduto effettuando una deposizione con il nuovo catodo su un substrato di rame, di lunghezza pari a 150 mm, utilizzando i parametri seguenti:

SS/Cu	$P_{base}$ [mbar]	$P_{lavoro}$ [mbar]	$I_{catodo}$ [A]	$V_{catodo}$ [V]	$t_{lavoro}$ [min]	$I_{coil}$ [A]	$B_{coil}$ [G]	$V_{coil}$ [V]	$W_{coil}$ [KW]
Ø18	$1.9 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-2}$	0.5	565	10	2.5	298	600	1.5

**Tabella 5.14** Parametri di processo utilizzati con catodo in acciaio

Il campione ottenuto presentava un ricoprimento adesivo, come si può notare dall'immagine seguente:



**Figura 5.42** Ricoprimento interno di Acciaio 316L su substrato di Rame

#### 5.4.2.2 Il substrato di acciaio con quarzi

Dopo aver effettuato la deposizione sul substrato di rame, è stata effettuata una deposizione sul tubo di acciaio con l'alloggiamento per i quarzi, in modo da poter determinare a posteriori il deposition rate, per confrontarlo con il catodo di Niobio. Siccome il deposition rate non dipende solamente dalle distanze in gioco,

ma anche dal libero cammino medio che è funzione della pressione e dall'efficienza di ionizzazione, oltre che dalle energie in gioco, questo paragone non è molto opportuno. Inoltre, la deposizione di un elemento è sostanzialmente differente rispetto a quella di una lega. Ad ogni modo, si è ottenuta una completa delaminazione del ricoprimento, probabilmente dovuta alla minor adesione sui quarzi rispetto al rame. I parametri utilizzati sono i seguenti:

SS/SS	P <sub>base</sub> [mbar]	P <sub>lavoro</sub> [mbar]	I <sub>catodo</sub> [A]	V <sub>catodo</sub> [V]	t <sub>lavoro</sub> [min]	I <sub>coil</sub> [A]	B <sub>coil</sub> [G]	V <sub>coil</sub> [V]	W <sub>coil</sub> [KW]
Ø18	1.2*10 <sup>-6</sup>	5*10 <sup>-2</sup>	0.5	640	5	2.5	298	600	1.5

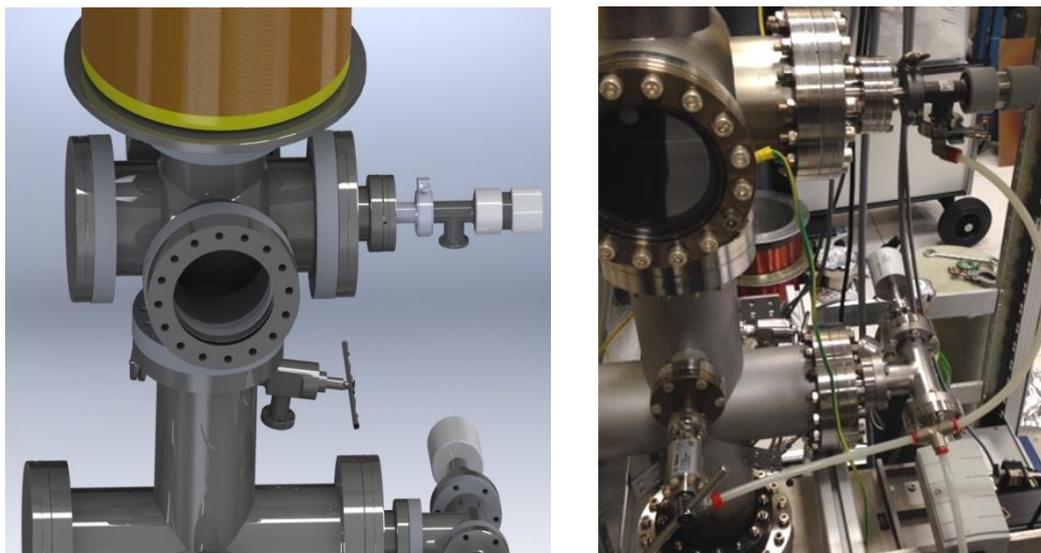
**Tabella 5.15** Parametri di processo per deposizione quarzi



**Figura 5.43** Quarzi completamente delaminati dopo il processo

### 5.4.3 La deposizione di Nitrato di Niobio

Un materiale molto promettente, più resistente del Niobio e con proprietà tribologiche migliori, è il Nitrato di Niobio. Questo è un composto solido grigio-dorato con struttura cubica a corpo centrato, che diventa un superconduttore a basse temperature. Per ottenerlo tramite tecniche di tipo *PVD* occorre effettuare una deposizione reattiva di *Nb* aggiungendo all'Argon gas di Azoto. Da letteratura, questo tipo di deposizione risulta possibile anche se non di semplice realizzazione per vari motivi, tra cui un eventuale avvelenamento del target, effettivamente riscontrato (cfr. 5.4.3.5).



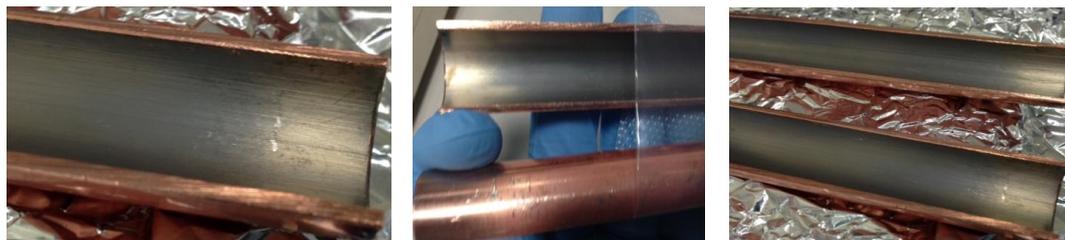
**Figura 5.44** Rendering 3D ed immagine della linea di Azoto installata lateralmente

### 5.4.3.1 Il substrato di rame

Inizialmente si sono effettuate alcune deposizioni su substrati di rame, variando alcuni parametri, come ad esempio le pressioni parziali dei due gas, il momento d'inserimento dell'azoto in camera, il tempo di deposizione, le correnti e le tensioni in gioco. Sono state fatte 4 prove iniziali, di cui le prime tre, qui riassunte tramite i parametri utilizzati, non hanno permesso di ottenere risultati significativi, a meno di qualche riflesso dorato tipico del nitruro:

NbN/Cu Ø18 Prove	$P_{base}$ [mbar]	$P_{lavoro}$ Ar [mbar]	$P_{lavoro}$ Ar-N [mbar]	$I_{catodo}$ [A]	$V_{catodo}$ [V]	$t_{lavoro}$ [min]	$I_{coil}$ [A]	$B_{coil}$ [G]	$V_{coil}$ [V]	$W_{coil}$ [KW]
1	$5.0 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$6.5^* \cdot 10^{-2}$	0.5 0.25	460 460	3 3	2.5	298	600	1.5
2	$1.0 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$6.5^* \cdot 10^{-2}$	0.5 0.25	382 382	10 3	2.5	298	600	1.5
3	$3.0 \cdot 10^{-6}$	-	$6.4^* \cdot 10^{-2}$	0.1	1128	8	2.5	298	600	1.5
4	$1.8 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$4.5^* \cdot 10^{-2}$	0.5 0.5	429 614	3 4	2.5	298	600	1.5

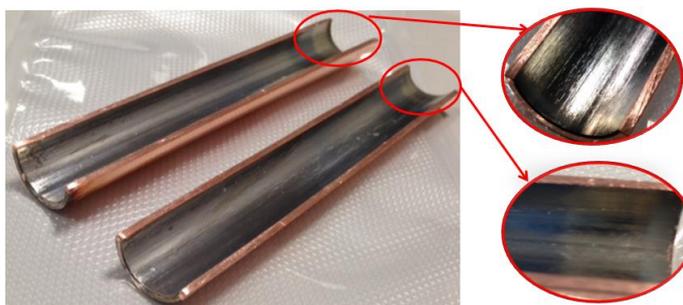
**Tabella 5.16** Parametri di processo utilizzati per depositare Nitruro di Niobio. I dati presenti nelle seconde linee si riferiscono al momento di inserzione dell'Azoto in camera



**Figura 5.45** Dettaglio film ottenuto da sinistra a destra per prova 1-2-3

Nelle prime due prove si è provato lo sputtering reattivo dimezzando la corrente al catodo, mentre per la terza prova si è disinserito l'Argon e lasciato solo l'Azoto. Per la quarta prova, invece, si è deciso di tenere costante la corrente al catodo, partire con pressione di Argon inferiore a prima e di aggiungere Azoto, finché non si è visto un brusco aumento di potenziale.

Come si può vedere dalle immagini seguenti nella parte bassa del substrato, ovvero da dove arrivano pompe, Argon e Azoto, vi sono circa 2 cm dove vi è del Nitruro depositato, caratterizzato dal tipico colore dorato.



**Figura 5.46** Risultati ottenuti con la prova numero 4

Successivamente si è provato ad aumentare la quantità di azoto in camera rispetto alla quarta prova per cercare di capire se la deposizione è dovuta al fatto che non vi è abbastanza azoto per ricoprire totalmente il substrato.

Nb/Cu	$P_{base}$ [mbar]	$P_{lavoro}$ Ar [mbar]	$P_{lavoro}$ Ar-N [mbar]	$I_{catodo}$ [A]	$V_{catodo}$ [V]	$t_{lavoro}$ [min]	$I_{coil}$ [A]	$B_{coil}$ [G]	$V_{coil}$ [V]	$W_{coil}$ [KW]
Ø18 Con N	$4.9 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$1.0^*$ $10^{-1}$	0.5 0.5	440 691	6 4	2.5	298	600	1.5

**Tabella 5.17** Parametri di processo per la prova fatta aumentando la pressione di Azoto

Si può vedere chiaramente come ci sia del nitrato depositato e per una lunghezza maggiore rispetto ai campioni precedenti.



**Figura 5.47** Deposizione parziale di NbN

### 5.4.3.2 Il substrato di acciaio con quarzi

Si è deciso di effettuare una deposizione su substrato in acciaio contenente quarzi, per verificare lo spessore e di conseguenza il deposition rate al profilometro con i parametri della prova precedente, ma anche per verificare al diffrattometro se effettivamente il materiale depositato è nitrato di Niobio e se risulta cristallino. Inoltre, visto alcuni risultati precedenti, dove i campioni presentavano colore dorato solamente nella parte inferiore, si è deciso di aggiungere altri due quarzi nella parte bassa del tubo.

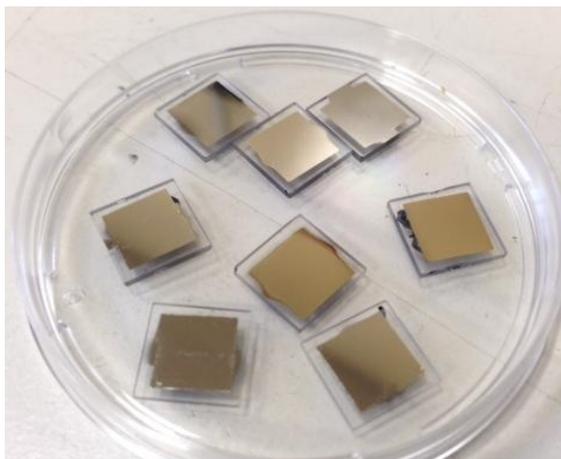


**Figura 5.48** Modifica effettuata sul tubo portaquarzi, ora con 8 alloggiamenti

I parametri utilizzati per la prova sono:

NbN/quarzi	$P_{base}$ [mbar]	$P_{lavoro}$ Ar [mbar]	$P_{lavoro}$ Ar-N [mbar]	$I_{catodo}$ [A]	$V_{catodo}$ [V]	$t_{lavoro}$ [min]	$I_{coil}$ [A]	$B_{coil}$ [G]	$V_{coil}$ [V]	$W_{coil}$ [KW]
Ø18 Con N	$3.8 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$9.2 \cdot 10^{-2}$	0.5 0.5	413 660	3 4	2.5	298	600	1.5

**Tabella 5.18** Parametri di processo impiegati per la deposizione su quarzi



**Figura 5.49** Quarzi depositati con NbN

Analisi al profilometro:

Quarzo	Spessore in 7 min [ $\mu\text{m}$ ]	Rate [nm/min]
1	1.220	174
2	1.259	180
3	0.985	141
4	1.309	187
5	1.110	159
6	0.841	120
7	1.986	284
8	1.786	255

**Tabella 5.19** Analisi al profilometro per gli 8 quarzi ottenuti dalla deposizione

Come si può notare, il deposition rate è diminuito rispetto alla deposizione di Niobio, inoltre vi è disuniformità soprattutto per i quarzi 7 e 8, i quali erano collocati nella parte inferiore del substrato e presentano uno spessore nettamente maggiore rispetto agli altri.

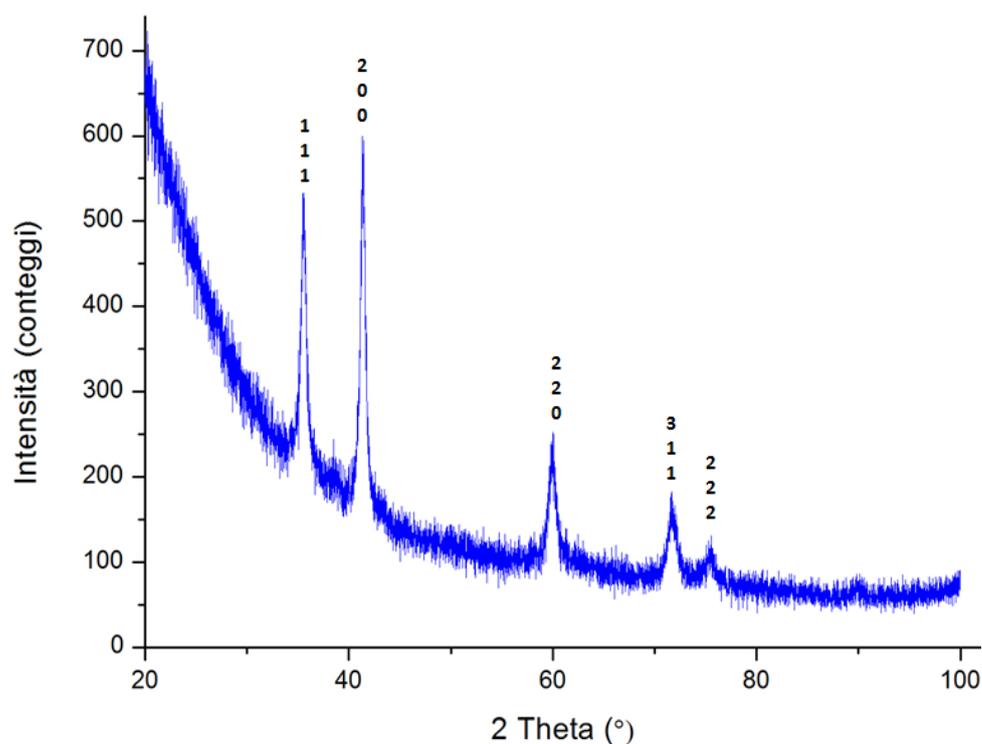
#### **5.4.3.3 L'analisi microstrutturale: la diffrattometria a raggi X**

In Tabella 5.20 vi sono i picchi di diffrazione e la loro intensità relativa, per un campione di Nitrato di Niobio da letteratura<sup>36</sup>, utili per confrontarli con i risultati sperimentali ottenuti dalla misurazione sui ricoprimenti.

2 $\theta$ (gradi)	Intensità relative	d (Å)	Indici di Miller (hkl)
35.495	100	2.5271	1 1 1
41.216	78.1	2.1885	2 0 0
59.705	41.1	1.5475	2 2 0
71.420	29	1.3197	3 1 1
74.127	11.7	1.2635	2 2 2
89.490	4.9	1.0943	4 0 0

**Tabella 5.20** Picchi di Nitruro di Niobio da letteratura

I risultati della scansione sono di seguito esposti:



**Figura 5.50** Spettro XRD sperimentale del film di Nitruro di Niobio depositato su quarzo

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
35.5303	275.26	0.6540	2.52461	73.71
41.3372	373.46	0.6746	2.18238	100.00
59.8974	114.24	1.1597	1.54299	30.59
71.6571	74.22	1.1701	1.31594	19.87
75.3496	29.67	1.1298	1.26035	7.94

**Tabella 5.21** Valori sperimentali ottenuti

Il composto, che rispecchia la scansione ottenuta, è costituito dalla stechiometria  $NbN_{0.9}$ . Il parametro reticolare, calcolato sul picco più intenso, corrisponde a 4.373 e confrontando questo con quello del Nitruro di Niobio da riferimento bibliografico (4.377)<sup>36</sup>, si può notare che i due praticamente coincidono. Da questa informazione si può supporre che il film depositato non risulta particolarmente stressato. Infine, il valore ottenuto per la dimensione dei grani, calcolato sempre sul picco più intenso (111), è pari a 128 Å.

#### 5.4.3.4 Le nuove prove su substrati di Rame

Per il processo si è provato ad inserire prima l'azoto e successivamente l'Argon. Il risultato è che vi è nuovamente del nitruro depositato, ma in modo molto simile alla prova precedente.

Nb/Cu	$P_{base}$ [mbar]	$P_{lavoro}$ Ar [mbar]	$P_{lavoro}$ Ar-N [mbar]	$I_{catodo}$ [A]	$V_{catodo}$ [V]	$t_{lavoro}$ [min]	$I_{coil}$ [A]	$B_{coil}$ [G]	$V_{coil}$ [V]	$W_{coil}$ [KW]
Ø18 Con N	$4.3 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$1.1 \cdot 10^{-1}$ *	0.5	411	6	2.5	298	600	1.5

Tabella 5.22 Parametri di processo

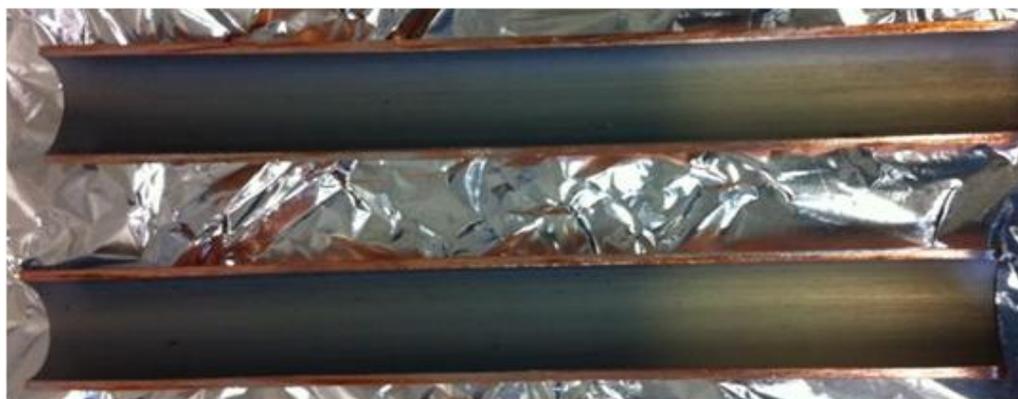
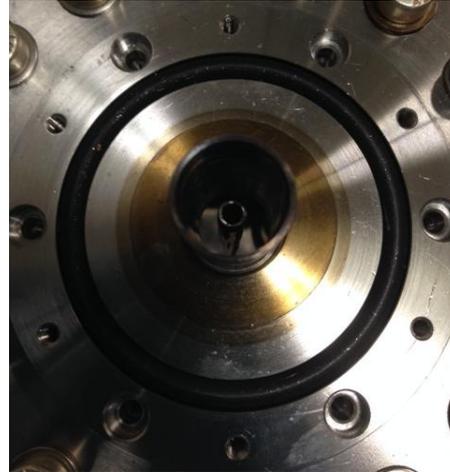
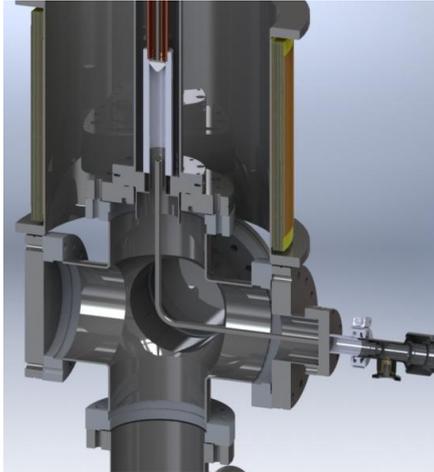


Figura 5.51 Campione post-processo con deposizione parziale di NbN

Si è provato a variare la posizione d'inserimento dell'azoto in camera, rispetto alle prove precedenti. Si può vedere la nuova posizione d'inserimento per la deposizione reattiva.



**Figura 5.52** Rendering 3D in sezione del tubo inserito all'interno del sistema ed immagine dall'alto della base con l'arrivo del tubo della linea d'Azoto

I parametri utilizzati per la deposizione con azoto, inserito all'interno del sistema, sono i seguenti:

Nb/Cu	$P_{base}$ [mbar]	$P_{lavoro}$ Ar [mbar]	$P_{lavoro}$ Ar-N [mbar]	$I_{catodo}$ [A]	$V_{catodo}$ [V]	$t_{lavoro}$ [min]	$I_{coil}$ [A]	$B_{coil}$ [G]	$V_{coil}$ [V]	$W_{coil}$ [KW]
Ø18 Con N	$4.3 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$7.5 \cdot 10^{-2}$ *	0.5 0.5	510 707	4 4	2.5	298	600	1.5

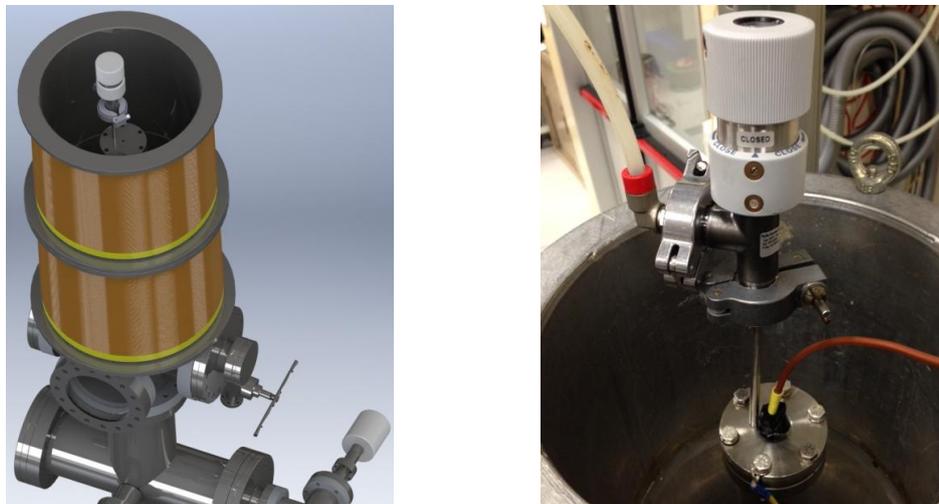
**Tabella 5.23** Parametri di processo con linea di Azoto inserita in camera

Si può notare come vi sia del nitruro, ma ancora solamente dal lato in cui arriva l'azoto. Inoltre, il film depositato risulta più lucente rispetto ai precedenti; non è chiaro se sia a causa del substrato, giacché il metodo Subu di lucidatura chimica è lo stesso, quindi non dovrebbero esserci differenze da un campione all'altro, o se il motivo è dato da un qualche evento non controllato avvenuto durante il processo.



**Figura 5.53** Immagine del campione post-processo

Un fattore da tenere in considerazione per quanto riguarda la non totale deposizione di Nitruro di Niobio, è il sistema di pompaggio. Siccome al momento l'Azoto arriva in camera dalla stessa direzione del sistema di pompaggio, va capito se vi può essere un'insufficienza di atomi di Azoto che arrivano nel volume di spazio compreso tra target e substrato, perché vengono pompati prima di arrivarci o se la natura del fenomeno è diversa. Dati i risultati ottenuti, si è deciso di inserire l'azoto dalla parte opposta rispetto al sistema di pompaggio, in modo tale che gli atomi, per essere pompati, sono costretti a passare nello spazio di nostro interesse, prima di essere funzionali al processo o di essere portati via dal sistema di pompaggio.



**Figura 5.54** *Rendering 3D e fotografia dell'inserimento della linea d'Azoto nell'estremità superiore del sistema da vuoto*

L'idea per la deposizione consisteva nell'utilizzare gli stessi parametri della prova precedente per avere un confronto; tuttavia la saldatura del passante ceramico non ha tenuto ed è entrata aria nel sistema proprio durante la deposizione reattiva, danneggiando il ricoprimento:



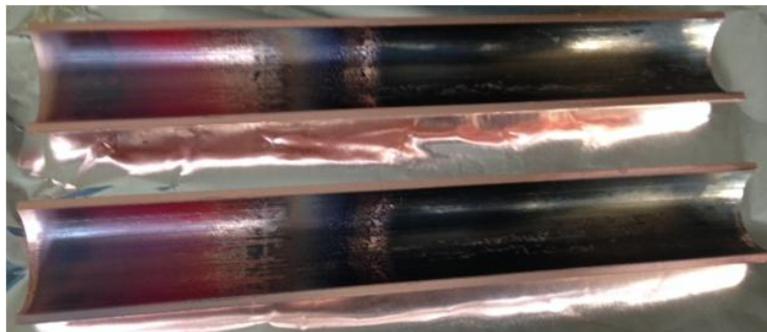
**Figura 5.55** *Substrato di Rame ottenuto a causa della rottura di una saldatura*

I danni maggiori da questa rottura si sono ottenuti più che sul substrato al catodo, visto che, durante il processo, questo raggiunge temperature elevate e molto probabilmente ha subito un'ossidazione termica. Un'ulteriore conferma si ha dal fatto che l'ossido di Niobio più stabile,  $Nb_2O_5$ , è di colore bianco.



**Figura 5.56** *Fotografia del catodo dopo la rottura; esso si presenta di colore bianco molto probabilmente perché ha subito un'ossidazione termica*

Dopo aver fatto fare nuove saldature ed aver realizzato un nuovo catodo e wings identici ai precedenti, si è effettuata una prova sempre con l'azoto inserito dall'alto, con gli stessi parametri utilizzati in precedenza:



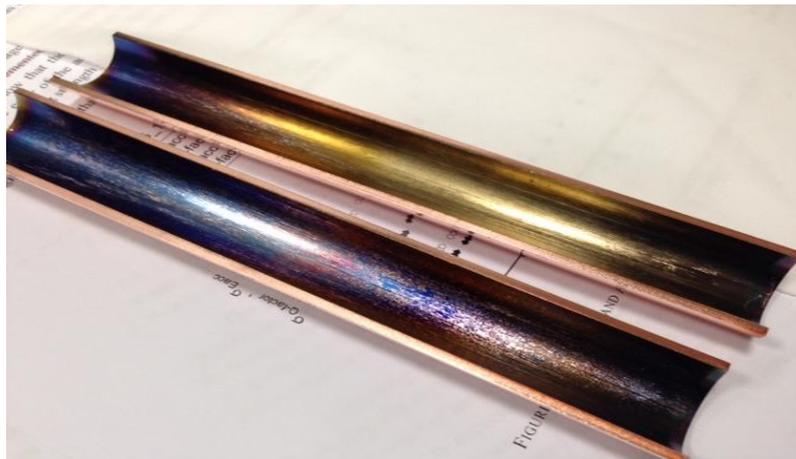
**Figura 5.57** *Substrato di Rame dopo la deposizione*

Il risultato ottenuto, come si può vedere, è ben lontano da quelli ottenuti precedentemente. Durante il processo, vi sono stati vari archi ed il plasma non era sempre stabile. Resta da capire, però, come mai vi sia una disuniformità del genere lungo la lunghezza del campione. Si può comunque vedere una foto scattata durante il processo del plasma di Argon e Azoto visto dallo specchio:



**Figura 5.58** Fotografia del plasma di Argon ed Azoto durante il processo di sputtering visto attraverso oblò e specchio

Si è provato ad effettuare una nuova deposizione utilizzando correnti minori, 0.2 A, anziché 0.5 A come le prove precedenti, al fine di surriscaldare meno il substrato.



**Figura 5.59** Substrato parzialmente dorato in una metà

Il substrato ottenuto è alquanto particolare, dal momento che per una metà al meno dei due estremi risulta completamente depositato e di colore dorato. L'altra metà, però, risulta meno lucida e soprattutto formata da un mix di colori. Questo risultato potrebbe essere dovuto al fatto che il catodo si sia flesso durante la deposizione per via del riscaldamento, surriscaldando localmente il lato vicino, o che semplicemente non fosse centrato esattamente ed ha così portato ad un riscaldamento preferenziale. Altro possibile problema potrebbe essere dovuto all'utilizzo della linea di Azoto, presente nella parete del muro in laboratorio, probabilmente non pura a sufficienza o inquinata da ossigeno e/o altri gas.

### 5.4.3.5 L'avvelenamento del Target

Come si può osservare dalla figura seguente, finito il processo di deposizione reattiva, il catodo si presentava con parziale colorazione dorata, ovvero molto probabilmente con un film di Nitruro di Niobio in superficie:



Figura 5.60 Fotografia del target di Niobio inquinato dopo il processo

Questo fenomeno, conosciuto come “target poisoning”, è stato ampiamente studiato<sup>37,38,39,40</sup>. L'avvelenamento del target provoca una significativa diminuzione della velocità di deposizione ed un aumento della pressione.

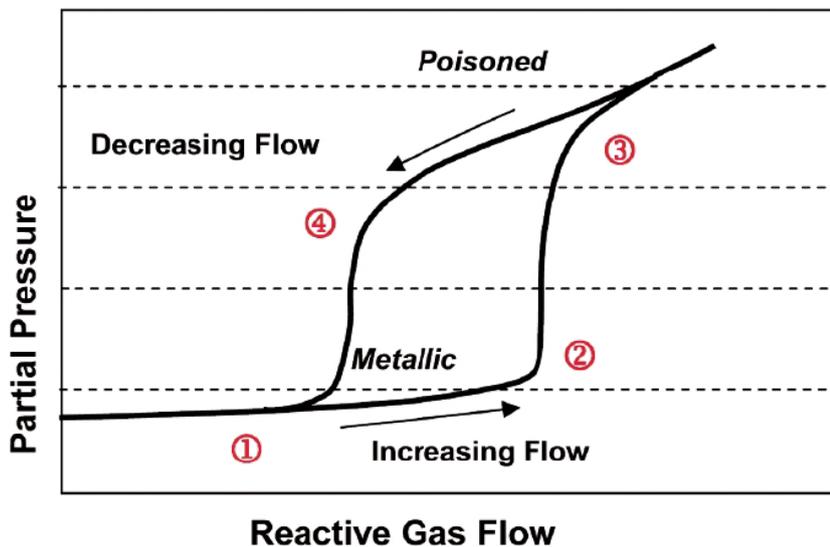


Figura 5.61 Ciclo di isteresi caratteristico della deposizione reattiva

Nel momento in cui viene addizionato al sistema il gas reattivo, azoto nel nostro caso, questo, in piccoli flussi, viene portato via dal sistema di pompaggio e reagisce, all'aumentare del flusso, con le altre particelle in camera; inoltre, non si

notano variazioni notevoli in termini di pressione, poiché la quantità è ancora irrisoria, il film depositato è in gran parte metallico e la superficie del target agisce da Getter(1). Ad un certo punto, però, con un certo flusso di gas reattivo, si vede un brusco aumento di pressione totale nel lettore della pressione e questo è dovuto allo scalino (2) del ciclo di isteresi, dove il gas reattivo in camera ha raggiunto un punto in cui la reazione con la superficie del target sta cominciando ad influenzare lo sputtering rate. Questo è inferiore alla sola deposizione di metallo perché la pellicola, che si forma sulla superficie del target, va ad inficiare le caratteristiche del target in modo complesso, perché bisogna, nel nostro caso, considerare non solo la diversa conducibilità elettrica tra Niobio e Nitruro, ma anche la stechiometria del Nitruro che si forma in superficie ed ovviamente la temperatura del catodo, visto che si lavora in regime di emissione termoionica.

Qualsiasi ulteriore ricoprimento sulla superficie del target porta a diminuire lo sputtering rate e si avrà un aumento della pressione parziale che, successivamente, porterà il processo verso l'avvelenamento del target, condizione che porterà poi il gas a saturazione (3), in quanto vi saranno alcune molecole di questo che non reagiranno. Il fenomeno dell'avvelenamento è caratterizzato da un rapido aumento di pressione parziale e, nel nostro caso, da un repentino aumento di tensione al catodo (per alcuni materiali invece si ha diminuzione). Una volta raggiunto il punto (3), il target risulta effettivamente ricoperto in superficie e deve essere pulito per essere riportato alla condizione iniziale. Questo può essere realizzato riducendo la pressione parziale del gas reattivo sotto il livello indicato dal punto (4).

Sperimentalmente questo fenomeno è stato provato dal fatto che ogni qualvolta si effettuava il processo con gas reattivo, inizialmente la pressione non variava sensibilmente, fintanto che si notava un aumento repentino, anche in termini di potenziale (da 400 a 600V circa). In principio il catodo non risultava visivamente inquinato, poiché la linea era posta sufficientemente lontana e l'azoto non era sufficiente per portare a saturazione. Inserendo, invece, la linea dall'alto, questo arriva istantaneamente a contatto con la zona del processo, non ha possibilità di essere pompato prima di passarci, dunque si è ottenuto questo effetto indesiderato.



# Capitolo 6

## *Configurazione*

### *Triodo Planare*

*In questo capitolo verrà trattata la parte sperimentale relativa ad un tipo di configurazione mai utilizzata prima in questo laboratorio. Viste le difficoltà nel dimensionare i vari componenti ed essendoci pochi riferimenti bibliografici, è stato deciso di realizzare il sistema in configurazione planare e non direttamente cilindrica. Si sono effettuate molte prove al fine di ottimizzare i differenti parametri, per stabilire se effettivamente questa configurazione risulta ottimale per il nostro scopo.*

# Introduzione

Come detto precedentemente, è stato deciso di progettare e costruire un sistema da vuoto polivalente appositamente per utilizzare il post magnetron ed il triodo. È stato sufficiente sostituire la camera da vuoto cilindrica e si è pensato a come procedere analizzando le informazioni teoriche.

Il nostro interesse si è focalizzato su prove riguardanti:

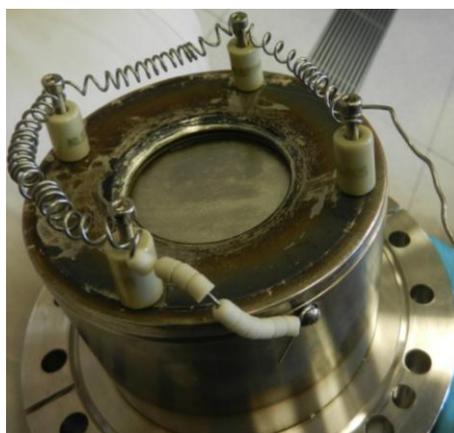
- il dimensionamento dei componenti;
- il materiale del filamento;
- l'alimentazione del filamento;
- l'anodo;
- le connessioni elettriche;
- i parametri di processo;
- il deposition rate;
- la qualità dei ricoprimenti ottenuti.

## 6.1 Il materiale del Filamento

Inizialmente è stato testato l'effettivo funzionamento del filamento e sono state fatte varie prove con filamenti di materiali diversi ( $W, Nb, Ta$ ), aventi diametro differente.

### 6.1.1 Il Niobio

Si è deciso di inserire in camera un filamento da  $\varnothing = 1\text{mm}$  di Niobio in posizione frontale rispetto ad un Magnetron planare da 2" pollici privo di magneti, avente un target di Niobio.



**Figura 6.1** Filamento di Niobio inserito frontalmente ad un Magnetron planare 2"

Per alimentare il filamento, si è inserito, in un lato della nuova camera, un passante ceramico, il quale presenta due tondi di rame forati appositamente per connettervi il filamento.



**Figura 6.2** Interno della camera da vuoto con collegamento del filamento al passante isolato

Dal momento che non vi erano disponibili strumentazioni per monitorare la temperatura in camera, sono state fatte alcune prove di alimentazione monitorando una possibile corrente di elettroni, collegando un elettrodo avente funzione di anodo, ma con esiti negativi. Sono stati fatti alcuni semplici calcoli, basati sulla legge di Richardson (cfr. 3.7.4.2), per avere un'idea della differenza di elettroni emessi, in funzione del materiale utilizzato come filamento e della temperatura raggiunta. Per esempio, se si considerano un filamento in Niobio ed uno in Tungsteno a  $T = 2000K$  aventi funzioni lavoro ricavate da letteratura<sup>41</sup>:

$$Nb: \varphi = 3.95 - 4.87$$

$$W: \varphi = 4.32 - 5.22$$

utilizzando un valore medio, si ottiene una densità di corrente pari a:

$$J_{Nb} = 18.51 A/m^2$$

$$J_W = 2.29 A/m^2$$

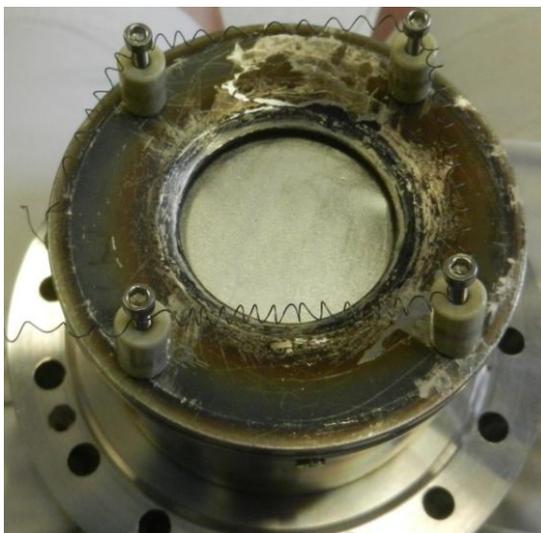
il che induce a ritenere il Niobio migliore rispetto al Tungsteno; quest'ultimo, tuttavia, presenta una temperatura di fusione pari a  $3695 K$ , mentre il Niobio  $2750 K$ . Se si prova ad esempio  $W$  a  $2700K$ , si ottiene:

$$J_W = 5 \cdot 10^4 A/m^2$$

questo indica che il Tungsteno presenta caratteristiche migliori per essere utilizzato come emettitore di elettroni.

### 6.1.2 Il Tungsteno

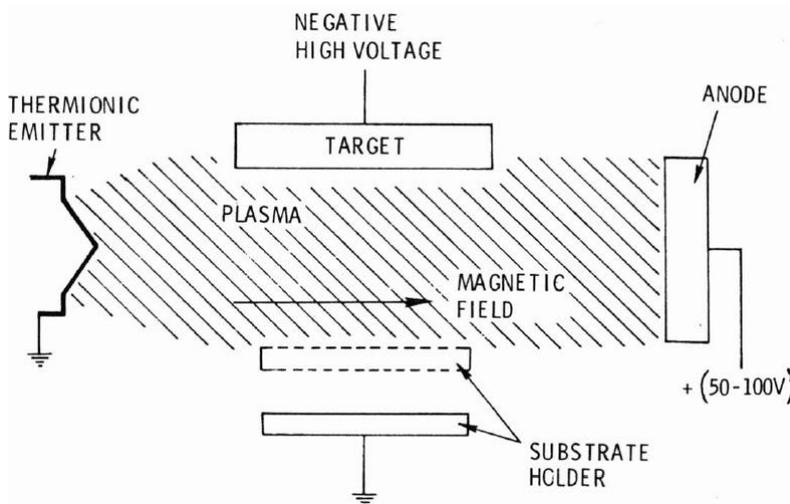
Dalle considerazioni suddette, si è deciso di sostituire il filamento precedente con uno in Tungsteno avente diametro pari a  $\varnothing = 0.25 \text{ mm}$ .



**Figura 6.3** Filamento in Tungsteno in posizione frontale rispetto al Magnetron planare 2”

Con questo filamento sono state fatte alcune prove preliminari di funzionamento del sistema. Tuttavia, ogni qualvolta viene portato in regime di emissione termoionica, questo tenderà a sublimare, diminuendo parzialmente di diametro; inoltre per aprire la camera e riportare a pressione ambiente, bisogna attendere che il filamento si raffreddi, data l’alta probabilità di formazione di ossidi a temperature elevate.

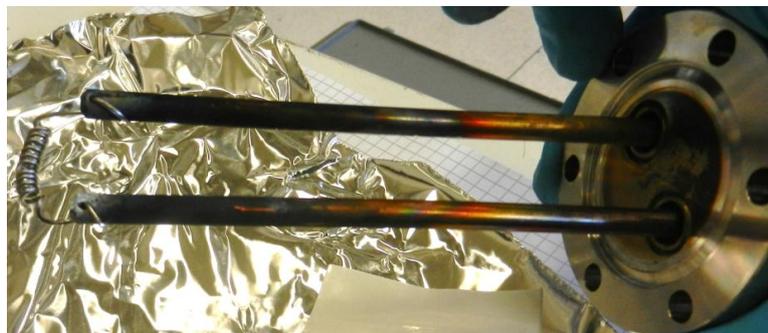
Infine, un altro problema è dato dalla posizione del filamento in camera, non ottimale per un funzionamento adeguato, in quanto questo risulta essere in posizione frontale rispetto al catodo. Gli elettroni emessi, ipotizzando un corretto funzionamento del sistema, vengono accelerati verso l’anodo e il plasma andrà a densificarsi in una zona non prossima alla superficie del catodo, perciò non ottimale per ottenere un’elevata erosione del target; è stato deciso quindi di seguire una disposizione differente:



**Figura 6.4** Schema della configurazione a triodo planare

### 6.1.3 Il Tantalio

Si è deciso di sostituire il filamento di Tungsteno con uno in Tantalio da  $\varnothing = 1\text{ mm}$ , in posizione speculare rispetto all'anodo, come in figura 6.4.



**Figura 6.5** Filamento in Tantalio collegato a due aste forate di Rame, elettricamente isolate

Questo materiale presenta una temperatura di fusione pari a  $3290\text{ K}$  ed è quindi ottimale per ottenere alte densità di correnti, ha una funzione lavoro (4 – 4.8) confrontabile con il Tungsteno e rispetto a questo non dà problemi di fragilità.

Data la disponibilità del pirometro dell'azienda Dias modello Pyrospot DS, in grado di misurare temperature nel range  $900 - 3000\text{ }^{\circ}\text{C}$ , è stato possibile monitorare l'andamento di temperatura del filamento in camera, al fine di ottimizzare questo parametro, data la proporzionalità al quadrato con l'effetto termoionico e quindi con l'emissione di elettroni. Così facendo, è stato possibile

comprendere i valori ottimali per il filamento in termini di tensione e corrente, per potersi stabilizzare a temperature pari a circa 2600 °C.



**Figura 6.6** Strumentazione utilizzata per monitorare la temperatura del filamento in camera

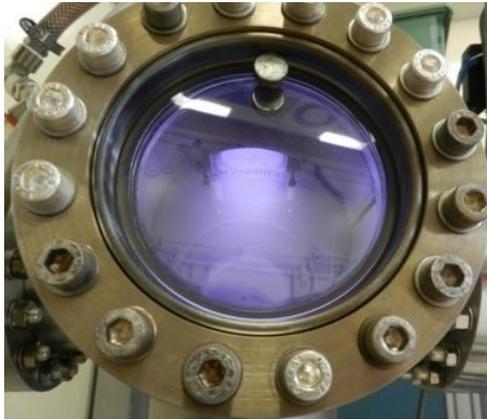
## 6.2 Le prove con il filamento in Tungsteno

La prima operazione eseguita è stata l'accensione del il sistema a diodo, ovvero dare potenziale negativo al catodo e variare la pressione inserendo l'Argon in camera da vuoto, per poter ottenere l'accensione del plasma. Subito dopo si è acceso il filamento, utilizzando, come alimentazione, un trasformatore di isolamento collegato ad un Variac, in modo tale da poter alimentare il filamento con una tensione variabile da 0 a 100%, dove il massimo corrisponde a 220 V. A questo punto si è acceso l'anodo, costituito da un disco metallico isolato dal resto dei componenti, dandogli un potenziale positivo; in questo modo si ha la configurazione a triodo planare. I parametri utilizzati sono i seguenti:

Pressione di processo [mbar]	$1 \cdot 10^{-1}$
Tensione filamento [V]	44
Tensione anodo [V]	+100
Corrente anodo [A]	0.3
Tensione catodo [V]	-1084
Potenza catodo [W]	340

**Tabella 6.1** Parametri di processo utilizzati per la prova con filamento in Tungsteno

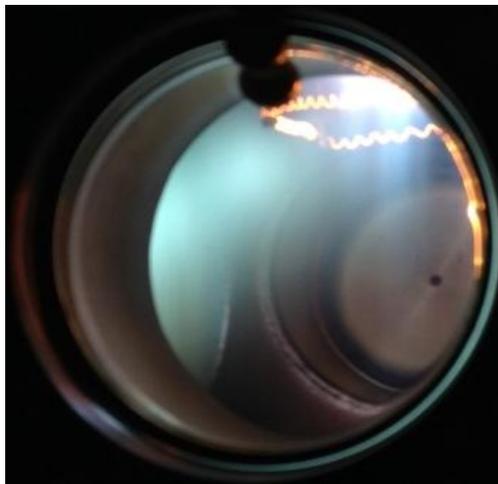
In figura vengono visualizzati i passaggi appena descritti:



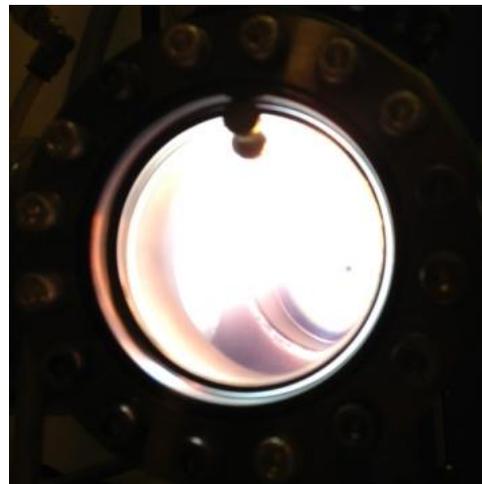
a



b



c



d

**Figura 6.7** Plasma in camera

a) *Funzionamento a Diodo;*

b) *Diodo e filamento;*

c) *Diodo, filamento e anodo appena acceso*

d) *Funzionamento a Triodo*

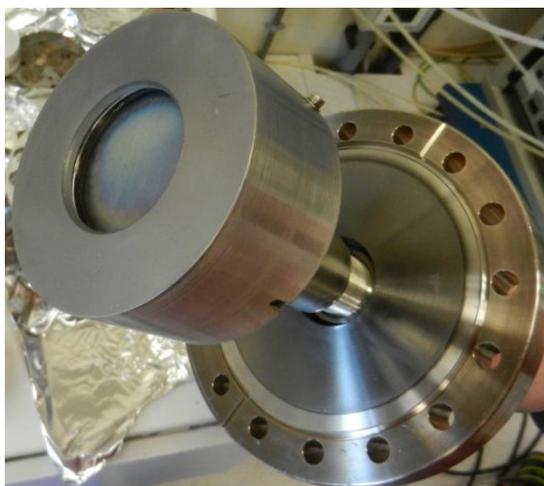
Come suddetto, non avendo catodo e filamento in posizione ottimale per un processo di sputtering, si è deciso di sostituire il catodo (cfr. 6.3) e di cambiare posizione e materiale del filamento (cfr. 6.1.3).

## 6.3 Le prove con il filamento in Tantalio

La configurazione iniziale per il nuovo filamento è quella di figura 6.4. Per quanto riguarda l'alimentazione del filamento, si sono stabiliti i valori da utilizzare, in modo da poter fissare un parametro. Dunque, si sono effettuate varie prove variando i potenziali di anodo e catodo, ma senza risultati.

### 6.3.1 La realizzazione del nuovo catodo e del nuovo anodo

Consapevoli delle difficoltà di dimensionamento, viste in letteratura<sup>25</sup>, è stato sostituito il catodo con un altro della medesima dimensione, sempre planare e con target in Niobio ma regolabile in una direzione; più precisamente nel nostro caso, dato il posizionamento, in altezza:



**Figura 6.8** *Magnetron Planare 2'' con target in Niobio regolabile in altezza*

Siccome questa variazione si è compiuta per far giungere il catodo più vicino al percorso degli elettroni tra filamento ed anodo, si è deciso di sostituire anche l'anodo con un parallelepipedo in acciaio, filettato in una estremità e collegato ad un passante ceramico, in modo tale da utilizzare un'asta di supporto di lunghezza variabile, per poter avvicinare o allontanare l'anodo rispetto al filamento.



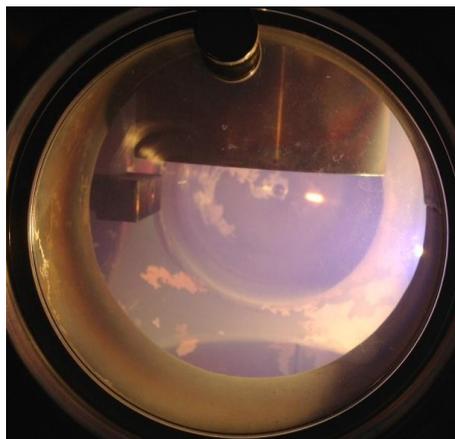
**Figura 6.9** *Rendering 3D e fotografia relativa al nuovo Anodo regolabile tramite asta filettata*

Sono stati installati i vari componenti nel sistema da vuoto per ottenere una configurazione come Figura 6.4:



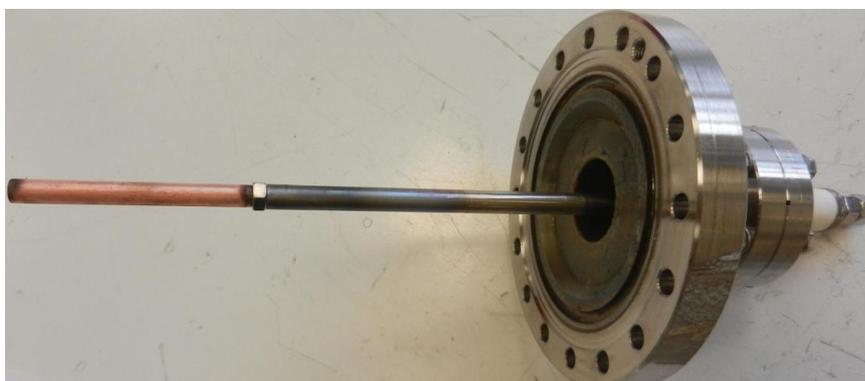
**Figura 6.10** *Rendering 3D dei vari componenti inseriti in camera. Dall'oblò, si può osservare il Magnetron planare regolabile da 2" inserito in alto, il filamento nel lato destro inserito in camera tramite il passante ceramico, mentre nel lato sinistro vi è l'anodo regolabile.*

Con questa configurazione, si sono effettuati dei test di funzionamento; in principio sono subentrate delle problematiche in quanto aumentando la differenza di potenziale e precisamente incrementando il potenziale positivo applicato all'anodo, si sono creati alcuni archi che sono andati a scaricarsi nelle pareti interne della camera, come si può vedere dall'immagine seguente:



**Figura 6.11** Sullo sfondo residui di scariche elettriche generate all'interno della camera da vuoto

Si è notato che il target al catodo non funziona correttamente, inficiando sul processo di sputtering. Questo problema probabilmente è dovuto al fatto che il target, presente in camera, non viene attraversato dal plasma, o meglio, dal flusso di elettroni emessi dal filamento e direzionati verso l'anodo, quindi nella zona dove vi è maggiore densità di plasma. In seguito si è deciso di realizzare e testare un catodo di prova, per capire quanto possa influire una diversa posizione del target all'interno del sistema.

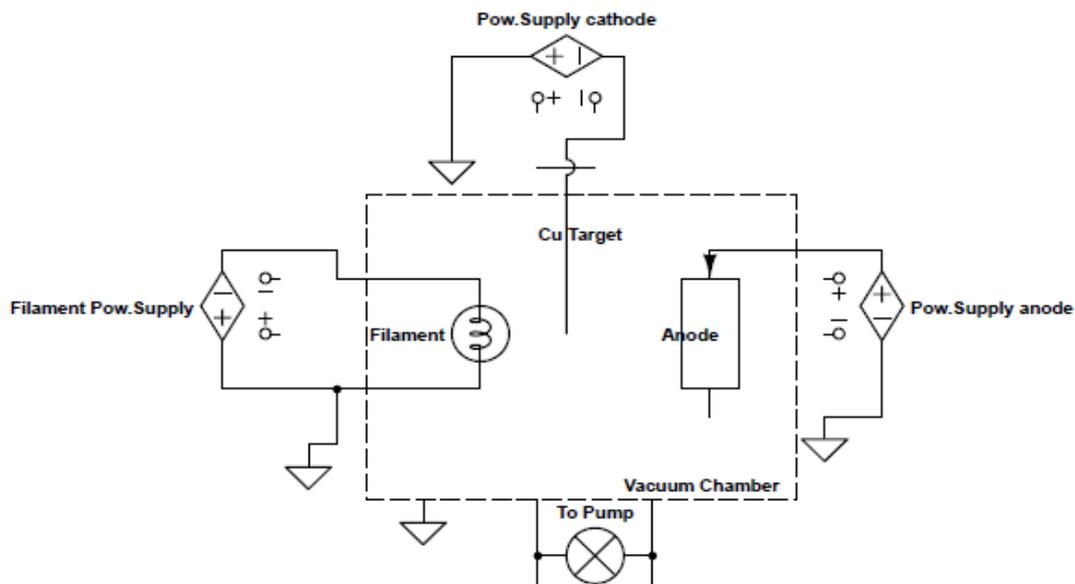


**Figura 6.12** Catodo cilindrico in Rame

### 6.3.2 Le prove di funzionamento

È stata effettuata una deposizione di prova, inserendo, come catodo, il target cilindrico di  $Cu$ , in modo tale da raggiungere la zona dove vi è una maggior emissione di elettroni e di collisioni ionizzanti, come suddetto. La configurazione elettrica, illustrata sotto, è la prima di alcune prove di connessioni elettriche effettuate ed è la stessa utilizzata per le precedenti. Le successive, invece,

verranno descritte nel corso delle variazioni compiute, ma per la visione dei vari circuiti utilizzati si rimanda all'Appendice D. Dunque, si sono utilizzati tre alimentatori differenti, collegando il polo negativo del catodo a potenziale ed il suo polo positivo a massa, l'inverso per l'anodo, mentre il filamento è stato alimentato ponendo il polo positivo a massa. In questo modo i vari componenti sono riferiti tutti a massa:



**Figura 6.13** Schema del circuito elettrico utilizzato fino ad ora

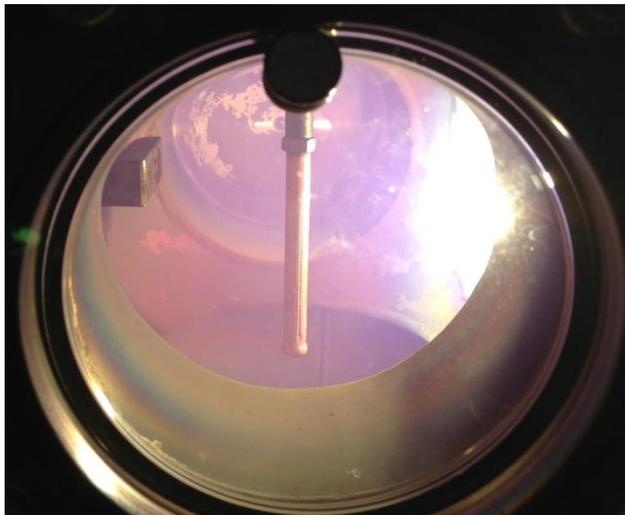
Inizialmente, il sistema è stato utilizzato in configurazione diodo e successivamente è stato acceso il filamento, per monitorare se vi è o meno una variazione di corrente al catodo, in quanto questo è stato alimentato appositamente in tensione. Effettivamente vi è stata una conferma del funzionamento, poiché è stato osservato un aumento di corrente al power supply del catodo. Quello che ancora non risulta chiaro, è se gli elettroni emessi dal filamento risentano l'anodo a potenziale positivo.

I parametri di processo utilizzati sono i seguenti:

Pressione	$9 * 10^{-3}$ mbar
Filamento	17V, 50A
Catodo	900V, 0.5A
Anodo	30V, 10A

**Tabella 6.2** Parametri di processo con target cilindrico in Rame

Qui di seguito una foto relativa al processo appena descritto:



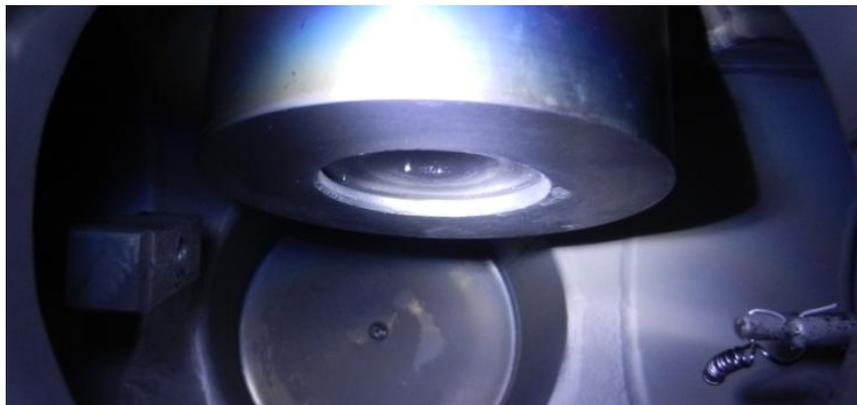
**Figura 6.14** Foto del processo con filamento acceso

Successivamente si è sostituito il target di prova in *Cu*, reinserendo il magnetron planare da 2" con target in *Nb* regolabile in altezza, come si può osservare dalle immagini sottostanti:



**Figura 6.15** Rendering 3D e fotografia del Magnetron planare regolabile in altezza

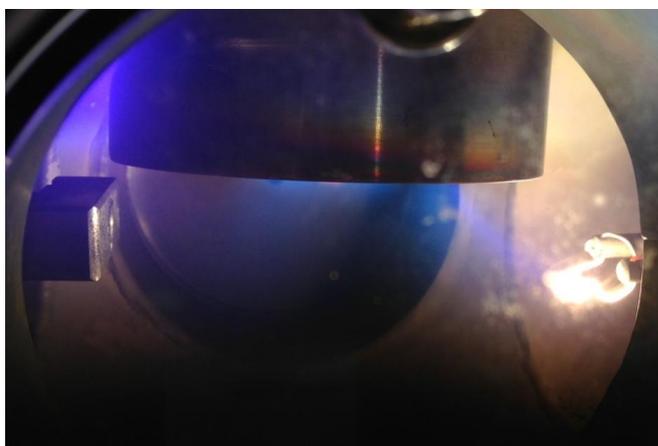
L'interno della camera è nuovamente così costituito (cfr. 6.3.1):



**Figura 6.16** *Interno della camera da vuoto con il nuovo Magnetron inserito*

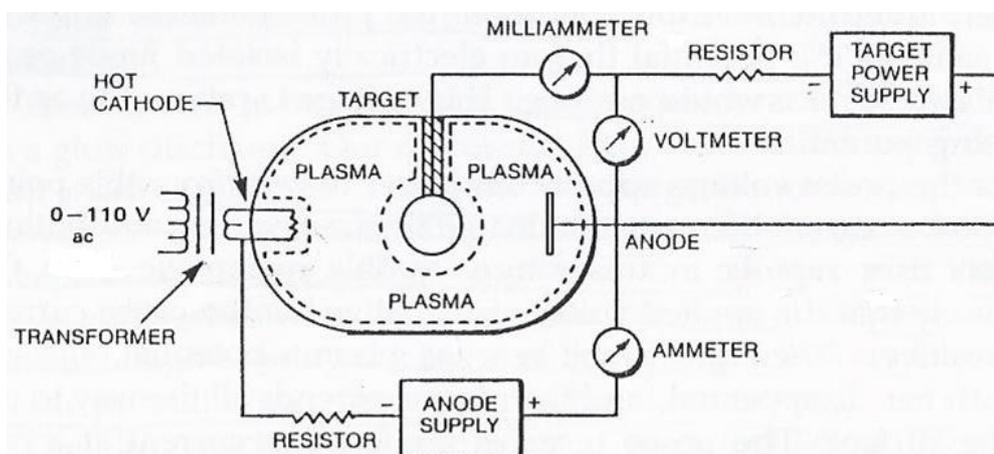
Con il Magnetron regolabile non sono state effettuate modifiche sostanziali alle connessioni elettriche; si è utilizzato per ogni elettrodo un alimentatore e preso come sistema di riferimento la massa, similmente a Figura 6.13, di conseguenza si rimanda nuovamente all'Appendice B per visualizzare il circuito in dettaglio (cfr. Figura B. 1).

Con questa configurazione, sono stati sperimentati tra loro tutti i parametri, dando come risultato il fatto che il target del magnetron funziona correttamente, ma non riconosce l'anodo come tale, probabilmente per la curva fisica a massa e/o per un'errata connessione elettrica; infatti, si può notare (cfr. Figura 6.17) come si accendano tre plasmi distinti in camera, uno relativo al target, uno tra anodo e schermo del catodo ed uno che parte dal filamento, per poi chiudersi sullo schermo a massa che isola il target.



**Figura 6.17** *Immagine relativa ai tre plasmi distinti visibili dall'oblò*

A questo punto si è deciso di modificare radicalmente il circuito riferendo tutto all'anodo e non più a massa, similmente ad un'altra configurazione<sup>24</sup>:



**Figura 6.18** Schema elettrico per configurazione a Triodo planare con target semisferico

Di conseguenza sono stati testati due schemi elettrici differenti. Nel primo (cfr. Figura B.2) si è collegato il filamento con il polo negativo a massa e quello positivo al polo negativo dell'anodo, mentre, per il catodo, il polo negativo al magnetron ed il positivo collegato al polo positivo dell'anodo. Successivamente, si è effettuata una modifica (cfr. Figura B.3), che consiste nel porre il polo negativo del filamento a massa. Tuttavia, anche con queste configurazioni elettriche i problemi non sono risolti, poiché gli elettroni emessi dal filamento non sentono o comunque non arrivano all'anodo facendolo risultare così influente.

### 6.3.3 La deposizione su quarzi

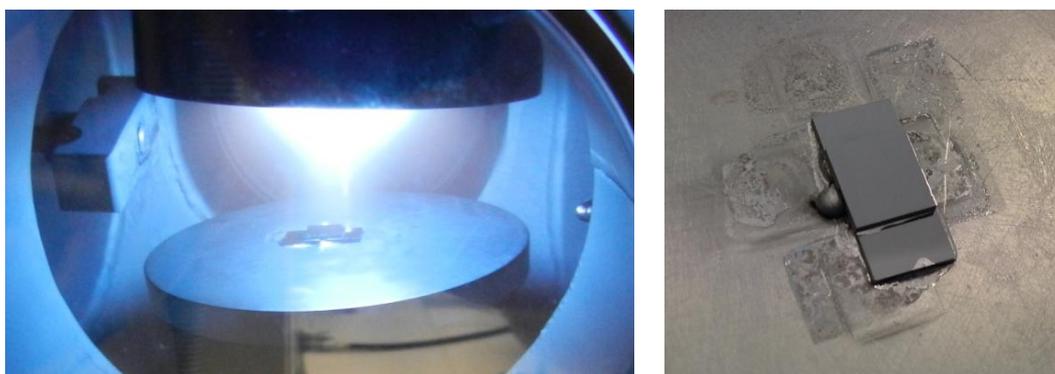
Successivamente, visto l'aumento di corrente riscontrato al catodo, si è deciso di inserire un disco portacampioni ad una distanza pari a 5 cm dal target ed effettuare due deposizioni, per verificare se vi è un effettivo aumento di deposition rate grazie al filamento; inoltre, nel Magnetron planare regolabile sono stati inseriti dei magneti, quindi la prima deposizione è stata effettuata con il solo magnetron acceso, mentre la seconda con magnetron e filamento. L'anodo risulta essere spento in entrambe le deposizioni, data la sua influenza. Il circuito utilizzato per questa prova è presente in Figura B.4.

Parametri di processo:

Vuoto preliminare	$1.46 * 10^{-6}$ mbar
Pressione di processo	$5.00 * 10^{-3}$ mbar
Alimentazione Catodo	350V 0.58A
Tempo di deposizione	10 minuti

**Tabella 6.3** Parametri utilizzati nella prova senza accensione dell'anodo

Qui di seguito si può vedere il processo di deposizione con conseguente ricoprimento di Niobio su quarzi. La geometria dei substrati di quarzo, disposti a triangolo, è stata decisa in quanto, come discusso precedentemente, il profilometro necessita di avere una superficie libera per misurare una differenza di spessore e così facendo i due quarzi, deposti sotto, sono ricoperti solamente per metà superficie.



**Figura 6.19** A sinistra il processo di sputtering, a destra i substrati di quarzo depositati

Infine, con gli stessi parametri ma con filamento acceso, è stata effettuata la seconda deposizione. Lo schema elettrico differisce da quelli precedenti in quanto ora nel passante positivo del filamento vi è un alimentatore ausiliario che genera da  $-10$  a  $-30$  V per dare al filamento un potenziale negativo (cfr. Figura B.5).

La prima deposizione, però, è stata ripetuta poiché il film si è delaminato; questo è avvenuto per motivi imputabili a gas residui presenti in camera, ad una non corretta pulizia dei substrati di quarzo o per la presenza del filamento in vicinanza:



**Figura 6.20** Magnetron Sputtering con filamento e substrati post-processo delaminati

In realtà, l'interno della camera da vuoto risultava molto più luminoso dato il plasma formatosi, ma vista la presenza del filamento, viene sostanzialmente soppresso dalla radiazione elettromagnetica emessa dal filamento.

### 6.3.3.1 L'analisi dello spessore

Dall'analisi effettuata al profilometro, dopo aver effettuato una media tra varie misure per ogni campione sono stati ottenuti i seguenti valori per le due deposizioni, entrambe della durata di 10 minuti:

Campione Quarzo	Spessore con Magnetron	Spessore con filamento
1	1472.2 nm	1742.5 nm
2	1339.2 nm	1881.3 nm

**Tabella 6.4** Spessore ottenuto per i due substrati analizzati per le due differenti prove

Analizzando i valori ottenuti, si è visto che il filamento influenza il processo in termini di deposition rate, poiché questo emette elettroni densificando il plasma e di conseguenza si è ottenuto uno spessore nettamente maggiore a parità di tempo di deposizione.

### 6.3.4 La presenza di Magneti

Innanzitutto, lo schema con target semisferico da cui ci siamo basati, consta di alcuni criteri diversi strutturalmente dalla nostra configurazione; la camera da vuoto deve essere a potenziale negativo, il target di forma semisferica o cilindrica e questo, inoltre, deve essere molto maggiore in dimensione se

comparato allo spessore della regione ionica, invece l'anodo deve avere dimensioni prossime a circa 10 cm di diametro e il filamento va alimentato con un trasformatore in *ac* (corrente alternata).

Dalle prime analisi effettuate si è visto che, molto probabilmente, gli elettroni emessi dal filamento vengono influenzati dai magneti del Magnetron inseriti per le prove di deposizione, seguendo le linee di campo; questo perché accendendo solo il filamento, l'emissione di elettroni che si vede in camera, risulta essere la seguente:

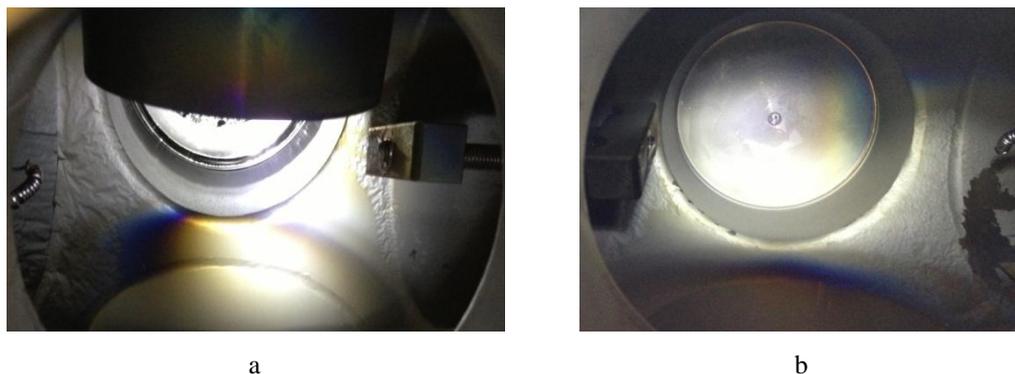


**Figura 6.21** Immagine relativa agli elettroni nel plasma confinati dalle linee di campo del Magnetron planare

Si è deciso, poi, di effettuare un'altra prova di sputtering per verificare il deposition rate con filamento. Il processo è stato effettuato con gli stessi parametri del processo precedente, ma è stato interrotto a causa di un forte surriscaldamento in una zona locale dello schermo frontale del catodo. Questo fatto porta ad ulteriori conferme sul fatto che, probabilmente, gli elettroni risentono del campo magnetico del Magnetron.

### **6.3.5 Le analisi visive della camera e del catodo**

Dopo aver estratto il magnetron per verificare le condizioni dello schermo, si è notato che all'interno sembra esservi una deposizione preferenziale, ovvero, più materiale depositato nel lato della camera da vuoto dove è situato il filamento:



**Figura 6.22**

- a) Deposizione visibilmente maggiore sul lato sinistro
- b) Viceversa a 180° maggiore sul lato destro

Un'ulteriore conferma di questo fatto sembra essere data dal target del magnetron, il quale sembra effettivamente presentare una maggiore erosione nella semicirconferenza situata nel lato del filamento.



**Figura 6.23** *Erosione del target planare non uniforme dopo l'utilizzo*

Una diversa spiegazione riguardante la differenza di materiale depositato, consiste nella possibile evaporazione del filamento. Si è deciso, perciò, di effettuare un test per comprendere se questo tipo di fenomeno sia presente, togliendo il Magnetron (inserendo una flangia CF100 chiusa), alimentando solamente il filamento (cfr. Figura B.6) e inserendo vicino ad esso un porta campioni con quarzi, al fine di osservare se vi sia deposizione su questi. I parametri di processo utilizzati, sono i seguenti:

Vuoto preliminare	$4.77 \cdot 10^{-7}$ mbar
Pressione di prova	$5.00 \cdot 10^{-3}$ mbar
Filamento	18.3V 50A
Power Supply	20.9V 4.2A
Tempo	5 minuti

**Tabella 6.5** Parametri del test effettuato per analizzare se vi è evaporazione

Come si evince dalle foto, vi è stato esito negativo riguardo alla deposizione e quindi possiamo escludere tale fenomeno:

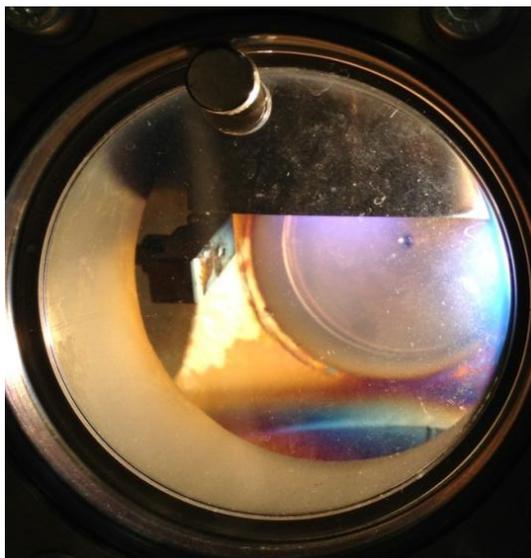


**Figura 6.24** Posizionamento dei substrati e condizione post-processo

### 6.3.6 I progressi

A questo punto si è considerato di reinserire il magnetron planare, ma privo di magneti, ovvero semplicemente un catodo con target, come nella configurazione di riferimento; questa prova è stata effettuata, poiché il filamento in questo modo dovrebbe emettere elettroni, come avveniva precedentemente, ma questi saranno ora vaganti all'interno della camera da vuoto e non più indirizzati verso lo schermo del catodo.

Dalle prove realizzate, si è osservato che non vi è più un plasma direzionato; così facendo è probabile che questo problema sia stato risolto. Dopo aver alimentato anche il catodo (700V):



**Figura 6.25** Funzionamento filamento e catodo

Si nota che il sistema funziona; target e filamento lavorano correttamente perché vi è un plasma creato dall'emissione di elettroni dal filamento, ma ancora non si nota un aumento di corrente al catodo. Il circuito elettrico è composto dal catodo alimentato con polo negativo e il positivo a massa, il filamento in Tantalio è alimentato con polo negativo, mentre quello positivo è connesso ad un polo negativo ausiliario (cfr. Figura B. 7).

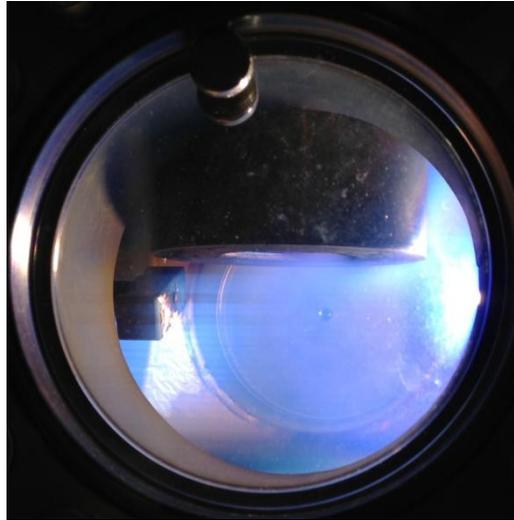
Infine, si è provato ad alimentare anche l'anodo, in modo tale da far accelerare gli elettroni emessi dal filamento verso di esso, creando un plasma più uniforme in camera e comunque ottimale per un target immerso nel percorso tra i due (cfr. Figura B. 8).

A questo punto, è stato sostituito l'alimentatore dell'anodo (80V, 15A) dal momento che a 18V raggiunge il suo limite in corrente, con un altro apparentemente più adatto (60V, 50A). I parametri di processo impiegati, sono i seguenti:

Vuoto preliminare	$1.62 \cdot 10^{-6}$ mbar
Pressione di processo	$5 \cdot 10^{-1}$ mbar
Filamento	15.44V 49.9A
Catodo	702V 0.08A
Anodo	30V 23.6A

**Tabella 6.6** Parametri utilizzati dopo aver sostituito l'alimentatore all'anodo

Possiamo notare dall'immagine, che la configurazione a Triodo così costruita, funziona correttamente:



**Figura 6.26** *Funzionamento a Triodo con relativo surriscaldamento all'anodo dovuto agli elettroni in arrivo dal filamento*

Un'ulteriore conferma che all'anodo arrivino gli elettroni, è data dal surriscaldamento visibile sulla sua superficie.

### **6.3.7 La posizione del filamento**

Si è deciso di variare un'ulteriore parametro, ovvero la posizione del filamento, per verificare se un aumento della distanza tra anodo e filamento influisca in maniera significativa sul processo ed inoltre se al catodo vi sia una corrente maggiore.

La densità di corrente  $J$ , risulta essere dipendente da:

$$J = B \frac{V^{\frac{3}{2}}}{d^2} \quad \text{Equazione 6.1}$$

dove  $V$  è la tensione applicata all'anodo,  $d$  la distanza tra anodo e filamento e  $B$  una costante<sup>26</sup>.

Risulta comunque opportuno diminuire la distanza, anche per poter ridurre la tensione applicata, dati i vari archi formati durante alcuni esperimenti precedenti. Si è ritenuto di realizzare delle estensioni in rame regolabili:



**Figura 6.27** *Rendering 3D e fotografia delle estensioni realizzate per testare il filamento a distanze differenti*

È stato eseguito un processo di sputtering mantenendo invariati quasi tutti i parametri utilizzati nel processo precedente, ma con filamento più vicino di 5 cm rispetto alle prove precedenti; i parametri di processo utilizzati sono i seguenti:

Vuoto preliminare	$1.40 \cdot 10^{-6}$ mbar
Pressione di processo	$5 \cdot 10^{-1}$ mbar
Filamento	18.44V 50A
Catodo	700V 0.08A
Anodo	20V 8.2A

**Tabella 6.7** *Parametri di prova con filamento in posizione differente*

La corrente al catodo però è pari a 0.08A e quindi identica a quella del processo precedente con il filamento più lontano rispetto al catodo. Questo significa che molto probabilmente per la configurazione attuale una variazione di 5 cm del filamento non ha alcuna influenza sul catodo, tuttavia risulta comunque utile per poter diminuire la tensione applicata all'anodo.

### 6.3.8 Considerazioni

Dopo le varie prove effettuate, si è visto che la configurazione a Triodo funziona, anche se il sistema così costituito non è ottimizzato per sputtering; per una configurazione planare atta alla deposizione di ricoprimenti bisognerebbe attuare alcune modifiche sostanziali:

- Anodo a forma di disco, completamente isolato, raffreddato e regolabile in termini di distanza rispetto al filamento;
- Target di forma sferica o cilindrica, isolato con materiale ceramico, raffreddato internamente e immerso nel plasma, ovvero nella zona interposta tra anodo e filamento.

Potrebbe essere più utile anche utilizzare un campo magnetico dato da una bobina esterna, la quale dia all'interno della camera delle linee di campo magnetico, direzionate in modo tale da indirizzare gli elettroni dal filamento all'anodo, similmente a come avviene per il post-magnetron nel percorso tra le 2 wings. Questo perché il triodo consta sostanzialmente nel fatto di avere un catodo ausiliare che emette elettroni, ma con lo scopo di utilizzarli come mezzo effettivo per aumentare le collisioni ionizzanti con gli atomi di *Ar* nel loro percorso direzionato verso l'anodo, quando a questo viene applicato un potenziale positivo, densificando così il plasma.

In particolare, sembra essenziale l'utilizzo di un catodo che non possieda uno schermo a massa così ampio come quello in utilizzo ora, che sia comunque regolabile, mentre andrebbe realizzato un anodo costituito da un disco isolato dal resto dei componenti ed anch'esso regolabile, in modo da poter variare potenziale e distanza dell'anodo in funzione del filamento per trovare dei parametri di funzionamento ottimali.

Infine, risulterebbe necessaria una simulazione di campi elettrici in funzione delle distanze in gioco, per capire se vi possano essere problemi di natura elettrica, dati da errate connessioni o se i potenziali, che vengono applicati, vanno totalmente modificati in relazione alle dimensioni dei componenti e della camera da vuoto.

Tuttavia, molti di questi problemi non dovrebbero presentarsi in quella che dovrebbe essere la configurazione finale, ovvero cilindrica, poiché le dimensioni della camera vengono radicalmente ridotte, l'anodo risulta essere tutto il coperchio superiore e il catodo al centro del sistema risulta essere immerso nel plasma, perché completamente attorniato dagli elettroni emessi dal filamento, che andranno ad aumentare di fatto il numero di ioni in camera (cfr. 7.2).

# Capitolo 7

## *Implementazioni future*

*In questo capitolo verrà trattata la realizzazione di nuove bobine e i criteri seguiti per progettarle. In seguito, saranno trattate alcune possibili implementazioni per la configurazione di tipo Post Magnetron, per quanto riguarda l'aumento in velocità di deposizione e adesione all'interfaccia ricoprimento-substrato. Per il sistema a Triodo, invece, verrà esposto un nuovo progetto in configurazione cilindrica, che consta di implementazioni sostanziali, frutto dell'esperienza maturata con la configurazione utilizzata.*

## 7.1 Il Post Magnetron Cilindrico

Per quanto riguarda il campo magnetico, le bobine attuali presentano un filo di rame da  $1\text{ mm}^2$  e, con le correnti necessarie per far funzionare il sistema, si è visto che scaldandosi aumenta la tensione e la potenza erogata a parità di corrente. Perciò, si è riscontrato un consumo di energia maggiore, ma il problema non è di natura economica, in quanto il limite è di tipo costruttivo, dovuto al fatto che il surriscaldamento è molto elevato e già dopo meno di una decina di minuti c'è il rischio di fondere il cavo. Per questo motivo sono state progettate delle nuove bobine con filo di sezione maggiore, capaci di erogare stabilmente campi magnetici maggiori e, nel contempo, di surriscaldarsi in modo irrisorio durante il processo, quindi in grado di lavorare anche per ore senza danneggiamenti. La prossima implementazione consisterà quindi nell'utilizzare e successivamente ottimizzare le nuove bobine, con le quali, per quanto concerne il processo di deposizione, si dovrebbe ottenere un ricoprimento più uniforme rispetto ai risultati attuali, dal momento che le linee di campo saranno parallele alla superficie del target per tutta la sua lunghezza, inoltre si proverà a lavorare a pressioni inferiori, prossime a quelle dei Magnetron planari ( $\sim 5 \cdot 10^{-3}\text{ mbar}$ ).

### 7.1.1 La progettazione di nuove bobine magnetiche

Riscontrati i problemi di uniformità, ottenuti utilizzando le bobine presenti in laboratorio, si è deciso di progettare delle nuove bobine in grado di ottimizzare la configurazione di campo magnetico per le nostre necessità. I punti di partenza del progetto sono i seguenti:

- I.** Capacità di lavoro a campi  $B \approx 1000\text{ Gauss}$  lungo l'asse del magnete;
- II.** Rapporto  $L/r$  tale da considerare le linee di campo interne parallele per tutta la lunghezza;
- III.** Utilizzo tramite alimentatori *Sorensen DSC 80 – 15E* ( $80V – 15A$ );

Partendo da considerazioni geometriche, si è deciso di realizzare tre bobine. Il dimensionamento iniziale è avvenuto applicando, in prima approssimazione, i principi basilari dell'elettromagnetismo<sup>43</sup> (formula del solenoide di lunghezza e spessore finiti), per avere una stima del numero di spire necessario a soddisfare le condizioni illustrate precedentemente. Per valutare il comportamento termico del sistema, è stato eseguito un calcolo nell'ipotesi più pessimistica, ovvero nel caso di dissipazione zero durante il funzionamento.

L'equazione, che descrive la temperatura  $T$  come risultato del bilancio energetico fra calore  $W$ , prodotto nel tempo  $dt$  e la somma del calore immagazzinato come variazione  $dT$  della temperatura, più il calore ceduto all'ambiente esterno a temperatura  $T_a$ , è la seguente:

$$Wdt = \rho VcdT + SKdt(T - T_a) \quad \text{Equazione 7.1}$$

In questa equazione è stato considerato un generico corpo omogeneo di densità  $\rho$ , volume  $V$  e calore specifico  $c$  (nel nostro caso Rame:  $380 \text{ J/KgK}$ ), nel quale è stata generata una potenza termica  $W$ , che viene dissipata attraverso una superficie  $S$  con un coefficiente di trasmissione termica globale  $K$ . Il calcolo è stato eseguito assumendo come nullo lo scambio termico con l'ambiente ( $SKdt(T - T_a) = 0$ ) e integrando ambo i membri.

Il parametro  $W$  è correlato alla resistenza ( $R$ ) totale del filo ed alla corrente che lo attraversa ( $I$ ) tramite:

$$W = RI^2 \quad \text{Equazione 7.2}$$

È stato così possibile calcolare la sezione minima di filo necessaria per operare in condizioni di sicurezza. Sostituendo i valori presenti in Tabella 7.1 nell'equazione ricavata, si è ottenuto che, per un lavoro di 60 minuti, la sovratemperatura stimata per la bobina numero 2 risulta essere pari a  $142^\circ\text{C}$ , valore utile anche per la selezione del filo da utilizzare. È stata scelta una piattina di rame classe  $H$  a sezione rettangolare di  $1 \times 4 \text{ mm}$  della ditta *Synflex s.r.l.*, smaltata con poliestere e amidimide, in grado di sopportare temperature fino a  $200^\circ\text{C}$  e con tensione di rottura del dielettrico di  $1.5 \text{ KV}$  ad alte temperature.

Si è realizzato un foglio di calcolo tramite software *Mathcad*, utile per poter stimare i parametri costruttivi ottimali (elettrici, meccanici e termici). Si consulti l'Appendice C per avere un visione d'insieme del foglio di calcolo.

Qui di seguito sono riportate le caratteristiche delle bobine:

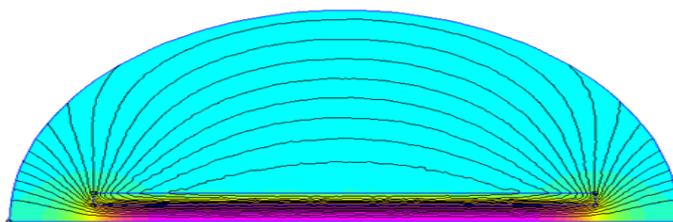
<b>Parametri</b>	<b>Bobina nr.1</b>	<b>Bobina nr.2</b>	<b>Bobina nr.3</b>
<i>Raggio interno (mm)</i>	37.5	19.0	80.0
<i>Raggio esterno (mm)</i>	67.5	49.0	110
<i>Densità spire (cm<sup>-1</sup>)</i>	75	75	75
<i>Lunghezza (mm)</i>	750	600	650
<i>Numero avvolgimenti</i>	30	30	30
<i>Corrente (A)</i>	10	10	10
<i>Campo magnetico (G)</i>	940	940	910
<i>Sezione filo di Rame (mm<sup>2</sup>)</i>	4	4	4
<i>Lunghezza totale filo (m)</i>	1590	749.0	2679
<i>Resistenza totale filo (Ω)</i>	6.76	3.18	11.4
<i>Densità di corrente (A/mm<sup>2</sup>)</i>	2.5	2.5	2.5
<i>D.d.p applicata (V)</i>	68	31.83	114
<i>Potenza dissipata (W)</i>	676	318	1114
<i>Massa bobina (Kg)</i>	56.72	26.72	95.58

**Tabella 7.1** Dimensioni e caratteristiche delle tre bobine progettate

Dopo aver stabilito i valori necessari per:

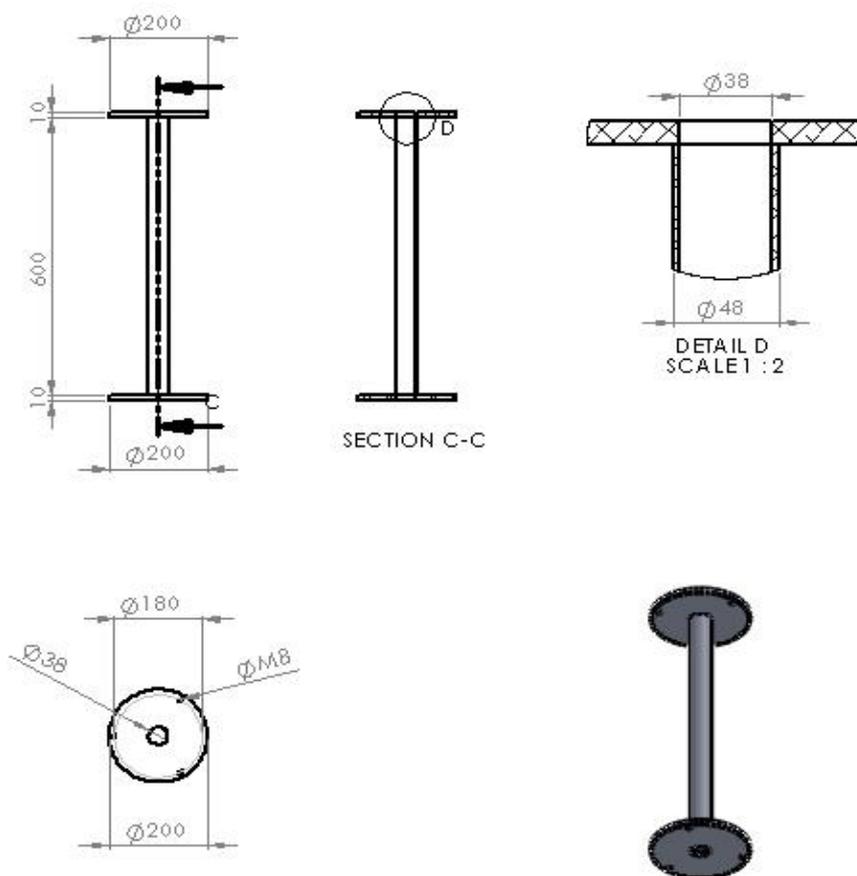
1. Numero di spire;
2. Sezione del filo;
3. Corrente necessaria (e massima accettabile) e caduta di potenziale.

In seguito, si sono realizzate varie simulazioni tramite software *FEMM*, per verificare i calcoli eseguiti, per studiare la forma del campo magnetico generato dalle tre bobine e per dimensionare eventuali future schermature (si veda l'appendice D per dettagli circa le simulazioni). A titolo di esemplificativo, viene riportata la simulazione effettuata per la bobina numero 2:



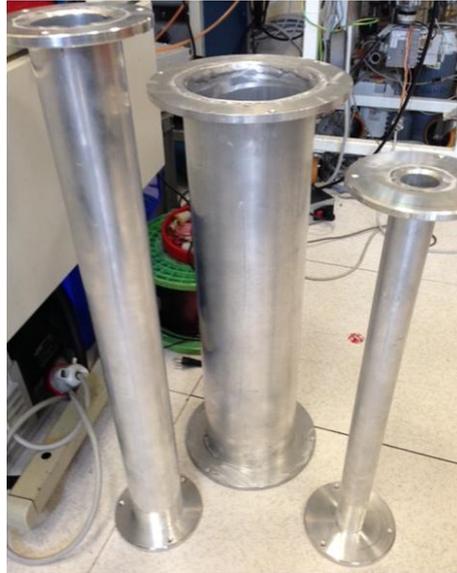
**Figura 7.1** Simulazione FEMM effettuata per la bobina numero 2

Successivamente sono stati disegnati i tre rocchetti e le ipotetiche schermature con ausilio del software *Solidworks*, il quale permette di creare anche un disegno tecnico da presentare ad un'officina meccanica, utile anche per valutare preventivamente eventuali errori di progettazione e/o di accoppiamento dei componenti.



**Figura 7.2** Tavola 2D realizzata per i rocchetti in Alluminio

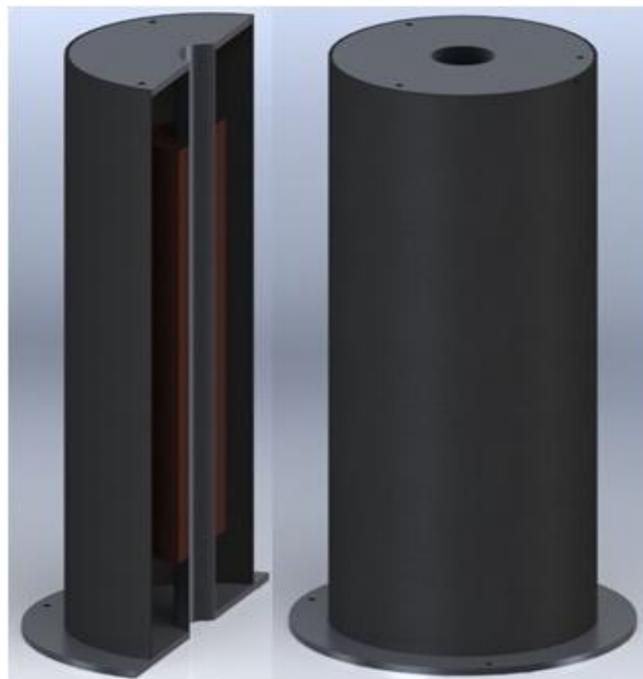
La lavorazione meccanica dei rocchetti è stata eseguita presso *INFN-LNL* mentre la lega 6063 di Alluminio è stata acquistata dall'azienda *Valcom's s.r.l.*



**Figura 7.3** *Fotografia dei rocchetti realizzati*

### **7.1.1.1** *La schermatura in Ferro*

Un possibile metodo costruttivo per schermare la bobina consiste nella realizzazione di un involucro in Ferro, costituito da un anello laterale e da due coperchi. L'anello potrebbe essere appoggiato su una base del rocchetto ampliata "ad hoc" e fissato a questa nella parte superiore. Qui di seguito un rendering della bobina, con possibile realizzazione della schermatura laterale:



**Figura 7.4** *Rendering 3D della possibile schermatura laterale in Ferro*

### 7.1.2 L'ottimizzazione del processo

Per quanto riguarda lo spessore minimo da ottenere ( $5 \mu m$ ), sono stati fatti notevoli progressi utilizzando il sistema in regime di emissione termoionica; va considerato, però, che depositando a temperature elevate la struttura del film che si ottiene è differente, in quanto si ottengono grani di dimensione maggiore e vi è anche un certo numero maggiore di elettroni energetici che vanno a collidere con la superficie del substrato. Possono esserci, quindi, deformazioni, cambiamenti di fase se non addirittura fusioni locali, dal momento che il substrato da depositare è Alluminio e questo presenta una bassa temperatura di fusione (circa  $660^{\circ}C$ ), inoltre a queste temperature la diffusione termica tra substrato e ricoprimento è maggiore rispetto a temperatura ambiente e va compreso se per questo utilizzo possa esserci un effettivo vantaggio.

I 2 fattori essenziali che andranno affrontati per raggiungere l'obiettivo sono:

- Alto rate di sputtering;
- Forte adesione tra ricoprimento e substrato per evitare delaminazioni.

Alcuni studi da effettuare per ottenere questi fattori, potrebbero essere ad esempio:

- Funzionalizzare la superficie del substrato per migliorare l'adesione con il materiale costituente il target;
- Polarizzare il substrato in *DC* o *AC*, per aumentare l'adesione;
- Substrato con superficie ruvida, in modo che i primi layer depositati si ancorino meccanicamente;
- ottimizzare l'High-Rate Sputtering;
- Nuove tecniche promettenti: HIPIMS e CMSII.

Un'altra idea considerata, ma non attuata per mancanza di tempo, consiste nel realizzare un catodo più lungo del substrato con all'estremità wings più larghe rispetto al diametro del substrato, in modo tale da ottenere una Magnetron molto

più performante; sarebbe interessante provare questa configurazione per osservare se il sistema confinerà sufficienti elettroni anche all'interno dello spazio dove è locato il substrato.

Un'ulteriore implementazione consiste nel modificare fisicamente la camera da vuoto. Vi è un interessante modifica sostanziale progettata per il sistema a Triodo cilindrico, che verrà descritta qui in seguito, attuabile anche per questa configurazione. Questa consiste nell'avere una camera da vuoto costituita solamente dall'interno del substrato, il quale viene raffreddato a contatto con una struttura di Rame. In questo modo si evitano flussi di gas in zone non desiderate e si potrà portare il catodo a più alte temperature perché il substrato è raffreddato (cfr. 7.2).

### **7.1.2.1 HIPIMS**

La tecnica HIPIMS (High Power Impulse Magnetron Sputtering) consiste in un processo di magnetron sputtering con impulso ad alta potenza, la quale, rispetto alle tecniche *PVD* convenzionali, è relativamente nuova, poiché combina la tecnologia di deposizione magnetron sputtering con la tecnologia ad energia pulsata<sup>44</sup>. L'HIPIMS utilizza densità di potenza elevate nell'ordine dei  $kW \cdot cm^{-2}$ , mediante brevi impulsi da decine di microsecondi a basso duty cycle, valori non utilizzabili solitamente, dal momento che la potenza massima applicabile è limitata dal carico termico sul target fornito dal bombardamento degli ioni positivi<sup>45</sup>. Il processo è caratterizzato da una densità di plasma molto elevata, pari a circa tre ordini di grandezza superiore, rispetto a quello che si ha con l'utilizzo di correnti convenzionali con tecniche Magnetron sputtering<sup>46</sup>. In questo modo si è in grado di ottenere elevati tassi di ionizzazione di atomi sputterati e si ottengono ioni disponibili che causano un pretrattamento del substrato effettuando un etching, e/o per assistere al processo di crescita del film<sup>47</sup>. Da lavori recenti, è stato dimostrato anche che, tramite questa tecnica, si ottengono ricoprimenti molto densi e con una maggiore adesione tra film e substrato, in particolare mantenendo bassa la temperatura del substrato<sup>48</sup>.

### 7.1.2.2 CMSII

Vi è un ulteriore metodo molto interessante di nuova concezione, denominato *CMSII* (Combined Magnetron Sputtering and Ion Implantation), il quale combina la tecnologia Magnetron sputtering con l'impiantazione ionica. Il funzionamento si basa sull'utilizzo di impulsi ad alta tensione (45KV), di durata pari a 20  $\mu s$ , aventi frequenza di 25Hz, che vengono applicati durante il normale processo di Magnetron sputtering<sup>49</sup>.

È stato dimostrato che, tramite questa tecnica, si ottengono modifiche significative sulla struttura dei rivestimenti depositati, poiché il bombardamento ionico si verifica simultaneamente alla deposizione e gli ioni impiantati sono principalmente prodotti dalla scarica magnetron e vengono accelerati verso il substrato durante gli impulsi ad alta tensione, distribuendosi uniformemente all'interno del rivestimento<sup>50</sup>.

L'energia d'impatto è sufficientemente elevata per consentire il riarrangiamento atomico e il rilassamento dello stress interno; la velocità di deposizione viene aumentata di un fattore all'incirca quattro rispetto al solo Magnetron, ma le peculiarità dei film che si possono ottenere, consistono soprattutto nel miglioramento di adesione, dovuto al fatto che inizialmente si ha un intenso effetto di sputtering sul substrato, associato a rideposizione, impiantazione ionica ed infine formazione del rivestimento<sup>51,52</sup>.

Il miglioramento dell'interfaccia substrato-ricoprimento è uno dei vantaggi della tecnica, ma avendo ottima adesione ed alte energie coinvolte tramite impulsi, si ha anche un rilascio della sollecitazione interna del rivestimento, quindi i film ottenuti sono molto densi, presentano elevata durezza e la struttura del film viene mantenuta anche per spessori maggiori di 50  $\mu m$ <sup>53</sup>.

Infine, nel caso di deposizione reattiva, come per il Nitruro di Niobio investigato in questo lavoro, vi sono due grossi vantaggi: in primo luogo nel plasma, visto che, a causa delle collisioni con gli ioni energetici, il grado di dissociazione del gas reattivo aumenta, ma in secondo luogo al target, dove gli elettroni prodotti durante l'impulso nell'area attorno al catodo riducono in modo significativo l'effetto di avvelenamento del target.

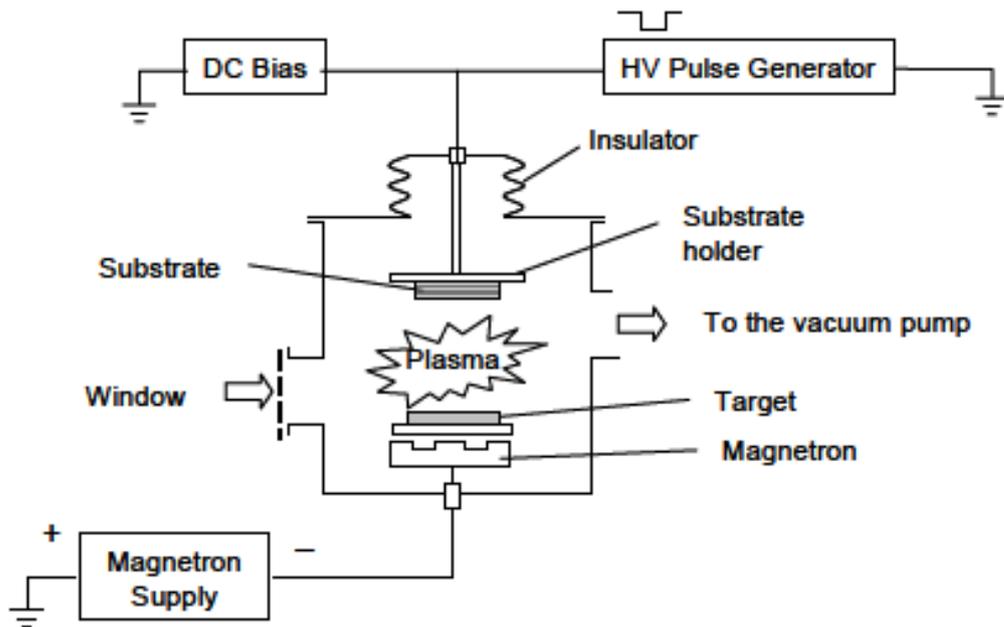


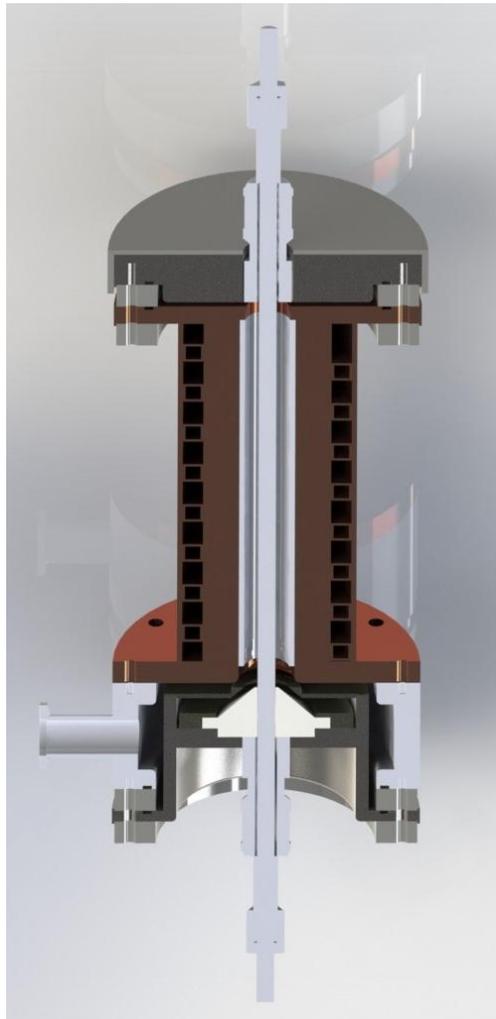
Figura 7.5 Schema della configurazione CMSII

## 7.2 La configurazione a Triodo

Per quanto riguarda la configurazione planare, mai utilizzata prima in questo laboratorio, sono state fatte molte prove su alcuni parametri fondamentali, per ottenere un corretto funzionamento della configurazione. In particolare dalle prove con i vari filamenti, si è visto che il Tantalio sembra essere il materiale più promettente per costituire il filamento, poiché presenta un'alta temperatura di fusione e, per tutto il periodo di utilizzo, non si sono notati consumi o danneggiamenti particolari. Una prova interessante sarà nell'andare a modificare la sua forma, ad esempio, con una lunga spirale o anche utilizzandolo sottoforma di filo o piattina di sezione maggiore rispetto all'attuale, al fine di poter aumentare la quantità di elettroni emessi.

Il problema principale consiste nel dimensionamento dei vari componenti, giacché una piccola modifica in posizione o di dimensione porta a modifiche sostanziali sul funzionamento totale. Sarà interessante svolgere un lavoro mirato sulle distanze in gioco tra anodo e filamento, inoltre trovare la corretta posizione del catodo tra gli altri due elettrodi, in modo da essere ottimizzata per il processo di sputtering.

Il substrato, su cui è richiesta la deposizione, è a geometria cilindrica. Un nuovo progetto è stato pensato, studiato e successivamente realizzato in 3D (progetto disegnato dal correlatore), il quale consiste nella configurazione a Triodo di tipo cilindrico. Questo progetto consta di grosse modifiche e implementazioni sostanziali rispetto alla configurazione utilizzata durante questo lavoro e presenta le peculiarità di alcune diverse configurazioni, viste in letteratura.



**Figura 7.6** Rendering 3D in sezione del nuovo progetto di sputtering a Triodo

In dettaglio, la camera da vuoto è costituita, come accennato in precedenza, da un cilindro cavo di Rame, il quale esternamente contiene una serpentina per un circuito di raffreddamento, mentre l'interno che costituisce la camera da vuoto del sistema, consiste in uno spazio atto al solo inserimento del

substrato. Le pareti saranno esattamente accostate, ma un maggior contatto sarà garantito nel momento in cui il substrato subirà un certo riscaldamento, in quanto, data la differente dilatazione termica tra i due diversi materiali, vi sarà il completo attacco.

La parete esterna del substrato verrà raggiunta da una termocoppia per monitorare la temperatura di questo rispetto all'esterno. Il catodo inserito centralmente consta di una barra cilindrica del materiale da depositare, il quale è inserito in camera e tenuto in vuoto da due passanti ceramici alle due estremità ed è più lungo del substrato. Si potrebbe anche realizzare un pompaggio differenziale per muovere verticalmente o ruotare il catodo se necessario, mentre l'ingresso del pompaggio primario per la camera si può osservare nel disegno in basso a sinistra. Il filamento è isolato dal resto dei componenti con una struttura apposita attorno e posizionato in basso nell'immagine, all'imbocco di un'estremità del substrato. Dall'altro lato, sempre isolato dal resto dei componenti, vi è il coperchio superiore che funzionerà come anodo, visto che verrà alimentato positivamente e risulta collocato in posizione opposta al filamento.

Un grande vantaggio del sistema, così ideato, consiste nel fatto che tutti gli elettroni emessi dal filamento risultano funzionali, perché densificano il plasma in tutta la camera, ma questa è costituita dall'interno del nostro substrato su cui si vuole depositare.

# Conclusioni

In questo lavoro di tesi sono stati studiati due diversi approcci per depositare i ricoprimenti protettivi di Niobio e Nitruro di Niobio da  $\cong 5 \mu m$  di spessore, su substrato tubolare di Alluminio:

1. Configurazione Post Magnetron, in regime di emissione termoionica;
2. Configurazione a Triodo.

Entrambe le tecniche mirano ad aumentare la densità del plasma sfruttando l'emissione termoionica, al fine di aumentare il deposition rate: per quanto riguarda il Post Magnetron, si utilizzano le alte temperature raggiunte dal catodo, il quale emette elettroni nel suo intorno; per il Triodo, invece, viene utilizzato appositamente un elettrodo ausiliario costituito da un filamento, il quale viene riscaldato per emettere elettroni all'interno della camera da vuoto.

Si è deciso di concentrare maggiormente lo studio sulla prima configurazione, perché si è rivelata più semplice da trasferire alla deposizione di un substrato con geometria cilindrica. È stato utilizzato un primo prototipo, che si è rivelato inefficiente in termini di confinamento del campo magnetico, di fissaggio del catodo, inoltre presentava plasma in zone non utili alla deposizione. Il secondo prototipo, invece, è risultato molto più affidabile, versatile e di facile manutenzione, anche perché sono stati impiegati alcuni accorgimenti dedotti dai limiti del primo prototipo.

Con questa tecnica sono stati depositati ed analizzati, prettamente con tecniche di analisi non distruttive, vari campioni. I risultati migliori sono stati ottenuti per la deposizione di Niobio, poiché il Gallio liquido, utilizzato per avere un'informazione indicativa della porosità del film di spessore  $\sim 5 \mu m$ , non ha corrosato o reso fragile il ricoprimento. In dettaglio, con la resistenza a Gallio liquido, si è visto che questo ha bagnato la superficie, ma non è penetrato ulteriormente. Oltre a questo, è stato effettuato un test con acido cloridrico, ottenendo un parziale sviluppo di gas, che dà informazioni sulla porosità del

ricoprimento. Tuttavia, questi test danno informazioni indicative sull'efficienza del film, in quanto le condizioni, a cui questo viene esposto in una camera di reazione, sono essenzialmente diverse dal punto di vista della pressione (40 atm) e soprattutto per l'interazione con il fascio energetico proveniente dal ciclotrone.

Per realizzare il ricoprimento di Nitruro di Niobio si è utilizzato lo sputtering reattivo. Sono state effettuate vari tentativi per ottenerlo, tuttavia sono stati riscontrati molti problemi, per lo più per quanto riguarda l'ingresso del gas di Azoto in camera.

Per la tecnica Post Magnetron, è stata fatta una ricerca di tecniche per incrementare la densità del film ed aumentare l'adesione superficiale, come descritto in 7.1.2.

In conclusione, la configurazione a Triodo ha presentato molte difficoltà, soprattutto per quanto riguarda il dimensionamento e l'alimentazione dei vari elettrodi. Ciononostante, è stato molto interessante studiare questa tecnica in configurazione planare, anche se il sistema così costituito non è ottimizzato per Sputtering; così facendo, sono state comprese alcune modifiche sostanziali da effettuare per ottimizzare la deposizione e per cambiare la geometria in configurazione cilindrica (cfr. 7.2).

# Appendici

*Curve caratteristiche V-I*

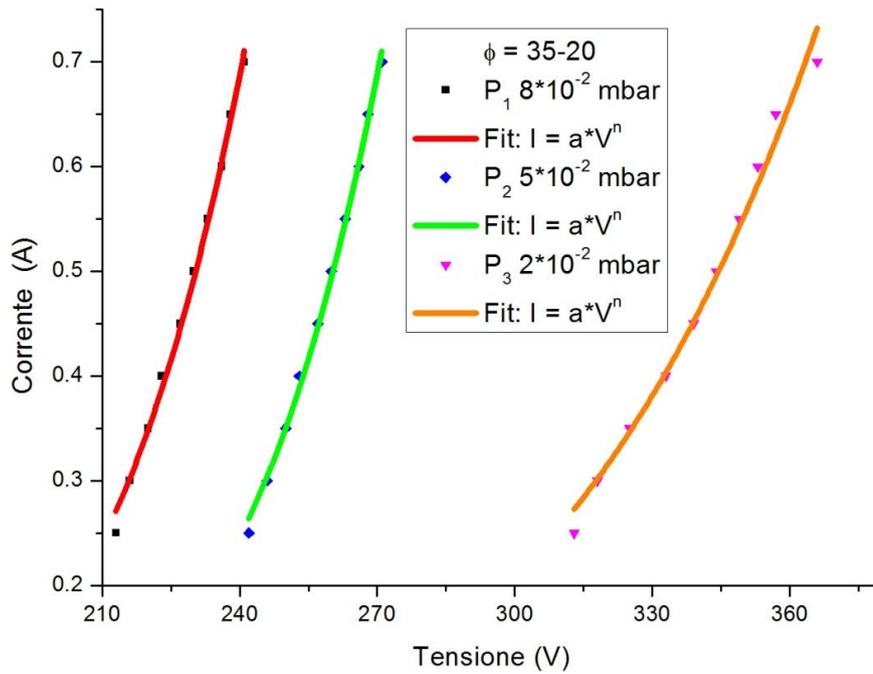
*connessioni elettriche*

*foglio MathCad*

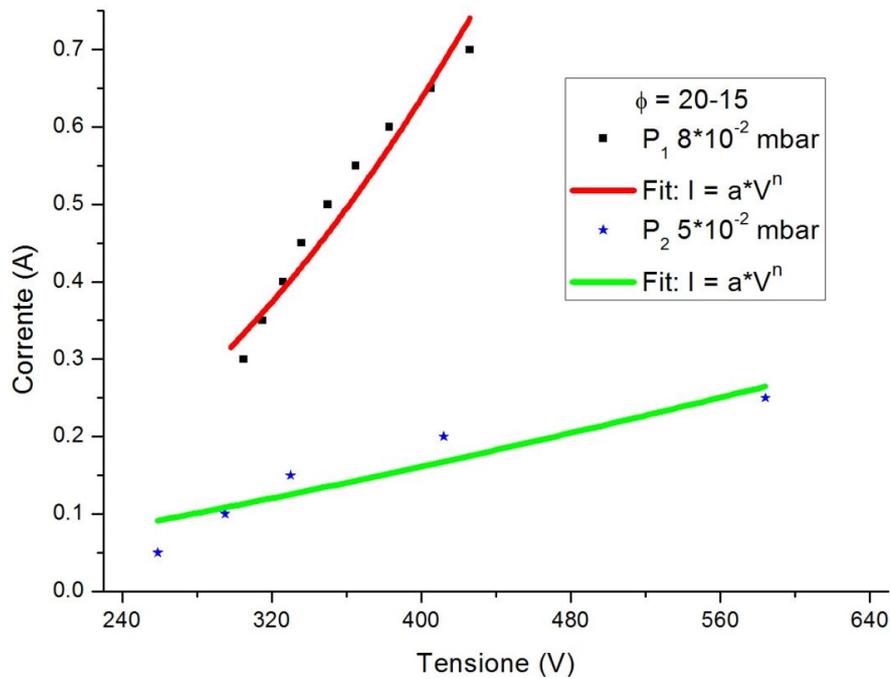
*software FEMM*

# Appendice A

Vengono qui riportate le curve caratteristiche  $V - I$  del Post Magnetron per varie pressioni con diametri delle wings differenti.



**Figura A.1** Grafico relativo a curve  $V-I$  con wings 35 – 20 mm



**Figura A.2** Grafico relativo a curve  $V-I$  con wings 20 – 15 mm

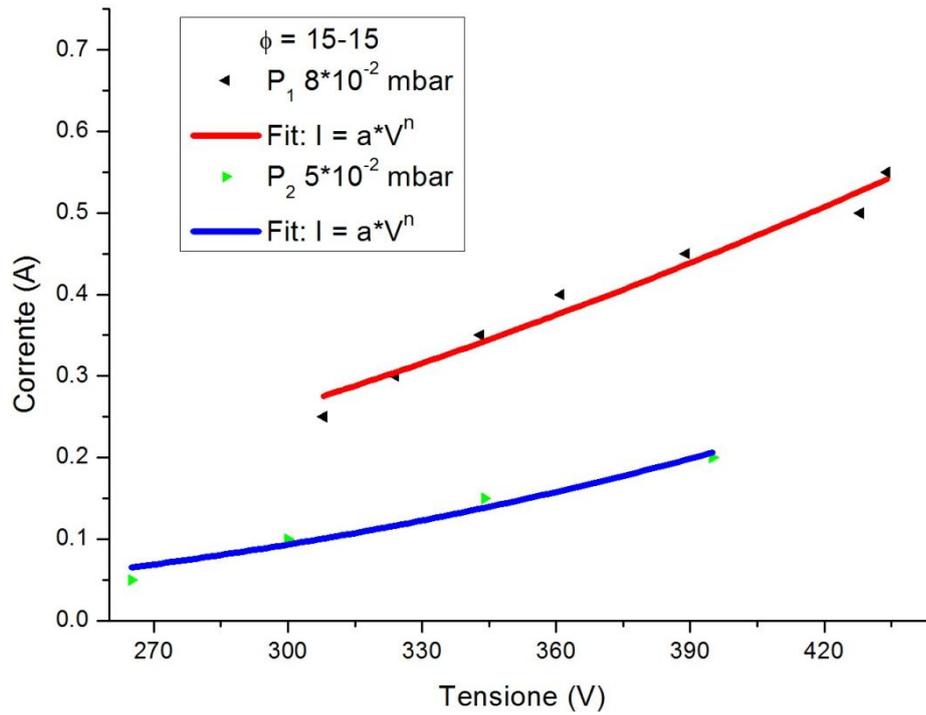


Figura A.3 Grafico relativo a curve V-I con wings 15 -15 mm

## Appendice B

Qui di seguito vengono riportate le differenti connessioni elettriche utilizzate nella configurazione a Triodo, in ordine di utilizzo.

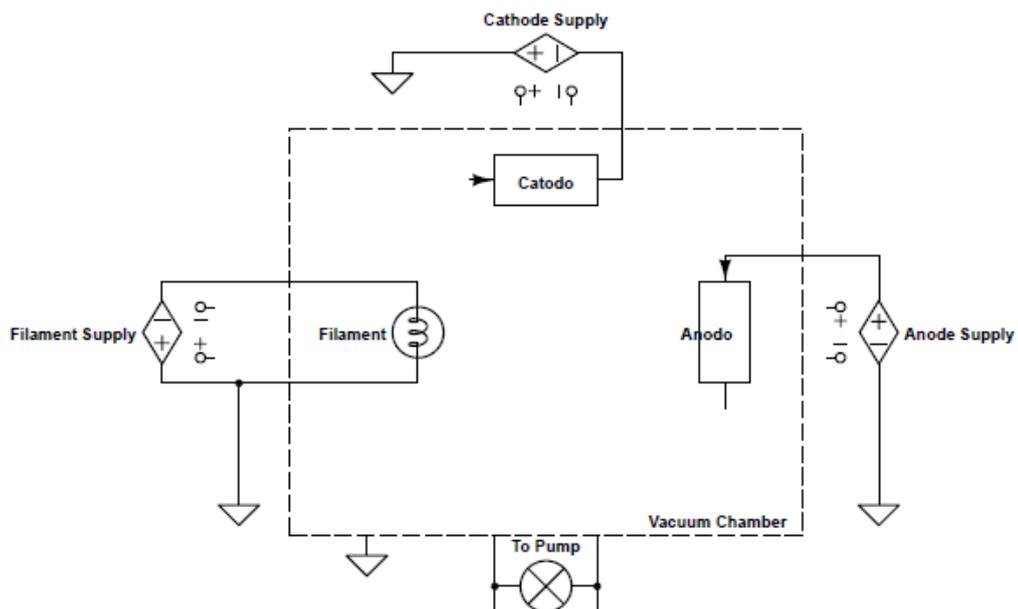
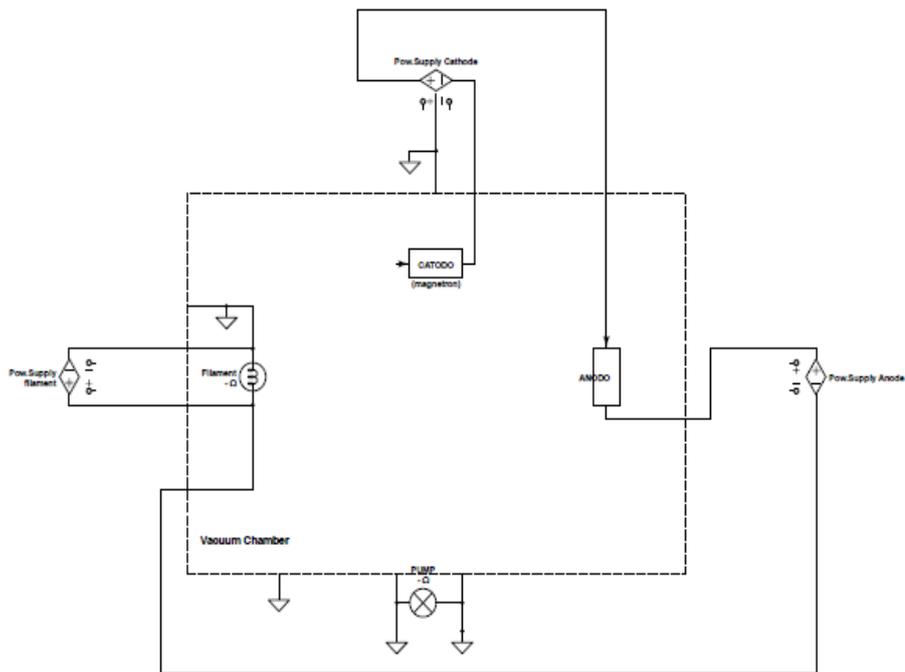
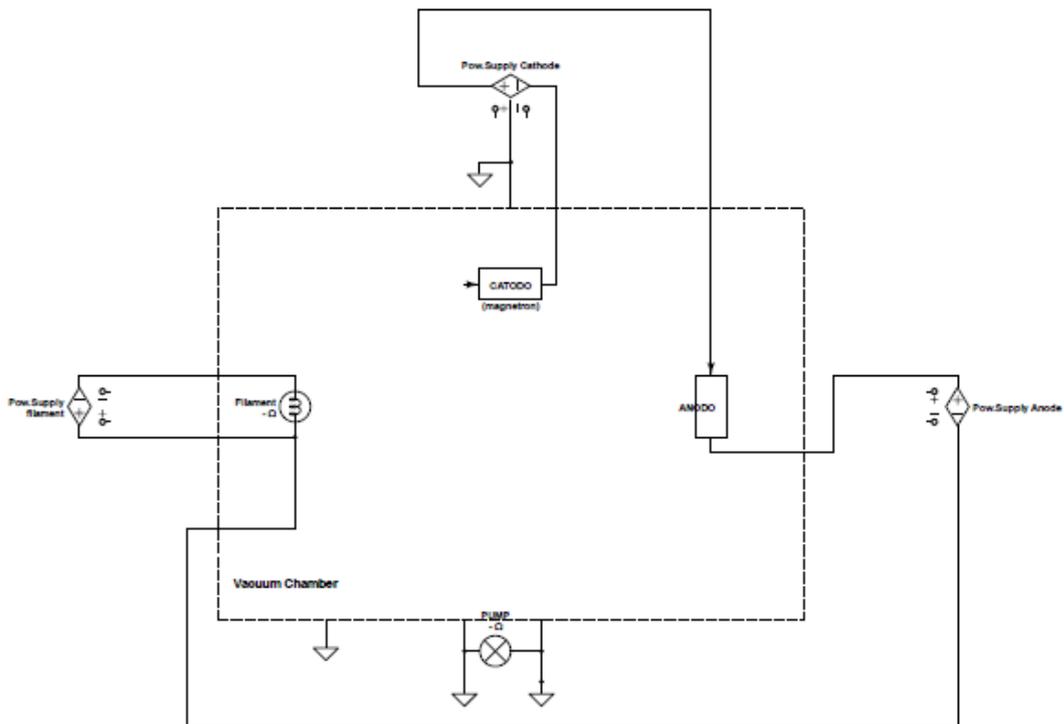


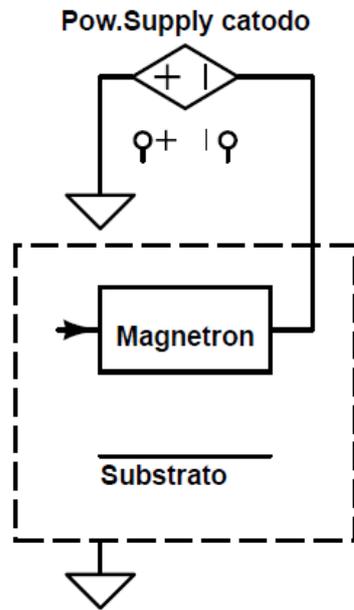
Figura B.1 Circuito elettrico



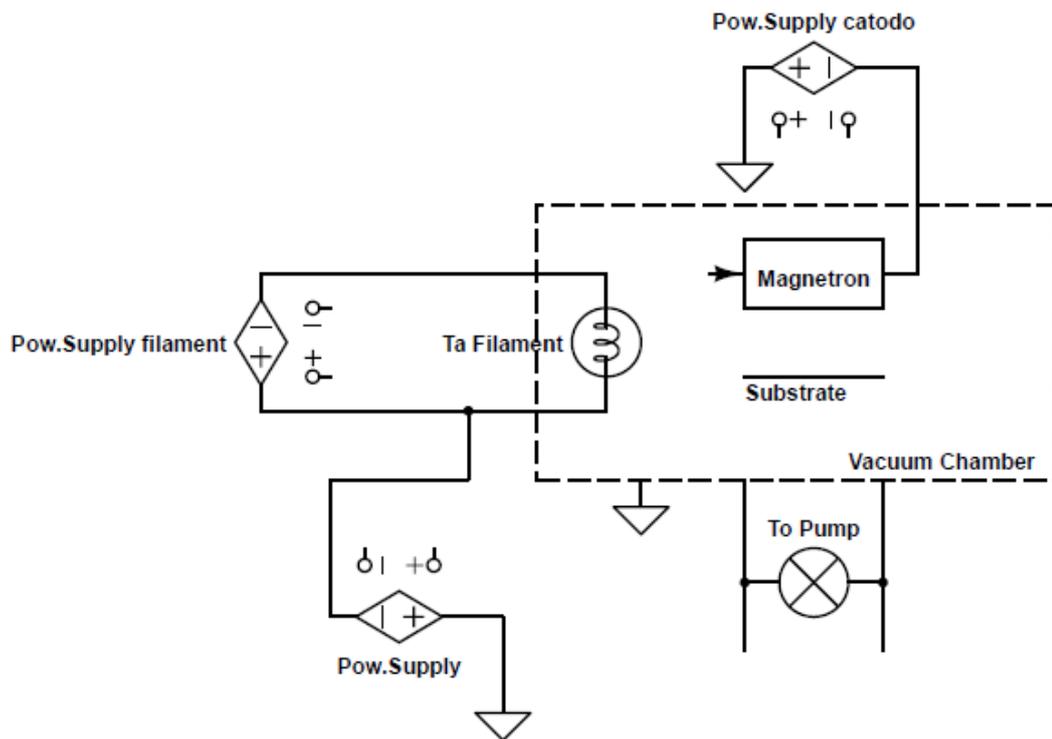
**Figura B.2** *Circuito elettrico*



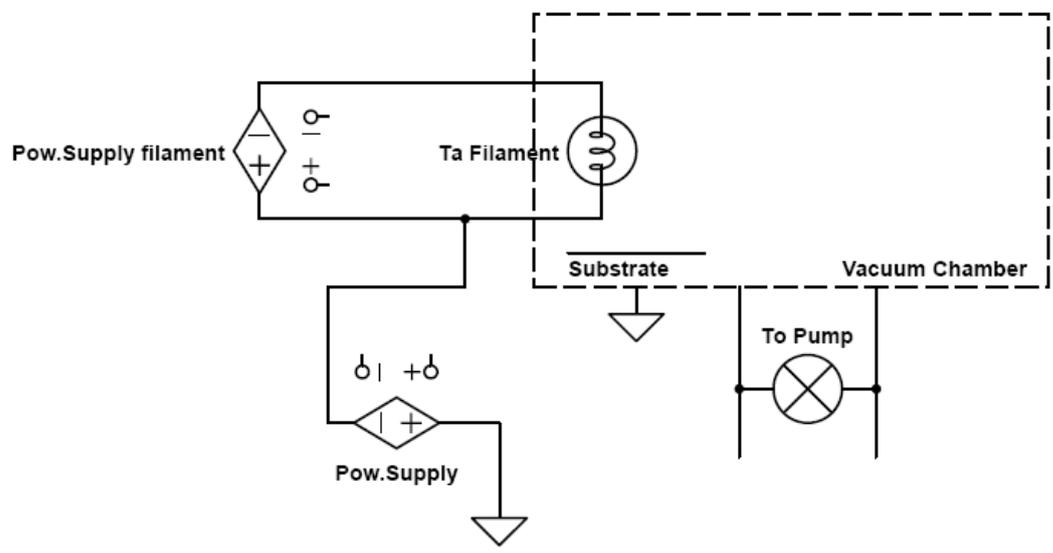
**Figura B.3** *Circuito elettrico*



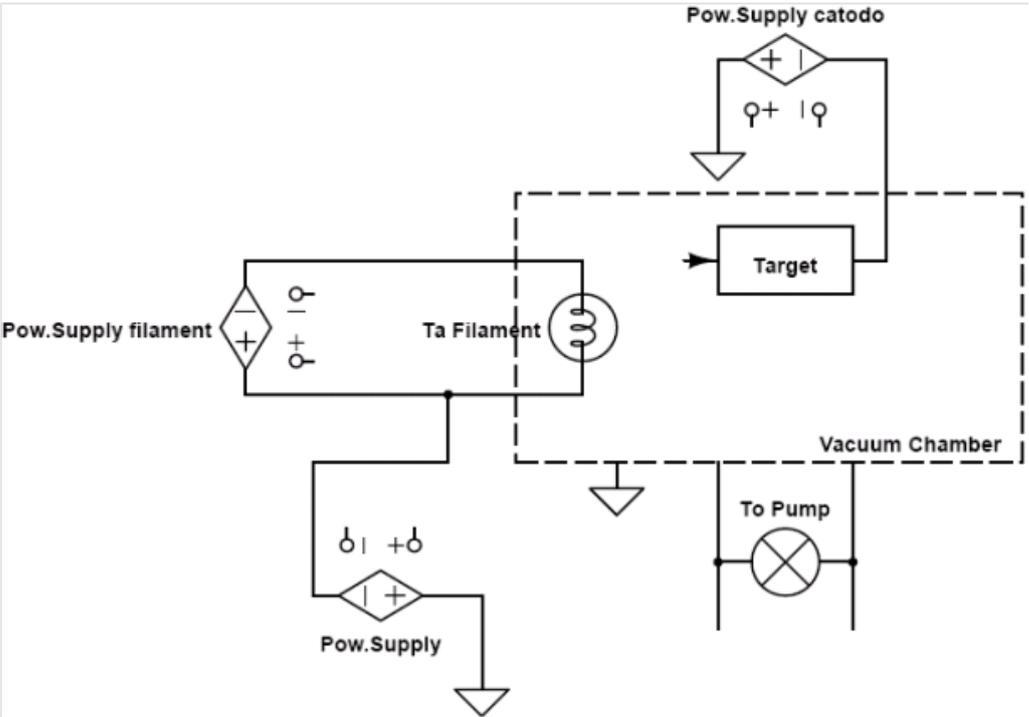
**Figura B.4** *Circuito elettrico*



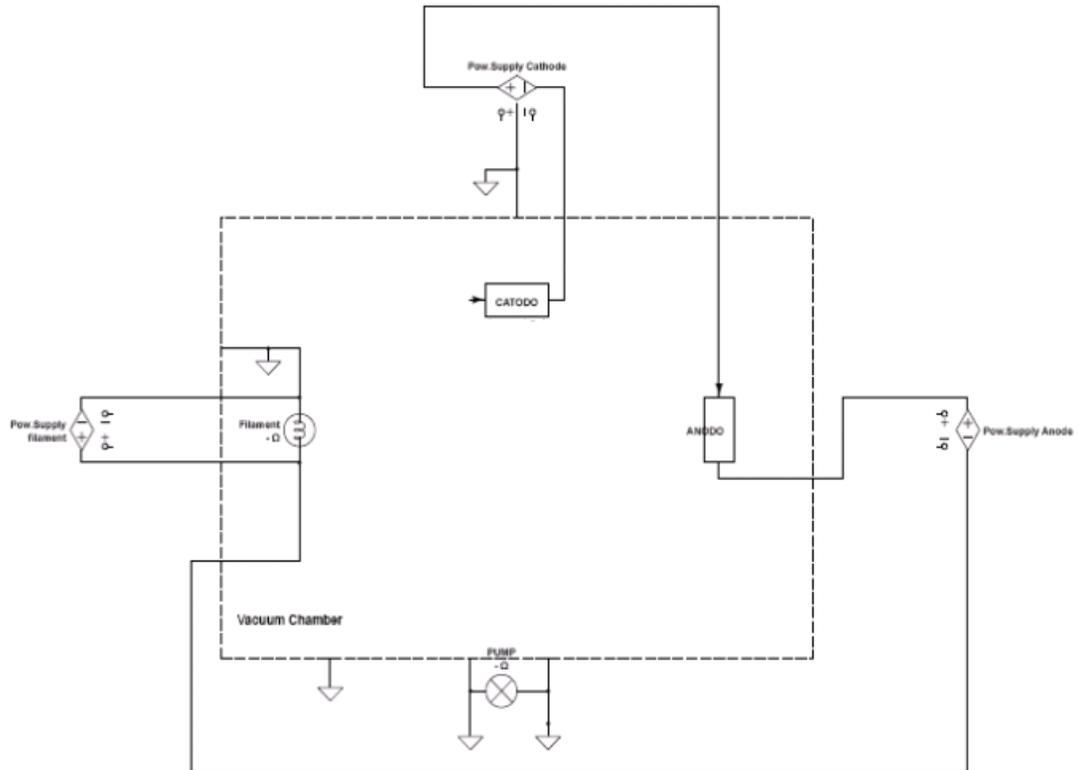
**Figura B.5** *Circuito elettrico*



**Figura B.6** *Circuito elettrico*



**Figura B.7** *Circuito elettrico*



**Figura B.8** *Circuito elettrico*

## Appendice C

Foglio di Calcolo MathCad

### Campo Magnetico

$r_1 := 3.75 \text{ cm}$  Raggio interno bobina

$N := 75 \text{ cm}^{-1}$  Denistà di spire

$L := 75 \text{ cm}$  Lunghezza bobine

$I := 10 \text{ A}$  Corrente

$$\mu := 1.26 \frac{\text{Tcm}}{\text{A}}$$

$npts := 50$

$xmin := -30 \text{ cm}$

$xmax := 30 \text{ cm}$

$$x_{01} := \frac{L}{2}$$

$$x_{02} := -\frac{L}{2}$$

$r_2 := r_1 + s$  Raggio esterno bobina

$$r_2 := 6.75 \text{ cm}$$

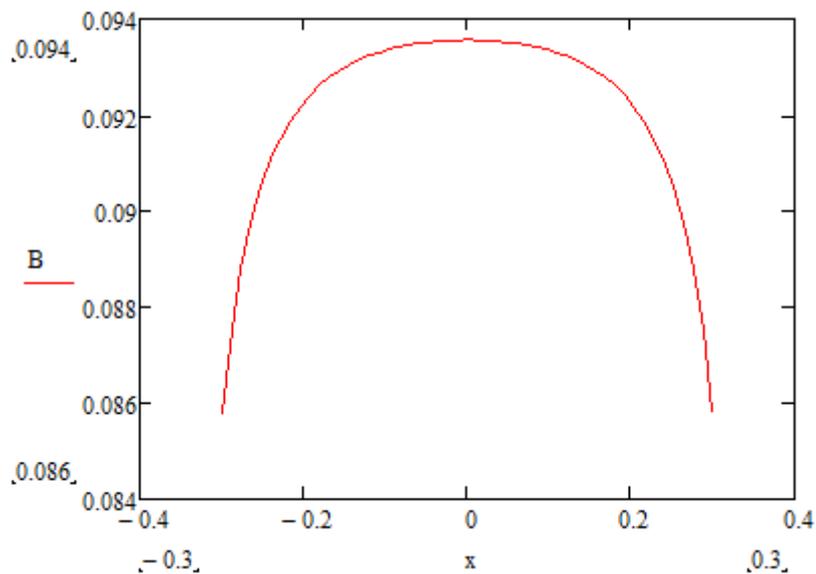
$$j := 0..npts$$

$$x_j := \frac{x_{max} - x_{min}}{npts}j + x_{min}$$

$$x_1 := x - x_{01}$$

$$x_2 := x - x_{02}$$

$$B_j := \frac{\mu IN}{2(r_2 - r_1)} \left[ x_{2j} \ln \left[ \frac{\sqrt{r_2^2 + (x_{2j})^2} + r_2}{\sqrt{r_1^2 + (x_{2j})^2} + r_1} \right] - x_{1j} \ln \left[ \frac{\sqrt{r_2^2 + (x_{1j})^2} + r_2}{\sqrt{r_1^2 + (x_{1j})^2} + r_1} \right] \right]$$



**Figura C.1** Andamento campo magnetico lungo la bobina

Campo al centro del solenoide  $B_{25} = 0.094 \text{ T}$

### Caratteristiche filo

$d := 2 \text{ mm}$  lato del filo

$\rho := 0.017 \cdot 10^{-6} \text{ ohm.m}$

$D := 2r_1$

$F := \frac{N}{a}$  Numero di avvolgimenti  $F = 15$

$s := Fd$

$s = 3 \text{ cm}$  spessore minimo teorico bobina

$l := L \left( D + \frac{s}{2} \right) 3.14 \text{ N}$

$l = 1.59 \cdot 10^3 \text{ m}$  lunghezza totale del filo

$R := \rho \frac{l}{d^2}$

$R = 6.756 \Omega$  resistenza totale del filo

$V := RI$

$V = 67.559 \text{ V}$  D.d.p. alimentatore

$W := RI^2$

$W = 0.676 \text{ KW}$  Potenza dissipata

$A_s := d^2$

$A_s = 4 \text{ mm}^2$  Sezione del filo

$\delta_c := \frac{I}{A_s}$

$\delta_c := 2.5 \frac{\text{A}}{\text{mm}^2}$  Densità di corrente

$\delta := 8.92 \frac{\text{gm}}{\text{cm}^3}$

$m = A_s \cdot l \cdot \delta$

$m = 56.718 \text{ Kg}$  Massa della bobina

**Caratteristiche termiche bobina**

$t := 3600s$  Tempo di utilizzo della bobina

$c := 380 \frac{J}{KgK}$  Calore specifico rame

$$\Delta T := \frac{Pt}{mc}$$

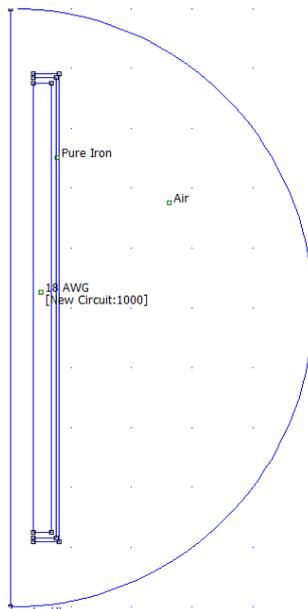
$\Delta T := 112.913 K$

## Appendice D

FEMM (Finite Element Method Magnetics)

Qui di seguito sono presentati i passaggi attraverso cui è stato possibile ottenere una simulazione di campo magnetico generato dalle bobine. Questo software presenta alcune peculiarità, tra cui: un ausilio di CAD, un'interfaccia grafica che comprende la gestione di ogni aspetto della simulazione (materiali impiegati, simmetrie, condizioni al contorno, ecc.), un editor grafico per la creazione delle proprie librerie di materiali ed inoltre dispone di un applicativo, FEMMView, il quale permette di valutare graficamente il risultato della simulazione.

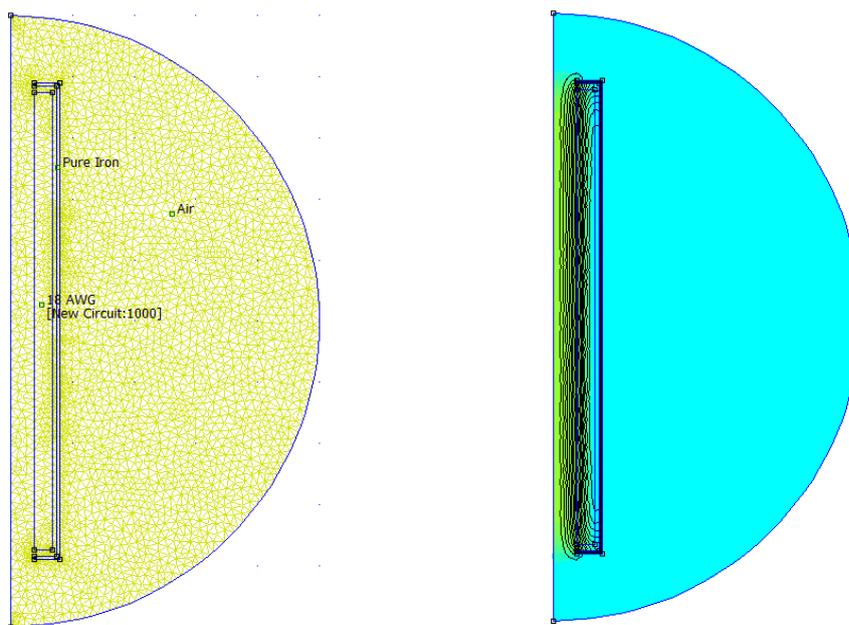
Il primo step, relativo all'impostazione del problema, consiste nella definizione della simmetria del problema (asimmetrica nel nostro caso in quanto i solenoidi hanno simmetria cilindrica) e nel disegno in sezione delle bobine. Nell'immagine seguente si possono notare gli avvolgimenti (rappresentati dal rettangolo) e le ipotetiche schermature di ferro. Il secondo step serve a specificare il materiale, rappresentato dal quadrato verde presente all'interno di ogni geometria. La linea curva infine indica il limite della simulazione e ad essa vengono applicate le condizioni al contorno (figura D.1)



**Figura D.1** Schema condizioni al contorno e inserimento materiali

La fase successiva consta nell'analisi del problema: il software genera una Mesh (si può notare come le dimensioni dei triangoli generati siano minori dove è richiesta maggior risoluzione, in modo tale da suddividere il problema complesso in molti problemi più semplici e quindi affrontabili dal codice di calcolo (figura D.2)).

Infine, dopo aver atteso il calcolo si utilizza l'applicativo (FEMMView) il quale permette di visualizzare i risultati.



**Figura D.2** A sinistra generazione Mesh, a destra simulazione con FEMMView



# Riferimenti bibliografici

<sup>1</sup> Chirkov, D. V. (2009-2010) Master Thesis in Surface Treatments for Industrial Applications. INFN-Laboratori Nazionali di Legnaro, Università di Padova.

<sup>2</sup> Gabusi, M. (2007-2008) Tesi di Laurea, Università degli studi di Pavia.

<sup>3</sup> IAEA. (2008) *Cyclotron-produced Radionuclides:Physical Characteristics and Production Methods*, Technical Reports Series No.465, Vienna.

<sup>4</sup> Esposito, J. (2013) *Methods of production of radionuclides: general overview*, Laboratori Nazionali di Legnaro.

<sup>5</sup> [www.wolframalpha.com](http://www.wolframalpha.com)

<sup>6</sup> Montagnini, L. (2008) *atomi, positroni, antimateria e p.e.t.*, Roma.

<sup>7</sup> IAEA. (2012) *Cyclotron-produced Radionuclides:Operation and Maintenance of Gas and Liquid Targets*, Series No.4, Vienna.

<sup>8</sup> Johnson, R.R. (2013) *Requirements for radioisotope production targetry system*, LNS.

<sup>9</sup> Skliarova, H. (2012-2013) Master Thesis in Surface Treatments for Industrial Applications. INFN-Laboratori Nazionali di Legnaro, Università di Padova.

<sup>10</sup> *National Institute of Standards and Technology*, [www.nist.gov/](http://www.nist.gov/).

<sup>11</sup> [www.wikipedia.org/](http://www.wikipedia.org/)

<sup>12</sup> Thornton, J.A. (1990) *Handbook of plasma processing technology*, Westwood eds, Noyes Publications.

<sup>13</sup> Menegatti, P. (2005-2006) Tesi di Master in Trattamenti di Superficie per l'Industria. INFN-Laboratori Nazionali di Legnaro, Università di Padova.

<sup>14</sup> Gottfried, K.; Wehner, G.; Anderson, S. (1970) *Handbook of thin film technology*, McGraw-Hill book company.

<sup>15</sup> Ferrario, B. (1999) *Introduzione alla tecnologia del vuoto, II ed.*, Patron Editore Bologna.

- <sup>16</sup> Benvenuti, C.; Calatroni, S.; Darriulat, P.; Peck, M.A.; Valente, A.M. *Physica* 2001, 351, 421-428.
- <sup>17</sup> Heim, G.; Kay, E.; *J. Vac. Sci. Technol.*; 1978, 15, 2.
- <sup>18</sup> Pira, C. (2006-2007) Tesi di Laurea Specialistica, Scienze MM.FF.NN. Università di Padova.
- <sup>19</sup> Thornton, J.A.; Penfold, A.S. (1978) *Cylindrical Magnetron Sputtering*, Academic Press, New York.
- <sup>20</sup> Penfold, A.S. (1995) *Handbook of thin film process technology*, Bristol: IOP Publishing Ltd.
- <sup>21</sup> Martin, J. (1997) *Handbook of thin film process technology*, Noyes ed.
- <sup>22</sup> Frigo, A. (2004-2005) Tesi di Laurea, Scienze MM.FF.NN. Università di Padova.
- <sup>23</sup> Thornton, J.A. *J. Vac. Sci. Technol.* 1978, 15(2).
- <sup>24</sup> Stuart, R.V. (1983) *Vac. Technol, Thin Films, and Sputtering*, New York: Academic Press.
- <sup>25</sup> Biltoft; Benapfl; Swain. (2002) *Vac. Technol., 60A&60B*, Las Politas College.
- <sup>26</sup> Richardson, O.; (1921) *Theory of the emission of electron from hot bodies*.
- <sup>27</sup> Matson, D.W.; Merz, M.D.; McClanahan, E.D.; *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1992, 10, 1791.
- <sup>28</sup> Lee, S.L.; Windover, D.; Audino, M.; Matson, D.W.; McClanahan, E.D. *Surf. Coat. Technol.* 2002, 149, 62-69.
- <sup>29</sup> Matson, D.W.; McClanahan, E.D.; Rice, J.P.; Lee, S.L.; *Surf. Coat. Technol.*, 2000, 411, 133-134.
- <sup>30</sup> Musil, A.; Rajskey, A.; Bell, A.J.; Matous, J.; Cepera, M.; Zeman, J. *J. Vac. Sci. Technol.* 1996, 14(4).
- <sup>31</sup> Musil, J.; Vicek, J.; Jezec, V.; Benda, M.; Kolega, M.; Boomsma, R. *Surf. Coating Technol.*, 1995, 274, 76-77.
- <sup>32</sup> Hanawalt et al. *Anal. Chem.* 1938, 10, 475.

- <sup>33</sup> Lanza, G. (2008) Tesi di Dottorato, Scienza ed Ingegneria dei Materiali, Università di Padova.
- <sup>34</sup> Cherenkova, O. (2012-2013) Master Thesis in Surface Treatments for Industrial Applications. INFN-Laboratori Nazionali di Legnaro, Università di Padova.
- <sup>35</sup> Cherenkova, O.; Azzolini, O.; Palmieri, V. (2011) Sputtered Protective Thin Films for Cyclotron Targets Cooled by Liquid Metals, Annual Report INFN-LNL, Università di Padova
- <sup>36</sup> Christensen, A.N. *Acta Chem. Scand., Ser.A*, 1978, 32, 87.
- <sup>37</sup> Lieberman, M.A.; Lichtenberg, A.J. (2005) *Principles of plasma discharges and materials processing*, New Jersey, John Wiley & Sons.
- <sup>38</sup> Güttler, D. (2008) *An Investigation of Target Poisoning during Reactive Magnetron Sputtering*, Dresden.
- <sup>39</sup> Carter, D.C.; Sproul, W.D.; Christie, D.J. (2006) *Vac. Technol. & Coating*, Colorado.
- <sup>40</sup> Seshan, K. (2002) *Handbook of thin film deposition processes and techniques*, Norwich.
- <sup>41</sup> Lide, D.R. (2008) *CRC handbook of Chemistry and Physics*, NIST.
- <sup>42</sup> Tri-Mag Sputtering Source, manufactured by L. M. Simard, Santa Barbara, CA 93111.
- <sup>43</sup> Mazzoldi, P.; Nigro, R.; Voci, R. *Elementi di Fisica Vol. II*, EdiSES.
- <sup>44</sup> Kouznetsov, V.; Macák, K.; Schneider, J.M.; Helmersson, U.; Petrov, I. *Surf. Coat. Technol.* 1999, 122, 290-293.
- <sup>45</sup> Helmersson, U.; Lattemann, M.; Bohlmark, J.; Arutiun, P.; Ehiasarian, A.P.; Gudmundsson, J.T. *Thin Solid Films*, 2006, 513, 1-24.
- <sup>46</sup> Macak, K.; Kouznetsov, V.; Schneider, J.; Helmersson, U.; Petrov, I. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2000, 18, 1533-7.
- <sup>47</sup> Ehiasarian, A. P.; Wen, J. G.; Petrov, I. *J. Appl. Phys.* 2007, 101.
- <sup>48</sup> Alami, J.; Persson, P.O.A.; Music, D.; Gudmundsson, J.T.; Bohlmark, J.; Helmersson, U. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2005, 23, 278-80.
- <sup>49</sup> Ruset, C.; Grigore, E. *Surf. Coatings Technol.*, 2002, 156, 159-161.

<sup>50</sup> Ruset, C.; Grigore, E.; Collins, G.A.; Short, K.T.; Rossi, F.; Gibson, N.; Dong, H.; Bell, T. *Surf. Coatings Technol.*, 2003, 174-175, 159-161.

<sup>51</sup> Ruset, C.; Grigore, E.; Li, X.; Dong, H. *Surf Coatings Technol.*, 2010, 204, 2006-2009.

<sup>52</sup> Ruset, C.; Grigore, E.; Lucescu, C. *Surf. Coatings Technol.*, 2011, 205, 29-32.

<sup>53</sup> Ruset, C.; Grigore, E.; Lucescu, C.; Li, X.; Dong, H. *Thin Solid Films*, 2011, 519, 4045-4048.

## Ringraziamenti

*In primis, non smetterò mai di ringraziare le due persone che mi han permesso di raggiungere questo traguardo, che mi sostengono giorno dopo giorno, che hanno creduto ed investito in me e non mi hanno mai fatto mancare nulla, facendo molti sacrifici per permettermi di studiare. Non sarò mai in grado di ringraziarli a sufficienza per tutto il bene che mi vogliono e l'affetto giornaliero che ho ricevuto in questi venticinque anni. Grazie mamma e papà, sarò sempre in debito con voi.*

*Un grazie sentito al mio fratellone Riccardo, che a modo suo sa farmi ridere anche nei momenti difficili, o tenermi compagnia e distrarmi durante le varie preparazioni di esami, in condizioni improbabili.*

*La cara zia Fernanda, per l'affetto che mi dimostra quotidianamente e per l'essere sempre attenta e curiosa nel voler sapere com'è andato l'ultimo esame, come va durante la tesi e come mi sento. Grazie*

*Un doveroso e sincero GRAZIE è per la mia fidanzata Lisa, perché è la persona più paziente del mondo, che mi tiene compagnia finché studio, che aspetta da anni di poter trascorrere qualche giorno insieme senza sentirmi parlare di media, voti, esami e quant'altro, e per avermi fatto compagnia durante la stesura della tesi aiutandomi e sostenendomi nei momenti più difficili.*

*Un grazie di cuore va a due splendidi ragazzi, Mattia e Martina, conosciuti il primo giorno di università. Mai avrei pensato di trovare due amicizie così forti e sincere durante il percorso di studi, invece ci siamo trovati e spinti a vicenda in questo bellissimo percorso fatto assieme. Moltissimi giorni di studio, ma anche feste, ricorrenze, capodanni e via dicendo. Mi ritengo fortunato, anche perché sono convinto che senza di loro ora non sarei dove sono, ma ci sarebbe voluto ancora del tempo...*

*Ringrazio sentitamente il mio relatore, Prof. Enzo Palmieri, perché sin dal primo corso di tecniche del vuoto e film sottili del terzo anno di studi, ha saputo stimolare in me un interesse fortissimo in questo campo e mi ha aiutato così ad intraprendere un particolare percorso che andrà a differenziarmi dagli altri. Ho ammirato molto la completa dedizione che dedica al lavoro e la passione che mette quotidianamente. Ovviamente lo ringrazio anche per il sostegno giornaliero nel periodo di tesi e i giusti rimproveri che inizialmente ho ricevuto, perché lo ritengo una persona saggia e di larghe vedute, in grado di formare persone anche al di fuori del solo ambito scientifico, cosa di cui avevo molto bisogno.*

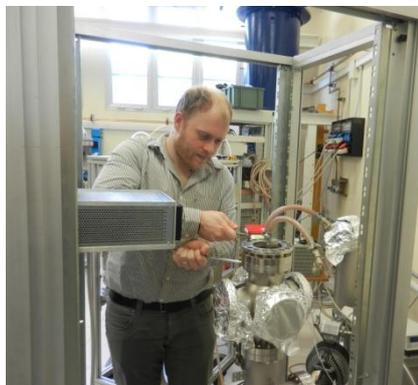
*Ringrazio anche tutti i professori del corso di scienza dei materiali, da cui ho avuto il piacere di apprendere la conoscenza e con cui sono riuscito a confrontarmi durante le varie prove di esame, in*

*particolare il Prof. Filippo Romanato per la disponibilità che ha saputo dimostrarmi nei due corsi tenuti e il Prof. Donà dalle Rose per l'interesse che ha saputo stimolare in me per la fisica quantistica.*

*In questi mesi di lavoro ho conosciuto delle persone stupende, all'interno di un gran laboratorio, con le quali è stato veramente piacevole passare ogni giorno. Ringrazio il mio correlatore Oscar, per la pazienza avuta sin dal primo giorno e per avermi insegnato un lavoro vero e proprio, senza mai stancarsi della mia completa ignoranza nell'utilizzare le varie strumentazioni presenti. Il "nonno" Pira, per le infinite, e dico infinite, domande a cui mi ha risposto, per avermi così dimostrato una generosità ed una disponibilità immensa. Giorgio, per gli aiuti che mi ha dato e per le mille battaglie in campo di telefonia, Silvia, per l'immensa disponibilità ogni qualvolta avessi bisogno di ordinare qualcosa, ovvero ogni giorno, e per la sua immancabile voglia di far la psicologa. Antonio, per la curiosità nel spiegarmi qualsiasi fenomeno accadesse e per la simpatia dimostratami. Infine, tutti i ragazzi del Master e del laboratorio, sempre gentili, cordiali e disponibili, Daniel, Andrea, Hanna, Ram, Goulong, Vlada, Olga, Alex, Fabrizio ed in particolare Diana, sempre felice e disponibile a rallegrarmi parlandomi di montagna e neve ogniqualvolta mi servisse.*

*Un grazie va anche a tutti gli amici di Arcugnano, in particolare a Fabio, che dall'Australia si tiene sempre informato e quotidianamente mi chiede come procede, Ale ed Anna, che tra i mille impegni sono sempre contenti di vedermi, ai vari Giada, Sofia, Pette, Dido, Linda, Greta, Erick, alla splendida famiglia di Lisa, Dome, Iginò e Giulia, Marco e tutti gli altri, che nelle sporadiche volte in cui ci incontriamo, sono sempre gentili nell'ascoltare i miei noiosissimi discorsi di scienza e fanno finta di ascoltarmi per farmi piacere, Grazie.*

*In conclusione, un grazie di cuore va a nonna Alice, che purtroppo non è qui con me, ma che sento di essermi a fianco ogni giorno, che mi dà la forza nei momenti difficili e che gioisce con me nei momenti di gioia. Nonna, te lo avevo promesso, te l'avevo detto che ci sarei riuscito.*



*Stefano*