

POLITECNICO DI MILANO

Scuola di Ingegneria dei Processi Industriali

Corso di Laurea Specialistica in Ingegneria Nucleare



CARATTERIZZAZIONE DI FILM DI TUNGSTENO,
OTTENUTI MEDIANTE LA TECNICA PLD,
ATTRAVERSO LA SPETTROSCOPIA BRILLOUIN

Relatore: Prof. Marco BEGHI

Correlatore: Ing. David DELLASEGA

Tesi di Laurea di:

Andrea GIULIANI

Matr. 754644

Anno Accademico 2010 - 2011

"ON DECEMBER 2, 1942

*MAN ACHIEVED HERE THE FIRST SELF-SUSTAINING CHAIN REACTION
AND THEREBY INITIATED THE CONTROLLED RELEASE OF NUCLEAR ENERGY"*

University's Stagg Field - Chicago

Indice

Indice	3
Elenco delle figure	6
Elenco delle tabelle	10
Sommario	11
Abstract	12
1 Introduzione	13
2 Microterremoti: onde elastiche nei solidi	16
2.1 Introduzione	16
2.2 Definizione di materiale elastico e legame σ - ε	17
2.2.1 Matrice delle costanti elastiche	23
2.2.2 Numero di costanti elastiche indipendenti: isotropia e anisotropia.....	25
2.3 Proprietà elastiche dei solidi: problema dinamico	27
2.3.1 Equazione delle onde	29
2.3.2 Onde P e onde S.....	35
2.3.3 Onde di superficie: onda di Rayleigh	38
3 Spettroscopia Brillouin	42
3.1 Introduzione	42
3.2 Diffusione della luce.....	42
3.3 Scattering Brillouin e sua interpretazione.....	44
3.3.1 Configurazione in backscattering	50

3.3.2	Scattering da fononi di superficie	52
4	Apparato sperimentale	54
4.1	Introduzione	54
4.2	Laser.....	56
4.3	Interferometro di Fabry-Perot.....	60
4.4	Precisione e accuratezza dei risultati	66
5	I film sottili: Tungsteno	68
5.1	Introduzione	68
5.2	Tecniche di deposizione: PLD.....	70
5.2.1	Set-up di deposizione.....	73
5.2.2	Considerazioni sullo spessore del film.....	74
5.3	Campioni analizzati e caratteristiche.....	76
6	Osservazione e analisi dei dati sperimentali	78
6.1	Introduzione	78
6.2	Generalità sugli spettri Brillouin	80
6.2	Analisi degli spettri dei campioni depositi in vuoto	82
6.2.1	WFW14 e WFW15.....	83
6.2.2	WFW38.....	86
6.3	Analisi degli spettri dei campioni depositi in presenza di gas	96
6.3.1	WFW07.....	96
6.3.2	WFW08.....	102
6.3.3	WFW09.....	106
6.3.4	WFW10.....	108
6.3.5	WFW43.....	112
6.4	Osservazioni finali.....	115

7 Conclusioni e sviluppi futuri **119**

Bibliografia **122**

Elenco delle figure

2.1	Deformazione di un corpo. R è lo stato iniziale indeformato mentre D lo stato deformato.	18
2.2	Un carico distribuito dipendente dal tempo $p(t)$ è applicato sulla superficie di un semispazio elastico.	29
2.3	Onde P e onde S.	36
2.4	Riflessione delle onde P e delle onde S su un piano libero.	38
2.5	Riflessione e trasmissione di onde su un'interfaccia per onde P ed S incidenti.	38
2.6	Onde di superficie R ed L.	39
2.7	Velocità delle onde sismiche.	39
2.8	Modi trasversali o di Love.	41
3.1	Diffusione della luce da parte di una superficie scabra.	43
3.2	Luce solare diffusa dalle molecole d'aria	43
3.3	Sono presentate alcune delle configurazioni possibili per esaminare la luce diffusa da un campione.	44
3.4	Diagramma schematico dell'interazione tra i fononi e la luce laser: \mathbf{q} indica il vettore d'onda dei fotoni incidenti e diffusi, mentre \mathbf{k} quello dei fononi.	45
3.5	Scattering anelastico con creazione e distruzione di un fotone, evento Stokes e anti-Stokes rispettivamente.	48
3.6	Esempi di spettri di scattering Brillouin.	48
3.7	Scattering Brillouin in configurazione di backscattering con film supportato.	52
3.8	Configurazione di scattering Brillouin in backscattering con film opaco.	52
4.1	Visualizzazione e rappresentazione schematica dell'apparato sperimentale utilizzato in questo lavoro di tesi	55

4.2	Rappresentazione schematica di un laser ad argon. Si noti il prisma che ha il compito di selezionare la riga spettrale.....	56
4.3	Curva di guadagno e perdite relative alla cavità risonante del laser utilizzato.	57
4.4	Rappresentazione del guadagno della cavità in funzione della frequenza. E' visibile il guadagno dell'etalon che permette al laser di emettere su un solo modo.....	58
4.5	Nuova schematizzazione della cavità risonante con l'inserimento dell'etalon.....	59
4.6	Schematizzazione di un interferometro Fabry-Perot	60
4.7	Funzione di Airy relativa ad un interferometro Fabry-Perot in scala lineare e logaritmica.	62
4.8	Da Sandercock (1970). Spettro Brillouin in backscattering ottenuto usando un interferometro a singolo passaggio e uno a doppio passaggio	65
4.9	Configurazione in tandem di un interferometro Fabry-Perot proposta da Sandercock nel 1980 e utilizzata in questo lavoro di tesi.....	66
5.1	Yield di sputtering per diversi materiali	70
5.2	Rappresentazione schematica del sistema di deposizione.	71
5.3	PLD utilizzata per la deposizione.	73
5.4	Foto della piuma di ablazione in vuoto e in atmosfera di He a 30 Pa.....	76
5.5	Foto della piuma di deposizione in vuoto.	76
6.1	Microscopio elettronico a scansione (SEM) prodotto dalla Zeiss.	79
6.2	Schema di funzionamento dell'apparato XRD.	80
6.3	Spettro Brillouin di una misura generica.	81
6.4	Posizione di misura del campione.	82
6.5	Presentazione del campione posto su una lastrina e tipica scheda su cui vengono annotate le misure fatte e le loro caratteristiche.....	82
6.6	Immagini SEM del WFW14 con misura dello spessore del film misurato.	83

6.7	Immagini SEM del WFW15 in cui si nota la struttura colonnare del film e la misura dello spessore.....	84
6.8	Spettri Brillouin del campione deposto in vuoto WFW14.....	84
6.9	Spettri Brillouin del campione WFW15.....	85
6.10	Schema della zona di misura e vista del campione WFW14.....	85
6.11	Vista del campione WFW38.....	86
6.12	Immagini SEM del WFW38 con alcune misure dello spessore del film.....	86
6.13	Schema della zona di misura per i due campioni WFW38R e WFW38L.....	87
6.14	Spettri Brillouin del campione WFW38R.....	88
6.15	Spettri Brillouin delle misure W38_60C e W38_60D.....	88
6.16	Spettri Brillouin del WFW38L.....	89
6.17	Fit tra i dati sperimentali e la relazione di dispersione operata con i dati del tungsteno nominale di tabella 6.1.....	90
6.18	Regione di spazio in cui si individua il minimo dell'errore quadratico medio.....	91
6.19	Fit tra i dati sperimentali e la curva di dispersione calcolata con i dati di tabella 6.2.....	92
6.20	Immagini SEM del campione WFW38 in cui si notano le strutture colonnari presenti nel film.....	93
6.21	Analisi XRD del film di tungsteno, dove vediamo l'andamento dello spettro per campioni diversi.....	94
6.22	Fit tra i dati sperimentali e la curva di dispersione calcolata con i dati della tabella 6.3.....	96
6.23	Immagini SEM della struttura del campione WFW07.....	97
6.24	Schema delle misure effettuate sul WFW07 e vista del campione sulla lastrina di supporto.....	98
6.25	Impronta della piuma di deposizione del WFW07.....	98
6.26	Spettri Brillouin del campione WFW07.....	99
6.27	Mappe di livello dell'errore quadratico medio riguardanti il campione WFW07.....	101
6.28	Fit tra i dati sperimentali e la curva di dispersione del WFW07 calcolata con i dati della tabella 6.4.....	102

6.29	Immagini SEM in cui si vede la struttura del WFW08.....	103
6.30	Schema della zona di misura e vista del campione WFW08 analizzato.	103
6.31	Impronta della piuma nella deposizione del WFW08.....	104
6.32	Spettri Brillouin del campione WFW08.....	104
6.33	Fit tra i dati sperimentali e la curva di dispersione calcolata con i dati della tabella 6.5.....	106
6.34	Immagini SEM della struttura del campione WFW09.	107
6.35	Spettri Brillouin del campione WFW09.....	107
6.36	Schema della zona di misura del WFW09 con la foto del campione in cui si notano le frange di interferenza.....	108
6.37	Immagini SEM del campione WFW10.....	109
6.38	Schema della zona di misura sul campione WFW10 con a fianco la foto dello stesso in cui si nota la zona delaminata.	109
6.39	Spettri Brillouin del WFW10.	111
6.40	Spettri Brillouin del campione WFW05.....	112
6.41	Immagini SEM del campione WFW43.....	113
6.42	Spettri Brillouin del campione WFW43.....	114
6.43	Schema della zona di misura con a fianco la foto del campione WFW43 analizzato.....	114
6.44	Immagine SEM della struttura del WFW43 al bordo.	115
6.45	Grafico che mostra come varia la velocità del primo modo superficiale in funzione della pressione di deposizione del film	115
6.46	Immagini SEM della struttura del campione WFW12.	117
6.47	Spettri Brillouin del campione WFW12.....	117

Elenco delle tabelle

2.1	Quantità $\rho C^2 = \rho \frac{\omega^2}{q^2}$ in tre direzioni di un cristallo cubico.....	34
5.1	Principali proprietà fisiche del tungsteno cristallino.....	68
5.2	Campioni analizzati e principali parametri di deposizione.....	77
6.1	Densità e costanti elastiche nominali del W bulk.	89
6.2	Densità e costanti elastiche ottenute dal calcolo della mappa di livello tenendo come struttura la cubica in condizione di isotropia.....	92
6.3	Densità e costanti elastiche ottenute considerando la struttura vera e propria del film, cioè esagonale (la condizione di isotropia non è più valida).	95
6.4	Valori di densità e costanti elastiche per il film di tungsteno depositato a 32 Pa.....	100
6.5	Densità e valori delle costanti elastiche calcolati per il campione depositato ad una pressione di 60 Pa.....	105

Sommario

In questa tesi la spettroscopia Brillouin viene utilizzata come tecnica di indagine non distruttiva al fine di caratterizzare film sottili di tungsteno depositi mediante la tecnica PLD (Pulsed Laser Deposition). La velocità dei modi acustici del materiale stratificato (film supportato) viene misurata illuminando con un laser il campione analizzato, raccogliendo la luce diffusa e analizzandone lo spettro. Lo scattering è dovuto all'agitazione termica e ne sonda la componente vibrazionale a uno specifico vettore d'onda. Dalle velocità misurate è possibile calcolare le proprietà elastiche del materiale, come densità e costanti elastiche, sfruttando le equazioni di Christoffel che definiscono il legame tra queste grandezze. Lo studio si concentra sui film sottili di tungsteno, materiale utilizzato nel campo della fusione nucleare come materiale di prima parete e come rivestimento di specchi ottici. Sono stati caratterizzati film depositi sia in vuoto, sia con diverse pressioni di gas, calcolandone le proprietà. La morfologia dei film è stata investigata utilizzando il microscopio elettronico a scansione (SEM), utilizzando le cross-section per misurare esattamente gli spessori, che nelle deposizioni con PLD risultano non uniformi. È stato possibile ottenere la caratterizzazione elastica completa di alcuni film, e identificare precise correlazioni tra le proprietà misurate con la tecnica Brillouin e le microstrutture dei diversi film, o i diversi spessori all'interno dello stesso campione.

Parole chiave: scattering Brillouin, tungsteno, film sottili, caratterizzazione, Pulsed Laser Deposition, modi acustici.

Abstract

In this thesis Brillouin spectroscopy is exploited as a nondestructive investigation technique to characterize tungsten thin films deposited by PLD technique (Pulsed Laser Deposition). The speed of the acoustic modes of the layered material (supported film) is measured by shining a laser light, collecting the scattered light and analyzing its spectrum. The scattering is due to thermal agitation and probes its vibrational component at a specific wave vector. From the measured velocity it is possible to calculate the elastic properties of the material, such as density and elastic constants, using Christoffel equations that define the relationship between these variables. The study focuses on tungsten thin films, a material used in nuclear fusion as a first wall material and as a coating for optical mirrors. Films were grown either in vacuum or in gaseous atmosphere, and their properties were characterized. The films morphology was investigated by the scanning electron microscope (SEM), using cross-section to accurately measure the thickness, which results non-uniform in PLD deposition. It was possible to obtain the complete elastic characterization of some films, and to identify specific correlations between the properties measured with the Brillouin technique and the microstructures of different films, or different film thickness within the same sample.

Keywords: scattering Brillouin, tungsten, thin films, characterization, Pulsed Laser Deposition, acoustic modes.

Introduzione

La possibilità di disporre di materiali con prestazioni sempre maggiori è uno dei più importanti obiettivi di un sistema economico in rapido sviluppo ed estremamente competitivo, grazie anche alla richiesta sempre maggiore di energia. Attualmente una delle fonti più sfruttate è la fissione nucleare anche se, dopo gli incidenti di Three Mile Island, Černobil' e Fukushima, gli investimenti si stanno fermando per la paura di nuove catastrofi con conseguente rilascio di radiazioni a danno della salute umana. In questo panorama, quindi, si cercano nuove forme di energia pulite quali la fusione nucleare, basata sulle reazioni nucleari che avvengono in tutte le stelle, tra cui il Sole. Per realizzare la fusione è necessario avere una camera in cui si abbia un'elevatissima temperatura, in modo da consentire a due nuclei leggeri di avvicinarsi a una distanza tale da rendere la reazione di fusione sufficientemente probabile. Questa reazione libera energia, e questo motiva le applicazioni energetiche. La parete della camera è esposta al plasma, a temperature elevatissime, e quindi diventano importanti i materiali con le migliori caratteristiche per quanto riguarda la resistenza ad alta temperatura, quali il tungsteno. Esso, però, non può essere utilizzato direttamente per la costruzione dei componenti necessari perché, avendo una densità molto alta e una resistenza meccanica simile a quella delle ceramiche, porterebbe a pezzi con un peso molto elevato e molto fragili. Il tungsteno perciò è utilizzabile solo in componenti sottili, o come rivestimento. Nel campo della fusione vi sono due applicazioni principali: in primo luogo può essere inserito come materiale di prima parete per le camere a fusione, oppure, in secondo luogo come rivestimento per lo specchio finale che guida un fascio laser verso il plasma. Il laser è un elemento importante

perché i sistemi a confinamento inerziale si basano sull'illuminazione di un pellet di D-T con fasci laser molto intensi, che comprimono il pellet e portano a un plasma denso fino a innescare il processo di fusione. Inoltre, sia nel confinamento inerziale che in quello magnetico, diverse tecniche di diagnostica del plasma si basano sull'iniezione di un fascio laser e/o sulla raccolta della radiazione proveniente dal plasma. In entrambi i casi per far giungere il fascio laser sul plasma abbiamo bisogno di un percorso ottico, in cui l'ottica presente all'interfaccia con la camera deve vedere direttamente il plasma. In questo caso la durata dello specchio è migliorata se lo specchio stesso è ricoperto da un film di tungsteno. Inoltre un layer di pochi millimetri di tungsteno, o addirittura di pochi micrometri, che ricopre la parete interna può salvaguardare il più possibile la durata e le prestazioni del materiale base. Diventa importante perciò la creazione di film sottili attraverso un sistema di deposizione a luce laser pulsata (PLD, cioè Pulsed Laser Deposition) perché permette un controllo fine della nanostruttura del film ottenuto. Nel Laboratorio Materiali Micro e Nanostrutturati del Dipartimento di Energia del Politecnico di Milano questa è una delle attività di ricerca principali, legata allo studio dei meccanismi di crescita di film nanostrutturati. Questo lavoro di tesi si colloca in questo contesto, in quanto si pone l'obiettivo di caratterizzare film di tungsteno con differenti tipi di struttura utilizzando la spettroscopia Brillouin. Risultati positivi qualificheranno la spettroscopia Brillouin come ulteriore tecnica disponibile per un'analisi più approfondita delle proprietà dei film. Tutto il lavoro si è svolto all'interno del Laboratorio Materiali Micro e Nanostrutturati del Dipartimento di Energia del Politecnico di Milano, utilizzando specificamente la tecnica della spettroscopia Brillouin in collaborazione con l'analisi morfologica dettata dal microscopio elettronico a scansione (SEM) e alla tecnica PLD che ha fornito i film analizzati.

La presente tesi, dopo questa introduzione, propone un'ampia descrizione delle proprietà elastiche dei materiali dedicando particolare attenzione alla propagazione delle onde acustiche. Vengono quindi descritti i modi acustici osservabili sia all'interno che sulla superficie dei

materiali. Questi sono legati principalmente a fenomeni naturali, a tutt'oggi molto studiati, come i terremoti che però noi vedremo in versione microscopica nel capitolo 2. Successivamente, nel capitolo 3, descriveremo un altro fenomeno naturale come la diffusione della luce, principio fisico alla base della spettroscopia Brillouin, spiegando in che modo esso sia collegato all'esistenza di onde acustiche. Nel capitolo 4, quindi, vedremo come è costituito il set-up sperimentale, che ci ha permesso di svolgere questo lavoro di tesi, dedicando particolare attenzione all'interferometro Fabry-Perot utilizzato nell'esame della luce diffusa dai campioni. Dopo aver spiegato nel dettaglio l'apparato sperimentale, nel capitolo 5, introdurremo i film di tungsteno descrivendo brevemente le loro proprietà ed il modo con cui sono stati prodotti i film che poi analizzeremo. Successivamente il capitolo 6 è completamente dedicato allo sviluppo dei risultati sperimentali corredati dell'analisi delle strutture dei film e delle proprietà elastiche degli stessi, sia per campioni depositi in vuoto sia per quelli depositi in un'atmosfera di He. Svilupperemo, quindi, un'analisi qualitativa dei film presentati e, in alcuni casi, sarà possibile determinare in modo quantitativo le proprietà rappresentate dalla densità e dalle costanti elastiche, giungendo alla completa caratterizzazione elastica dei film.

Microterremoti: onde elastiche nei solidi

2.1 Introduzione

Lo scattering Brillouin è una misura non distruttiva del comportamento dei materiali al passaggio di onde elastiche per valutarne le proprietà e le caratteristiche meccaniche. Questo metodo di indagine si può dire che nasca proprio a partire dalla geofisica o più specificamente dalla sismologia, cioè lo studio dei terremoti; proprio perché, come viene detto nel titolo del capitolo, lo scattering Brillouin è “un terremoto” di piccole dimensioni, microscopiche, infatti coinvolge le stesse onde elastiche, di volume e di superficie, che poi riscontriamo in questo fenomeno naturale. Anche i primi studi su questa tecnica di indagine dei materiali sono stati apportati da fisici e geologi, come lo stesso Brillouin e Sezawa, che hanno riprodotto in piccolo e senza andate a danneggiare il materiale quello che avviene sulla superficie terrestre. Come si può ben capire l'origine dei due fenomeni è completamente diversa: nel terremoto vero e proprio, che ancora oggi è uno dei eventi naturali più studiati al mondo, tutto è originato dal fatto che le rocce nel sottosuolo sono sottoposte a sforzi di compressione o distensione; infatti come tutti i materiali esse hanno un comportamento elastico, ossia non si rompono, ma si deformano progressivamente accumulando energia elastica potenziale. Questo accumulo ha però un limite: se gli sforzi sono applicati per lungo tempo, in un punto di maggior debolezza della roccia potremmo raggiungere il limite di rottura, ossia vengono rotti i legami chimici e fisici che tengono insieme i vari elementi della roccia. In quel punto, quindi, la rottura avviene lungo una superficie, detta faglia, ai lati della quale le masse rocciose, scorrendo in direzioni opposte, ritornano

di colpo nella forma iniziale. Tutta l'energia elastica accumulata si trasforma in parte in calore dovuto all'azione di attrito tra le due superfici rocciose ed in parte in violente vibrazioni, cioè le onde sismiche [1, 5]. Nel Brillouin invece non esiste una causa vera e propria che determina la propagazione delle onde ma, sono gli stessi atomi componenti il reticolo cristallino che, grazie all'agitazione termica, vibrano attorno alla loro posizione di equilibrio. Questa vibrazione poi si traduce nella propagazione delle onde di volume e superficie identiche a quelle generate in un terremoto. La luce laser svolge essenzialmente la funzione di sondare quello che avviene, interrogando il vettore d'onda d'interesse nella direzione analizzata. Lo studio di queste onde ci permette, poi, di dare delle informazioni sulle caratteristiche meccaniche dei materiali coinvolti nell'analisi.

In questo capitolo identificheremo cosa vuol dire per un solido avere un comportamento lineare elastico e successivamente vedremo, analizzate una per una, il comportamento delle singole onde sviluppate nel "microterremoto", analizzane gli effetti del passaggio attraverso il materiale.

2.2 Definizione di materiale elastico e legame σ - ε

Prima di definire le proprietà costitutive del materiale, dobbiamo presentare le grandezze che descrivono lo stato di sforzo, di deformazione e il vettore spostamento per un corpo soggetto a forze esterne.

La variazione di configurazione di un corpo continuo per effetto di una qualsiasi causa fisica può essere definita tramite il vettore spostamento (\mathbf{u}) di ogni punto P nel passaggio dalla geometria iniziale indeformata a quella finale deformata ($P \rightarrow P'$) come si può vedere in fig. 2.1 [2, 3]. Facendo quindi le ipotesi di continuità del corpo e di spostamenti relativi tra i punti infinitesimi esprimibili con funzioni regolari, condizione accettabile fintanto che gli spostamenti sono piccoli rispetto alle dimensioni del corpo, possiamo considerare la variazione di configurazione di un intorno infinitesimo del generico punto P come il

risultato di un moto rigido, ossia una traslazione rigida, dipendente dalle deformazioni di tutti gli altri elementi del corpo e di una deformazione locale propria dell'intorno considerato (fig. 2.1).

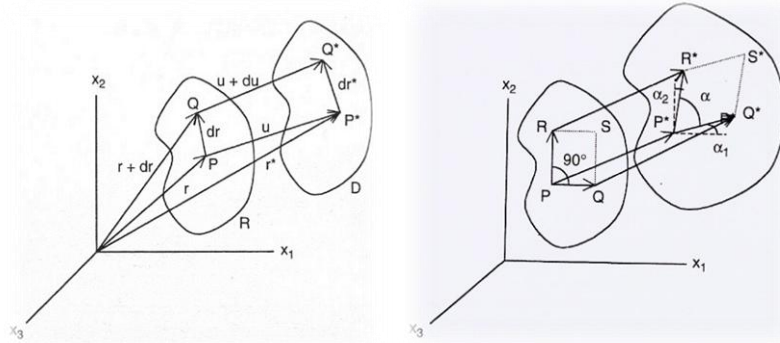


Figura 2.1 Deformazione di un corpo. R è lo stato iniziale indeformato mentre D lo stato deformato [3].

Questa variazione di configurazione dell'intorno infinitesimo di P, a meno della traslazione rigida, può essere descritto tramite il tensore derivato del vettore spostamento \mathbf{u} di cui le componenti sono indicate dalla relazione (con $i,j=1,2,3$):

$$U_{ij} = \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \quad (2.1)$$

Il tensore così definito lo possiamo poi scomporre nella somma di due tensori:

$$U_{ij} = \omega_{ij} + \varepsilon_{ij} \quad (2.2)$$

Il primo tensore rappresenta la parte emisimmetrica del tensore derivato del vettore spostamento e definisce la rotazione rigida subita dal corpo:

$$\omega_{ij} = \frac{1}{2}(U_{ij} - U_{ji}) \quad (2.3)$$

$$\begin{cases} i = j & \omega_{ij} = 0 \\ i \neq j & \omega_{ij} = -\omega_{ji} \end{cases}$$

mentre il secondo rappresenta la parte simmetrica, cioè il tensore della deformazione locale:

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2}(U_{ij} + U_{ji}) \quad (2.4)$$

$$\begin{cases} i = j & \varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji} \\ i \neq j & \varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji} \end{cases}$$

di cui gli elementi sulla diagonale rappresentano la dilatazione del corpo nella direzione degli assi mentre quelli extradiagonali descrivono le variazioni subite dagli angoli formati da segmenti infinitesimi inizialmente paralleli agli assi.

Ogni punto quindi del corpo considerato oltre ad essere soggetto ad uno stato di deformazione, appena definito sopra, è anche sottoposto ad uno stato di sforzo che è definito tramite il tensore degli sforzi (relazione di Cauchy):

$$\bar{\sigma}_n = \sum_{i=1}^3 \bar{\sigma}_i n_i \quad (2.5)$$

che è funzione del punto P considerato e della giacitura. Le componenti del tensore σ_{ij} sono descritte da due indici: il primo individua il piano su cui la componente della forza è definita e il secondo definisce la direzione della componente della forza. La forza esercitata su un piano, può essere scomposta in normale e parallela alla superficie considerata.

Il problema della determinazione della configurazione di equilibrio di un corpo soggetto a forze assegnate presenta 18 incognite che sono le componenti del vettore dello spostamento (3) e quelle dei tensori dello stato di sforzo (9) e deformazione (6). Avendo, però, già introdotto il legame tra deformazione e spostamento, cioè le equazioni di congruenza (dalla 2.1 e 2.4), il numero di incognite da determinare è 15. Per risolverlo quindi dobbiamo avere 15 equazioni per cui il sistema diventa determinato e la soluzione è unica.

Le condizioni di equilibrio per un elementino di volume del corpo soggetto a forze di volume f ma non a momenti distribuiti, forniscono le equazioni indefinite di equilibrio:

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma_{ij} = \sigma_{ji} \\ \sum_{i=1}^3 \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_i} + f_j = 0 \end{array} \right. \quad (2.6)$$

Restando però alle sole equazioni introdotte fino a questo momento (dalle relazioni 2.1 e 2.4, 2.6) il problema descritto resterebbe indeterminato. Per avere la sua determinazione bisogna specificare il tipo di comportamento esibito dal materiale; cioè i legami costitutivi dello stesso. Introduciamo quindi cosa vuol dire elasticità per un materiale.

Un materiale elastico può essere definito in molti modi [3]:

- a. È chiamato materiale elastico quel materiale che ha una corrispondenza biunivoca tra sforzi e deformazioni.
- b. È chiamato materiale elastico quel materiale che sia in fase di carico che in fase di scarico percorre la stessa curva sforzo-deformazione.
- c. Per materiali elastici il lavoro interno di deformazione può essere espresso solamente attraverso il corrente stato di deformazione ed è indipendente dalla storia dal percorso seguito per arrivare a quella deformazione.

Se la relazione tra sforzi e deformazioni è lineare allora il materiale è detto materiale lineare elastico. Quindi in queste condizioni, tenendo presente l'ipotesi di piccoli spostamenti, possiamo applicare le equazioni di congruenza inerenti a spostamenti relativi infinitesimi; le equazioni indefinite di equilibrio possono essere scritte riferendosi alla geometria indeformata e vale il principio di sovrapposizione degli effetti relativi ad un sistema di forze A somma dei sistemi B e C.

Pensando ad un materiale conservativo possiamo dire che il lavoro esterno, cioè il lavoro prodotto dalle forze esterne sul nostro materiale (W), deve essere uguale al totale aumento di energia di deformazione del materiale (U_0). Quindi se indichiamo con δU la variazione di energia di deformazione e con δW il lavoro compiuto dalle forze esterne, comprendente sia le forze di volume f_i , sia le forze di superficie T_i , per una variazione di spostamento δu_i abbiamo:

$$\delta U = \int_V \delta U_0 dV \quad (2.7)$$

$$\delta W = \int_V f_i \delta u_i dV + \int_A T_i \delta u_i dA \quad (2.8)$$

Uguagliando i termini (equazione 2.7 e 2.8), scrivendo il legame tra forze di superficie e sforzi e applicando il teorema di Gauss della divergenza otteniamo:

$$\begin{aligned} \int_V \delta U_0 dV &= \int_V f_i \delta u_i dV + \int_A T_i \delta u_i dA \\ &= \int_V f_i \delta u_i dV + \int_A \sigma_{ij} n_j \delta u_i dA = \int_V f_i \delta u_i dV + \int_A (\sigma_{ij} \delta u_i) n_j dA \end{aligned}$$

$$= \int_V f_i \delta u_i + \int_V \left(\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} \delta u_i + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \sigma_{ij} \right) dV = \int_V \left(\left(f_i + \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} \right) \delta u_i + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \sigma_{ij} \right) dV \quad (2.9)$$

Inserendo l'equazione di equilibrio (2.6) otteniamo:

$$\begin{aligned} \int_V \delta U_0 dV &= \int_V \sigma_{ij} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} dV = \int_V \frac{1}{2} \left(\sigma_{ij} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \sigma_{ij} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right) dV \\ &= \int_V \frac{1}{2} \left(\sigma_{ij} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \sigma_{ij} \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) dV = \int_V \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \sigma_{ij} dV = \int_V \sigma_{ij} \delta \varepsilon_{ij} dV \end{aligned} \quad (2.10)$$

L'equazione 2.10 vale per un volume arbitrario V , cioè l'integrando a sinistra deve essere uguale a quello di destra, quindi,

$$\delta U_0 = \sigma_{ij} \delta \varepsilon_{ij} \quad (2.11)$$

Per un materiale elastico sappiamo però che l'energia di deformazione dipende esclusivamente dal tensore della deformazione locale, quindi la sua variazione sarà:

$$\delta U_0 = \frac{\partial U_0}{\partial \varepsilon_{ij}} \delta \varepsilon_{ij} \quad (2.12)$$

A questo punto uguagliando i termini (equazione 2.11 e 2.12) otteniamo $\sigma_{ij} = \frac{\partial U_0}{\partial \varepsilon_{ij}}$ e vediamo che la relazione tra sforzo e deformazione esprime la dipendenza di U_0 dalle componenti di deformazione; quindi, tenendo conto che le deformazioni sono piccole, consideriamo uno sviluppo in serie arrestato ai termini quadratici:

$$U_0 = D_0 + D_{kl} \varepsilon_{kl} + D_{klmn} \varepsilon_{kl} \varepsilon_{mn} \quad (2.13)$$

abbiamo

$$\begin{aligned} \sigma_{ij} &= \frac{\partial U_0}{\partial \varepsilon_{ij}} = D_{kl} \delta_{ik} \delta_{jl} + D_{klmn} (\delta_{ik} \delta_{jl} \varepsilon_{mn} + \delta_{im} \delta_{jn} \varepsilon_{kl}) \\ &= D_{ij} + D_{ijmn} \varepsilon_{mn} + D_{klj} \varepsilon_{kl} = D_{ij} + (D_{ijkl} + D_{klij}) \varepsilon_{kl} \end{aligned} \quad (2.14)$$

Introducendo la notazione $(D_{ijkl} + D_{klij}) = C_{ijkl}$ e tenendo conto che $D_{ij} = 0$ (per deformazione nulla anche lo sforzo risulta nullo) otteniamo la relazione lineare tra sforzo e deformazione, ossia la legge costitutiva del materiale detta anche legge di Hooke generalizzata:

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (2.15)$$

2.2.1 Matrice delle costanti elastiche

Dalla legge di Hooke generalizzata (2.15) notiamo che il legame σ - ε è governato dai valori dei coefficienti C_{ijkl} che dipendono dal tipo di materiale e vengono chiamate costanti elastiche del materiale [2, 3]. Osserviamo che gli indici i, j, k e l assumono ognuno i valori 1, 2 e 3 quindi le totali combinazioni di costanti elastiche possibili sono $3^4=81$ ma non tutte le 81 costanti risultano indipendenti. Infatti poiché i tensori degli sforzi e delle deformazioni sono simmetrici si può dedurre che

$$C_{ijkl} = C_{jikl} = C_{jilk} \quad (2.16)$$

In questo modo quindi il numero delle costanti indipendenti passa da 81 a 36 e possiamo visualizzare il legame sforzi-deformazioni in notazione matriciale anziché tensoriale:

$$\begin{bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{31} \\ \sigma_{12} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{1111} & C_{1122} & C_{1133} & C_{1123} & C_{1131} & C_{1112} \\ C_{2211} & C_{2222} & C_{2233} & C_{2223} & C_{2231} & C_{2212} \\ C_{3311} & C_{3322} & C_{3333} & C_{3323} & C_{3331} & C_{3312} \\ C_{2311} & C_{2322} & C_{2333} & C_{2323} & C_{2331} & C_{2312} \\ C_{3111} & C_{3122} & C_{3133} & C_{3123} & C_{3131} & C_{3112} \\ C_{1211} & C_{1222} & C_{1233} & C_{1223} & C_{1231} & C_{1212} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ \gamma_{23} \\ \gamma_{31} \\ \gamma_{12} \end{bmatrix} \quad (2.17)$$

Siamo in grado ancora di ridurre il numero di costanti elastiche indipendenti perché per un materiale elastico l'energia di deformazione è dipendente esclusivamente dal tensore della deformazione locale e quindi,

$$\frac{\partial^2 U_0}{\partial \varepsilon_{kl} \partial \varepsilon_{ij}} = \frac{\partial}{\partial \varepsilon_{ij}} \left(\frac{\partial U_0}{\partial \varepsilon_{kl}} \right) = \frac{\partial \sigma_{kl}}{\partial \varepsilon_{ij}} = \frac{\partial}{\partial \varepsilon_{ij}} (C_{klmn} \varepsilon_{mn}) = C_{klmn} \delta_{im} \delta_{jn} \quad (2.18)$$

$$\frac{\partial^2 U_0}{\partial \varepsilon_{kl} \partial \varepsilon_{ij}} = \frac{\partial}{\partial \varepsilon_{kl}} \left(\frac{\partial U_0}{\partial \varepsilon_{ij}} \right) = \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial \varepsilon_{kl}} = \frac{\partial}{\partial \varepsilon_{kl}} (C_{ijmn} \varepsilon_{mn}) = C_{ijmn} \delta_{km} \delta_{ln} \quad (2.19)$$

da cui il risultato finale è $C_{ijkl} = C_{klij}$, cioè in altre parole la matrice costitutiva diventa simmetrica e il numero di costanti elastiche indipendenti passa da 36 a 21. Possiamo a questo punto introdurre una notazione a indici contratti come segue:

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ & & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ & & & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ & & & & C_{55} & C_{56} \\ & & & & & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \gamma_4 \\ \gamma_5 \\ \gamma_6 \end{bmatrix} \quad (2.20)$$

2.2.2 Numero di costanti elastiche indipendenti: isotropia e anisotropia

Un materiale che è descritto da una matrice in cui le 21 costanti sono tutte indipendenti rappresenta il caso più generale di materiale anisotropo. Se poi il materiale considerato possiede piani o assi di simmetria il numero di costanti elastiche indipendenti si riduce.

Consideriamo ora un materiale con 3 piani di simmetria; si può mostrare che il numero di costanti elastiche indipendenti scende a 9 e la matrice costituente diventa:

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & & & \\ & C_{22} & C_{23} & & & \\ & & C_{33} & & & \\ & & & C_{44} & & \\ & \text{simm} & & & C_{55} & \\ & & & & & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \gamma_4 \\ \gamma_5 \\ \gamma_6 \end{bmatrix} \quad (2.21)$$

Questi materiali che hanno 3 piani di simmetria sono chiamati materiali ortotropi o ortogonalmente anisotropi o ortorombici. Esempi di materiali con questa struttura sono il Gallio, la fase α dell'Uranio, il Na_2SO_4 e il Rb_2SO_4 .

Se un materiale oltre ad avere 3 piani di simmetria ha anche un asse di simmetria di rotazione viene detto trasversalmente isotropo o esagonale. La matrice delle costanti elastiche diventa:

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & & & \\ & C_{11} & C_{13} & & & \\ & & C_{33} & & & \\ & & & C_{44} & & \\ & \text{simm} & & & C_{44} & \\ & & & & & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \gamma_4 \\ \gamma_5 \\ \gamma_6 \end{bmatrix} \quad (2.22)$$

dove abbiamo 6 differenti costanti elastiche di cui solo 5 indipendenti perché le direzioni ortogonali all'asse di simmetria di rotazione sono tutte equivalenti, cioè isotrope, e quindi la costante C_{66} può essere espressa in funzione di C_{11} e C_{12} come segue:

$$C_{66} = \frac{C_{11} - C_{12}}{2}$$

Un esempio di materiale con questo tipo di struttura è la fibra di carbonio, molto utilizzata per fabbricare materiali compositi grazie alle sue buone qualità di resistenza meccanica e soprattutto di leggerezza per particolari strutture in campo aeronautico. Una struttura di questo tipo la possiede anche il legno, considerando le fibre di lignina che lo compongono. Altri materiali sono lo zirconio, il magnesio o il ghiaccio che per loro natura presentano una simmetria cristallina di questo tipo.

Quando abbiamo oltre a 3 piani di simmetria anche 3 assi di simmetria allora il materiale possiede le stesse proprietà in tutte le direzioni. Questo materiale è noto come materiale isotropo e la matrice costituente diventa:

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & & & \\ & C_{11} & C_{12} & & & \\ & & C_{11} & & & \\ & & & C_{44} & & \\ & & & & C_{44} & \\ & & & & & C_{44} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \gamma_4 \\ \gamma_5 \\ \gamma_6 \end{bmatrix} \quad (2.23)$$

dove le costanti elastiche indipendenti sono solo 2 perché la condizione di isotropia implica che

$$C_{11} - C_{12} - 2C_{44} = 0 \quad (2.24)$$

Se questa condizione non è soddisfatta il materiale ha simmetria cubica, non sufficiente a garantire l'isotropia delle proprietà elastiche. In questo caso una misura dell'anisotropia del materiale è data dall'indice Zener:

$$A_Z = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (2.25)$$

Un'altra misura dell'anisotropia è data dall'indice

$$A_E = \frac{C_{11} - C_{12} - 2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (2.26)$$

dove per sistemi isotropi $A_Z = 1$ e $A_E = 0$ [4].

Il legame sforzo-deformazione per i mezzi isotropi è completamente determinato da due costanti indipendenti. Queste possono essere prese come C_{11} e C_{44} , oppure come le due costanti di Lamé, λ e μ , che emergono naturalmente da un'analisi teorica; oppure da due tra i seguenti moduli elastici ingegneristici [3, 4]:

$$E = \frac{\mu(3\lambda+2\mu)}{\lambda+\mu} \quad \text{modulo di elasticità lineare di Young}$$

$$\nu = \frac{\lambda}{2(\lambda+\mu)} \quad \text{coefficiente di contrazione trasversale o di Poisson}$$

$$G = \mu = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad \text{modulo di elasticità tangenziale o di rigidità}$$

$$K = \frac{3\lambda+2\mu}{3} = \frac{E}{3(1-2\nu)} \quad \text{modulo di bulk o di compressione idrostatica}$$

Questi moduli elastici vengono determinati tramite prove meccaniche su provini del materiale considerato. Un esempio sono le prove di trazione, di flessione e torsione.

2.3 Proprietà elastiche dei solidi: problema dinamico

Fino ad ora abbiamo sempre considerato il corpo in equilibrio statico, tenendo presente che la risultante delle forze esterne fosse nulla. In realtà per misurare le costanti elastiche possiamo utilizzare metodi dinamici perché la metodologia di calcolo con processi statici anche se è semplice concettualmente presenta difficoltà notevoli operativamente. Infatti è

tutt'altro che facile conoscere con precisione gli sforzi agenti su un determinato volumetto, note le forze esterne applicate. Inoltre le deformazioni indotte non sempre sono misurabili con precisione. I metodi dinamici invece sfruttano il fatto che un'onda elastica può essere vista come una piccola deformazione reversibile che si propaga nel materiale. Questi metodi sono efficaci perché legano le costanti elastiche di un mezzo alla velocità e frequenza di queste onde che sono grandezze fisiche misurabili anche con un'elevata precisione. Se il corpo è in movimento, quindi è soggetto ad un'accelerazione, l'equazione di equilibrio vista nei precedenti paragrafi viene sostituita dalla prima equazione cardinale della dinamica [2, 3, 6, 7]:

$$\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} + f_i = \rho \ddot{u}_i \quad (2.27)$$

Quindi come possiamo notare abbiamo una dipendenza dal tempo perché a secondo membro è presente una derivata seconda del campo di spostamento rispetto proprio alla variabile temporale. Sostituendo però nella 2.27 la relazione σ - ε per un materiale isotropo, cioè

$$\sigma_{ij} = \lambda \delta_{ij} \varepsilon_{kk} + 2\mu \varepsilon_{ij} \quad (2.28)$$

otteniamo

$$\frac{\partial (\lambda \delta_{ij} \varepsilon_{kk} + 2\mu \varepsilon_{ij})}{\partial x_j} + f_i = \rho \ddot{u}_i \quad (2.29)$$

Inserendo poi il legame tra il campo di spostamento e la deformazione locale (dalla 2.1 e 2.4), otteniamo l'equazione di Navier che esprime l'equilibrio in termini di componenti di spostamento:

$$(\lambda + 2\mu)\underline{\nabla}(\underline{\nabla}u) - \mu\underline{\nabla} \times \underline{\nabla} \times u + f = \rho\ddot{u} \quad (2.30)$$

2.3.1 Equazione delle onde

Un tipico problema dinamico che ci possiamo trovare a dover affrontare è l'applicazione di un carico distribuito uniformemente e variabile nel tempo con un andamento $p(t)$ (fig. 2.2) [3].

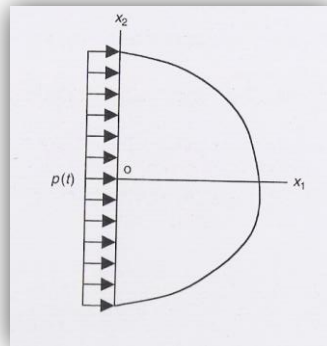


Figura 2.2 Un carico distribuito dipendente dal tempo $p(t)$ è applicato sulla superficie di un semispazio elastico [3].

Per la geometria del problema la soluzione è indipendente dalle coordinate x_2 e x_3 , quindi solo funzione di x_1 . La soluzione è anche simmetrica rispetto a tutte le rotazioni attorno all'asse x_1 , e a tutte le traslazioni nel piano (x_2, x_3) ; quindi le componenti del campo di spostamento u_2 e u_3 sono nulle e di conseguenza la soluzione deve avere la sola componente del campo di spostamento u_1 , che sarà funzione della coordinata x_1 .

Pertanto in assenza di forze di volume e con le considerazioni espresse in precedenza l'equazione di Navier (2.30) diventa:

$$(\lambda + 2\mu)\frac{\partial^2 u_1}{\partial x_1^2} = \rho\frac{\partial^2 u_1}{\partial t^2} \Rightarrow \frac{\partial^2 u_1}{\partial x_1^2} = \frac{\rho}{\lambda + 2\mu}\frac{\partial^2 u_1}{\partial t^2} = \frac{1}{c_p^2}\frac{\partial^2 u_1}{\partial t^2} \quad (2.31)$$

La 2.31 è l'equazione delle onde unidimensionale la cui soluzione è l'espressione di D'Alambert:

$$u_1 = F\left(t - \frac{x_1}{c_p}\right) + G\left(t + \frac{x_1}{c_p}\right) \quad (2.32)$$

dove

$$c_p = \sqrt{\frac{\lambda + 2\mu}{\rho}}$$

Inserendo poi le condizioni iniziali e quelle al contorno calcoliamo il campo di spostamento

$$u_1 = F\left(t - \frac{x_1}{c_p}\right) - F\left(-\frac{x_1}{c_p}\right), \quad t \geq \frac{x_1}{c_p} \quad (2.33)$$

$$u_1 = 0, \quad t \leq \frac{x_1}{c_p}$$

e il campo di sforzo

$$\sigma_{11} = (\lambda + 2\mu) \frac{\partial u_1}{\partial x_1} = -p\left(t - \frac{x_1}{c_p}\right), \quad t \geq \frac{x_1}{c_p} \quad (2.34)$$

$$\sigma_{11} = 0, \quad t \leq \frac{x_1}{c_p}$$

Queste relazioni mostrano che il campo di sforzo applicato $-p(t)$ a $x_1 = 0$ impiega un tempo $t = \frac{x_1}{c_p}$ per propagare ed arrivare ad una distanza x_1 con una velocità c_p . Quest'onda genera solo uno sforzo normale o longitudinale nel materiale ed è per questo motivo che è nota come onda longitudinale. La sua velocità è molto elevata e quindi in un terremoto è quella che arriva per prima. L'onda così generata è chiamata

primaria o P-wave. Se invece il campo di sforzo applicato fosse parallelo alla superficie libera, allora l'onda generata propagherebbe con una velocità $c_s = \sqrt{\frac{\mu}{\rho}}$ originando solo uno sforzo di taglio all'interno del materiale. Quest'onda è chiamata onda di taglio o secondaria o S-wave perché avendo una velocità minore rispetto all'onda primaria, durante un terremoto, è quella che giunge per seconda [1, 3].

Supponendo ora di non trovarci di fronte ad un problema unidimensionale ma per esempio di limitare la zona di estensione del carico applicato, in questo caso la soluzione non sarà più unicamente funzione di x_1 ma anche di x_2 ; quindi il problema diventa bidimensionale. Risolvere problemi in due o tre dimensioni direttamente con l'equazione di Navier è molto difficile, per questo possiamo sfruttare la scomposizione di Stokes-Helmholtz del campo di spostamenti per trasformare la 2.30 in semplici equazioni delle onde; infatti scriviamo il campo di spostamento come somma di una funzione scalare e una vettoriale:

$$\underline{u} = \underline{\nabla}\phi + \underline{\nabla} \times \underline{A} \quad (2.35)$$

Visto però che il vettore spostamento ha solo 3 componenti mentre a secondo membro abbiamo una funzione scalare più le 3 componenti di \underline{A} dobbiamo inserire un'altra limitazione chiamata condizione ausiliaria

$$\underline{\nabla} \cdot \underline{A} = 0 \quad (2.36)$$

Così inserendo le espressioni 2.35 e 2.36 nell'equazione di Navier (2.30) e facendo le dovute semplificazioni otteniamo

$$\nabla^2 \phi - \frac{\rho}{\lambda + 2\mu} \ddot{\phi} = \nabla^2 \phi - \frac{1}{c_p^2} \ddot{\phi} = 0$$

$$\nabla^2 \mathbf{A} - \frac{\rho}{\mu} \ddot{\mathbf{A}} = \nabla^2 \mathbf{A} - \frac{1}{c_s^2} \ddot{\mathbf{A}} = 0 \quad (2.37)$$

Le equazioni delle onde così ricavate hanno una soluzione visibile nella forma seguente:

$$\begin{aligned} \phi(\mathbf{x}, t) &= \phi(\mathbf{n} \cdot \mathbf{x} - c_p t) \\ \mathbf{A}(\mathbf{x}, t) &= \mathbf{A}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{x} - c_s t) \end{aligned} \quad (2.38)$$

Queste relazioni rappresentano due onde che propagano in direzione \mathbf{n} con velocità rispettivamente c_p e c_s . Notiamo poi che i casi presentati nell'esempio precedente di fig. 2.2 si hanno per $\mathbf{A}=0$ in cui la soluzione corrisponde alle onde primarie; invece per $\phi=0$ abbiamo la corrispondenza con le onde S o secondarie.

Questi due tipi di onde verranno poi trattate nel dettaglio nei paragrafi successivi mentre adesso ci occupiamo di mettere a punto il legame che intercorre tra le onde elastiche e le costanti omonime del materiale.

Prendendo il campo di spostamento di un onda elastica come [2, 4]

$$u_j = A_j e^{i(q_1 x + q_2 y + q_3 z - \omega t)} \quad (2.39)$$

Con l'indice j che si riferisce alle coordinate cartesiane x , y e z . Questo campo è una quantità complessa mentre lo spostamento normalmente è reale. Però sia la parte immaginaria che la parte reale di \mathbf{u} sono soluzioni dell'equazione del moto e pertanto è conveniente considerare le due soluzioni insieme. L'onda ha una frequenza ω ed un vettore d'onda $\mathbf{q}=(q_1, q_2, q_3)$, quindi la velocità del modo λ è

$$c_\lambda(\mathbf{q}) = \frac{\omega(\mathbf{q}, \lambda)}{|\mathbf{q}|} \quad (2.40)$$

dove l'indice λ assume i valori 1, 2 e 3 perché in un singolo cristallo ci sono tre modi di vibrazione dovuti al passaggio delle onde elastiche, corrispondenti ai 3 gradi di libertà di ogni elemento di volume. Si tratta di un'onda puramente longitudinale e di due onde trasversali che, in un mezzo isotropo, sono degeneri. Le loro velocità è possibile esprimerle tramite le costanti elastiche di un mezzo e le direzioni cristallografiche dettate dal vettore d'onda.

Le proprietà dell'onda sono ottenute tramite l'equazione

$$\begin{bmatrix} \Gamma_{11} - \rho\omega^2 & \Gamma_{12} & \Gamma_{13} \\ \Gamma_{21} & \Gamma_{22} - \rho\omega^2 & \Gamma_{23} \\ \Gamma_{31} & \Gamma_{32} & \Gamma_{33} - \rho\omega^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_1 \\ A_2 \\ A_3 \end{bmatrix} = 0 \quad (2.41)$$

nota come equazione di Christoffel, dove le quantità Γ_{jk} sono legate al vettore d'onda tramite le costanti elastiche:

$$\Gamma_{jk} = \sum_{i,l=1}^3 \frac{1}{2} (c_{ijkl} + c_{ijlk}) q_i q_l \quad (2.42)$$

Per questo sistema, quindi, si hanno soluzioni non banali solo se ω è soluzione dell'equazione secolare, cioè se il determinante della matrice del sistema di Christoffel 2.41 è nullo:

$$|\Gamma_{ij} - \delta_{ij} \rho\omega^2| = 0 \quad (2.43)$$

In geometria cubica l'equazione sopra presentata ha semplici soluzioni quando \mathbf{q} è parallelo alle principali direzioni cristallografiche come si può vedere dalla tabella 2.1 seguente.

Modo	[100]	[110]	[111]
Longitudinale	c_{11}	$\frac{(c_{11} + c_{12} + 2c_{44})}{2}$	$\frac{(c_{11} + 2c_{12} + 4c_{44})}{3}$
Trasversale	c_{44}	c_{44}^a $\frac{(c_{11} - c_{12})^b}{2}$	$\frac{(c_{11} - c_{12} + c_{44})}{3}$

^a polarizzato lungo [001]
^b polarizzato lungo [110]

Tabella 2.1 Quantità $\rho C^2 = \rho \frac{\omega^2}{q^2}$ in tre direzioni di un cristallo cubico [4].

Per un reticolo a simmetria esagonale invece l'equazione di Christoffel si fattorizza in un'equazione lineare e una del secondo ordine in ω^2 . Quindi le velocità sono:

$$\rho [C_1]^2 = c_{44} + \frac{1}{2}(1 - n^2)(c_{11} - c_{12} - 2c_{44}) \quad (2.44)$$

$$\begin{aligned} \rho [C_{2,3}]^2 &= c_{44} + \frac{1}{2}[n^2(c_{33} - c_{44}) + (1 - n^2)(c_{11} - c_{44})] \\ &\pm \frac{1}{2}\{[n^2(c_{33} - c_{44}) + (1 - n^2)(c_{11} - c_{44})] \\ &+ 4n^2(1 - n^2)[(c_{13} + c_{44})^2 - (c_{33} - c_{44})(c_{11} - c_{44})]\}^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (2.45)$$

dove n è il coseno direttore riferito all'angolo θ tra q e l'asse cristallografico considerato.

2.3.2 Onde P e onde S

Come abbiamo già visto all'interno di questo capitolo le onde elastiche in un solido possono propagarsi in due modi diversi: P and S waves. Se pensiamo ad un terremoto, le onde sismiche trasportano energia attraverso l'oscillazione di particelle di materia attorno ad un punto. Se pensiamo di suddividere una roccia in tanti piccoli cubetti e vedere cosa succede ad ognuno di essi, osserviamo che le onde sismiche si suddividono in onde di volume, che si propagano all'interno della Terra, e di superficie, che si propagano solo negli strati della crosta prossimi alla superficie [1, 2, 3, 5]. Le onde P ed S sono i due tipi di onde di volume (fig. 2.3) coinvolte:

- a. le onde P, dette anche onde longitudinali o di compressione, sono oscillazioni che avvengono nella direzione di propagazione dell'onda e ad ogni loro passaggio ogni cubetto si dilata e si comprime alternativamente, cambiando volume. "P" sta per "prime", in quanto, essendo le onde più veloci (nella crosta la loro velocità varia tra 4 e 8 km/s), sono le prime a giungere in superficie.
- b. Le onde S, dette anche onde trasversali o di taglio, sono oscillazioni che avvengono perpendicolarmente alla direzione di propagazione e al loro passaggio ogni cubetto cambia la sua forma ma non il suo volume. "S" sta per "seconde", in quanto queste onde sono più lente delle "P" (nella crosta la loro velocità varia tra 2,3 a 4,6 km/s) e quindi giungono in superficie dopo di esse.

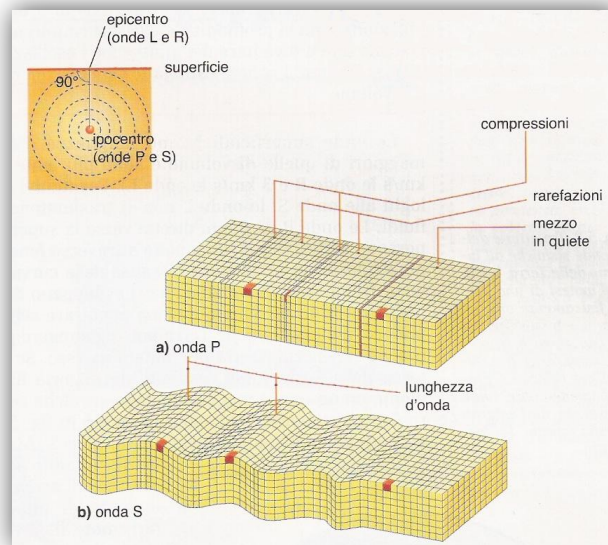


Figura 2.3 Onde P e onde S. Figura tratta da [5].

L'equazione che descrive la propagazione di questi due tipi di onde in uno spazio tridimensionale in direzione \mathbf{n} è data dall'equazione 2.38. Se semplifichiamo il problema da tre a due dimensioni, cioè nel piano, l'equazione delle onde può essere scritta nel seguente modo:

$$\begin{aligned}\phi(\mathbf{x}, t) &= \phi(\mathbf{n} \cdot \mathbf{x} - c_p t) = \phi(n_1 x_1 + n_2 x_2 - c_p t) \\ &= \phi(x_1 \cos \vartheta + x_2 \sin \vartheta - c_p t)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\psi(\mathbf{x}, t) &= \psi(\mathbf{n} \cdot \mathbf{x} - c_s t) = \psi(n_1 x_1 + n_2 x_2 - c_s t) \\ &= \psi(x_1 \cos \vartheta + x_2 \sin \vartheta - c_s t)\end{aligned}$$

(2.46)

Notiamo anche che in ogni piano normale alla direzione di propagazione dell'onda, le componenti dello stato di sforzo e dello spostamento risultano identiche; in altre parole ogni punto del piano normale a \mathbf{n} ha lo stesso stato di moto. Questo piano è chiamato fronte d'onda.

Essendo un problema dinamico, abbiamo una dipendenza dal tempo nel moto dell'onda, quindi, quest'onda detta armonica può essere espressa tramite la 2.46 esplicitando la dipendenza dal tempo:

$$\begin{aligned}\phi(x_1, x_2, t) &= A e^{(ik_p x_1 \cos \vartheta + ik_p x_2 \sin \vartheta - i\omega t)} = \phi(x_1, x_2) e^{-i\omega t} \\ \psi(x_1, x_2, t) &= B e^{(ik_s x_1 \cos \vartheta + ik_s x_2 \sin \vartheta - i\omega t)} = \psi(x_1, x_2) e^{-i\omega t}\end{aligned}\tag{2.47}$$

e l'equazione delle onde diventa:

$$\begin{aligned}\nabla^2 \phi - \frac{\omega^2}{c_p^2} \phi &= \nabla^2 \phi - k_p^2 \phi = 0 \\ \nabla^2 \psi - \frac{\omega^2}{c_s^2} \psi &= \nabla^2 \psi - k_s^2 \psi = 0\end{aligned}\tag{2.48}$$

dove $k_p = \frac{\omega}{c_p}$ e $k_s = \frac{\omega}{c_s}$ mentre ω è nota come frequenza circolare ed è legata alla frequenza dell'onda tramite l'espressione: $\omega = 2\pi f$. A e B sono le ampiezze dei potenziali dell'onda Φ e Ψ rispettivamente.

Fino a questo momento abbiamo parlato solo di mezzi indefiniti ma avendo normalmente dei componenti di dimensioni finite e composti magari da più strati di materiali diversi, le onde P ed S nell'interazioni con essi non presentano un'unica direzione di propagazione ma vengono riflesse e rifratte dalle varie superfici o interfacce presenti e questo porta alla suddivisione in più componenti dell'onda incidente come si può vedere in fig. 2.4 e 2.5.

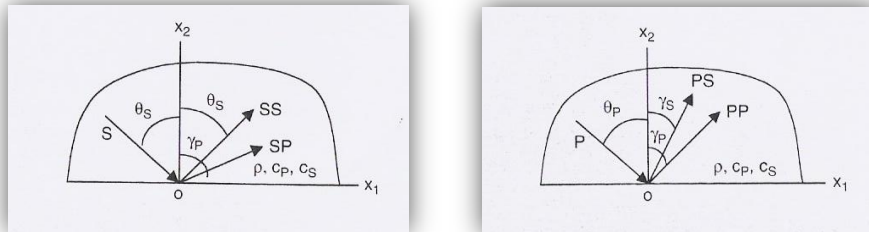


Figura 2.4 Riflessione delle onde P e delle onde S su un piano libero [3].

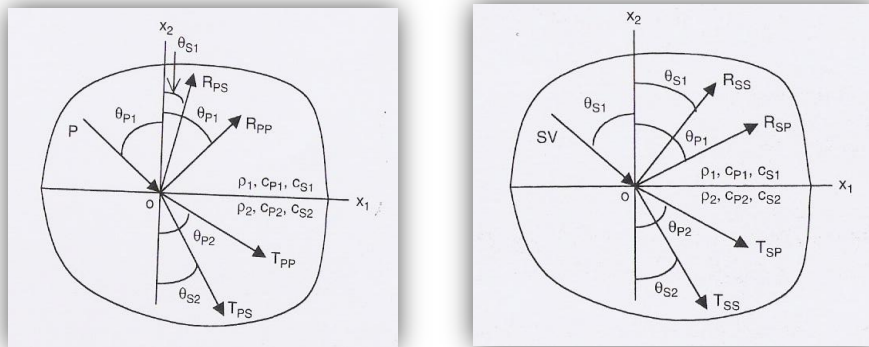


Figura 2.5 Riflessione e trasmissione di onde su un'interfaccia per onde P ed S incidenti [3].

2.3.3 Onde di superficie: onda di Rayleigh

Quando le onde P ed S giungono in superficie o su un'interfaccia, come visto nel paragrafo precedente, vengono riflesse, in parte respinte indietro nel sottosuolo ed in parte sono trasformate in onde superficiali che si propagano con fronti d'onda circolari a partire dall'epicentro [1, 2, 3, 5]. Anche le onde superficiali sono di due tipi fig. 2.6:

- a. Onde R o di Rayleigh sono oscillazioni simili alle onde del mare, infatti al passaggio dell'onda le particelle di roccia compiono orbite ellittiche su di un piano verticale parallelo alla direzione di propagazione. Questo tipo di moto è detto moto retrogrado

ellittico. Con la profondità le ellissi si restringono fino a diventare dei punti, cioè l'oscillazione si smorza.

- b. Onde L o di Love sono oscillazioni simili alle onde S ma con una differenza sostanziale: anziché avvenire in qualunque piano perpendicolare alla direzione di propagazione, avvengono solo lungo un piano orizzontale.

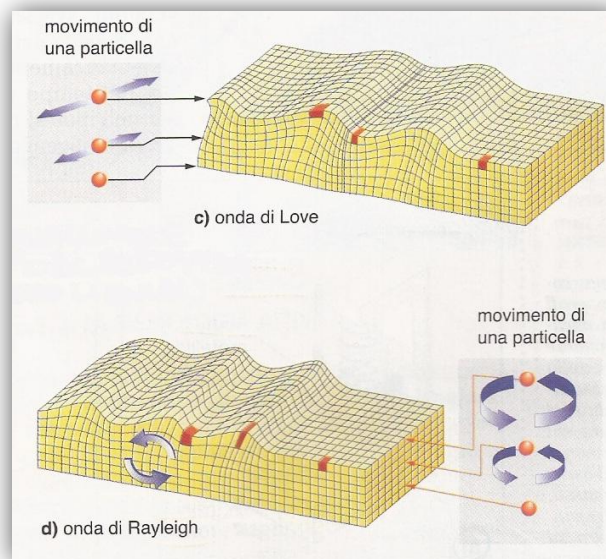


Figura 2.6 Onde di superficie R ed L. Figura tratta da [5].

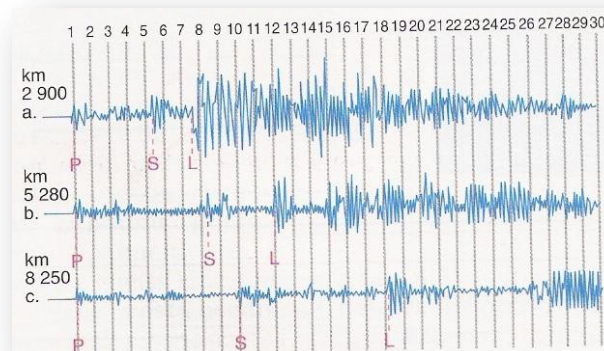


Figura 2.7 Velocità delle onde sismiche. Figura tratta da [5].

Le onde superficiali sono più lente rispetto a quelle di volume (2,7 km/s le onde R e 3 km/s le onde L (fig. 2.7)).

Le espressioni delle due funzioni per le onde di superficie sono:

$$\begin{aligned}\phi(x_1, x_2, t) &= Ae^{(ikx_1 - \eta x_2)} \\ \psi(x_1, x_2, t) &= Be^{(ikx_1 - \beta x_2)}\end{aligned}\tag{2.49}$$

dove la dipendenza dal tempo è implicita. Notiamo che lo smorzamento dell'onda lo si può notare con l'incremento di x_2 , cioè all'allontanarsi dalla superficie. L'equazione sopra indicata rappresenta il moto di un'onda che propaga in direzione x_1 con una velocità $c = \frac{\omega}{k}$. Sostituendo a questo punto le espressioni di Φ e Ψ nell'equazione 2.49 otteniamo:

$$\begin{aligned}-k^2 + \eta^2 - k_p^2 &= 0 \Rightarrow \eta = \sqrt{k^2 - k_p^2} \\ -k^2 + \beta^2 - k_s^2 &= 0 \Rightarrow \beta = \sqrt{k^2 - k_s^2}\end{aligned}\tag{2.50}$$

Considerando ora il caso di un film sottile di materiale depositato sulla superficie libera di un substrato di spessore tale da poter essere considerato un mezzo semi-infinito, è possibile vedere come possano esistere differenti categorie di onde superficiali la cui velocità dipende dallo spessore del film e dalla lunghezza d'onda λ . Infatti le onde sentono in modo diverso la presenza del substrato al variare dello spessore del film e della loro profondità di penetrazione confrontabile con la stessa lunghezza d'onda. Tutto questo viene espresso tramite la relazione di dispersione che lega la velocità dell'onda con il suo vettore. Nel nostro caso in esame che verrà trattato successivamente, abbiamo un film lento su un substrato veloce e dalle equazioni otteniamo che il numero dei modi sagittali dipende dallo spessore del film. Il primo è

detto modo di Rayleigh mentre i successivi modi di ordine superiore sono chiamati modi di Sezawa. Infine abbiamo tutti i modi trasversali, cioè polarizzati parallelamente alla superficie del film, detti come visto sopra, modi di Love (fig. 2.8) [8].

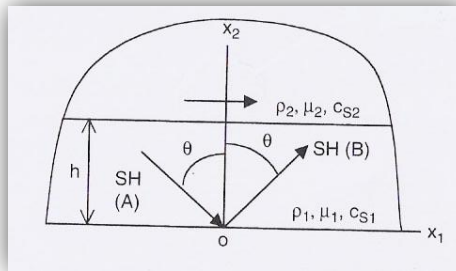


Figura 2.8 Modi trasversali o di Love. Figura tratta da [3].

In conclusione, adesso, sappiamo come i modi acustici siano importanti per calcolare le proprietà elastiche del materiale, cioè le costanti elastiche (o i moduli elastici) e la densità. Visto che queste quantità sono incognite, l'obiettivo è quello di misurare i modi acustici del materiale. Per fare ciò utilizzeremo la spettroscopia Brillouin che si basa sul fenomeno fisico della diffusione della luce.

Spettroscopia Brillouin

3.1 Introduzione

Per poter ottenere una misura dei modi acustici di un materiale sfrutteremo i concetti di diffusione della luce che sono alla base dello scattering Brillouin, cioè la tecnica di indagine, da noi utilizzata, proprio per ottenere le loro velocità. Daremo poi un'interpretazione quantistica dello scattering anelastico, e investigheremo le equazioni che legano lo spettro della luce diffusa con le proprietà dei materiali analizzati. Queste equazioni poi saranno largamente utilizzate per l'interpretazione dei risultati sperimentali. Inoltre, successivamente, vedremo la configurazione sperimentale impiegata per l'analisi dei campioni poi presentati nei capitoli successivi.

3.2 Diffusione della luce

La diffusione è una riflessione delle onde in tutte le direzioni dello spazio quando i raggi luminosi incontrano degli ostacoli (fig. 3.1), se essi hanno dimensioni maggiori rispetto alla lunghezza d'onda del fascio, si ha la diffusione per riflessione, mentre nel caso contrario si ha la diffusione per diffrazione. Il fisico inglese John William Strutt Rayleigh dimostrò che, in questo ultimo caso, l'intensità della luce diffusa è inversamente proporzionale alla quarta potenza della lunghezza d'onda (cioè $\frac{1}{\lambda^4}$). I fenomeni diffusivi però non sono solo elastici, cioè se nella radiazione diffusa sono presenti solo le lunghezze d'onda presenti nel fascio incidente, ma anche anelastici quando abbiamo anche altre

componenti spettrali nella luce diffusa. In questo secondo caso siamo di fronte ad un fenomeno secondario rispetto alla diffusione elastica, infatti la probabilità di osservarlo è molto bassa. I primi che osservarono e studiarono la diffusione anelastica furono L. Brillouin e C. V. Raman che svilupparono con essa due metodi di indagine per i materiali come vedremo in seguito [8].

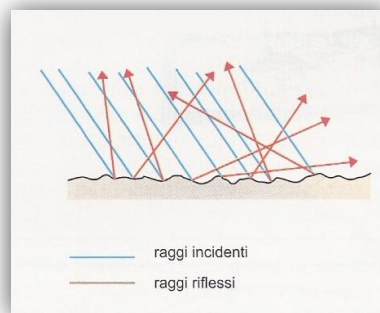


Figura 3.1 Diffusione della luce da parte di una superficie scabra. Figura tratta da [5].

Questo fenomeno fisico è alla base di alcuni effetti interessanti come il colore azzurro del cielo e il colore rosso delle albe e dei tramonti perché normalmente nella luce solare diffusa dalle molecole d'aria la componente blu è circa 10 volte più intensa di quella rossa che, essendo prevalente nella luce non diffusa, si vede soltanto quando il sole è basso sull'orizzonte (fig. 3.2) [5].



Figura 3.2 Luce solare diffusa dalle molecole d'aria in cui la componente blu è predominante e questo spiega il colore del cielo (a sinistra). La luce non diffusa è ricca di rosso e si osserva solo quando il sole è basso all'orizzonte (a destra).

3.3 Scattering Brillouin e sua interpretazione

Le geometrie dello scattering Brillouin sono mostrate in fig. 3.3 [9, 10].

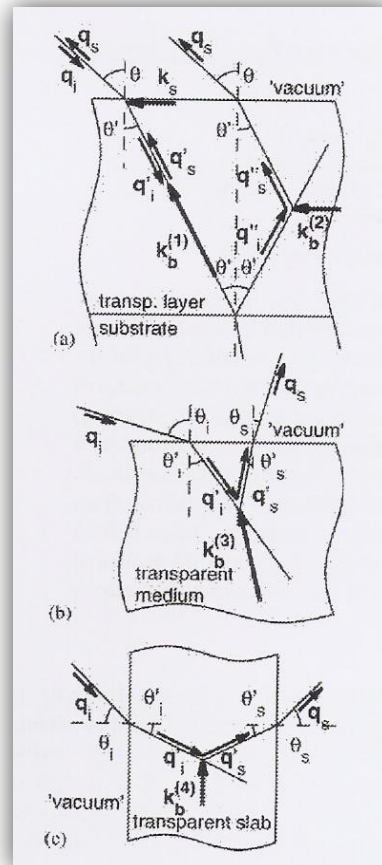


Figura 3.3 Sono presentate alcune delle configurazioni possibili per esaminare la luce diffusa da un campione. In tutti i casi i fotoni interagiscono con fononi di bulk, ma, al variare della geometria cambia il vettore d'onda del modo interrogato. a) backscattering b) forward scattering c) transmission scattering. Figura tratta da [16].

Un raggio laser con una certa frequenza angolare Ω_i ed un vettore d'onda \mathbf{q}_i incide sulla superficie di un materiale con un certo angolo θ rispetto alla normale. Molta della luce viene riflessa, rifratta o assorbita ma una parte viene diffusa, come già descritto nel passo precedente, con le due modalità elastica ed anelastica, perché ha interagito con il

materiale in esame. In un modello quantistico la diffusione elastica è il fenomeno in cui il fotone, interagendo con gli elettroni di legame degli atomi di un cristallo, viene assorbito, portando il sistema ad un livello instabile eccitato. In questo caso l'elettrone eccitato ritorna rapidamente nella sua posizione originale riemettendo il fotone assorbito con la stessa frequenza di quello incidente.

La diffusione anelastica, invece, può essere spiegata attraverso l'interazione fotone-fonone. I fononi sono particelle virtuali introdotte per descrivere i moti vibrazionali delle particelle in un cristallo ad una temperatura diversa dallo zero assoluto (0 K). Chiaramente la probabilità che ci sia un urto tra due particelle in movimento, quali fotone e fonone, è relativamente bassa ed è per questo che il fenomeno è stato scoperto e studiato solo agli inizi del '900 [11]. Il processo di scattering anelastico lo si può assimilare alla riflessione di Bragg, in cui un reticolo cristallino presenta una figura di diffrazione ai raggi X e non alla luce visibile.

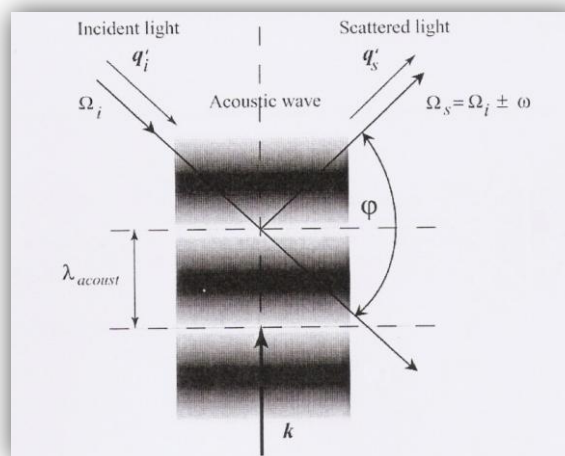


Figura 3.4 Diagramma schematico dell'interazione tra i fononi e la luce laser: q indica il vettore d'onda dei fotoni incidenti e diffusi, mentre k quello dei fononi. Figura tratta da [10].

Analogamente lo scattering Brillouin può essere visto come una riflessione dell'onda luminosa incidente dovuta al reticolo di diffrazione dinamico creato da un fonone (fig.3.4); questo perché un'onda armonica con vettore d'onda k a cui corrisponde una fluttuazione periodica, di

periodo $\frac{2\pi}{k}$, del campo di deformazione, grazie all'effetto elastico-ottico induce una variazione periodica dell'indice di rifrazione in analogia con quanto accade in un fenomeno di diffrazione.

Ponendo ora Φ l'angolo di scattering, la luce diffusa è una sovrapposizione di molti contributi che interferiscono costruttivamente solamente all'angolo corrispondente a

$$2\lambda_{acustica} \sin\left(\frac{\phi}{2}\right) = \frac{\lambda_0}{n} \quad (3.1)$$

dove $\lambda_{acustica}$ è la lunghezza d'onda dei fononi, λ_0 è la lunghezza d'onda del raggio laser e n è l'indice di rifrazione del materiale. siccome i fononi sono in moto con una certa velocità $c_{acustica}$, lo scattering è accompagnato dall'effetto Doppler con il risultato che i fotoni scatterati subiscono una variazione di frequenza pari a

$$\Delta f = \frac{nV}{\lambda_0} \quad (3.2)$$

dove V è la componente della velocità parallela alla direzione di propagazione della luce che nel caso di fig. 3.4 è $V = c_{acustica} \sin\left(\frac{\phi}{2}\right)$.

L'interazione fotone-fonone avviene con assorbimento e successiva riemissione del fotone incidente ma, in questo caso, la riemissione non avviene con la stessa energia iniziale ma con una leggermente superiore o inferiore. Lo shift in frequenza dovuto all'effetto Doppler è in realtà doppio, perché avviene sia all'assorbimento che alla riemissione, e quindi la 3.2 diventa:

$$\Delta f = \frac{2nc_{acustica} \sin\left(\frac{\phi}{2}\right)}{\lambda_0} \quad (3.3)$$

Combinando quindi la 3.1 con la 3.3 otteniamo

$$\Delta f = \frac{c_{acustica}}{\lambda_{acustica}} = f_{acustica} \quad (3.4)$$

Nello scattering Brillouin l'equazione 3.3 è utilizzata per ottenere la velocità del fonone dalla misura della frequenza dei picchi spettrali, misurati come indicato nel seguito. Lo studio quindi dei fononi acustici permette di misurare la relazione di dispersione dei fononi ($\omega(\mathbf{k})$), e quindi di ottenere informazioni sul materiale esaminato, ovvero informazioni relative alle costanti elastiche dei materiali, alla loro densità o allo spessore dei film sottili depositati su un substrato.

Come già detto in precedenza nello scattering anelastico il fotone viene riemesso con un'energia leggermente superiore o inferiore rispetto a quella iniziale. La differenza tra l'energia iniziale e finale del fotone è legata quindi alla comparsa o alla scomparsa di un fonone, cioè all'eccitazione o diseccitazione di un moto vibrazionale. Infatti se il fotone diffuso ha un'energia inferiore a quella del fotone incidente, significa che una parte dell'energia iniziale è stata assorbita dal cristallo. Per spiegare l'acquisizione di questa energia si afferma che si è generato un fonone la cui energia è proprio pari alla variazione di quella del fotone (evento Stokes). Nel caso contrario, cioè quando l'energia del fotone diffuso è superiore a quella del fotone incidente, un fonone si deve essere annichilito, cedendo la propria energia al fotone diffuso (evento anti-Stokes). Pertanto nello spettro dello scattering Brillouin possiamo vedere un picco centrale di notevole intensità ed ai lati un insieme di picchi molto meno intensi e disposti simmetricamente (fig. 3.5).

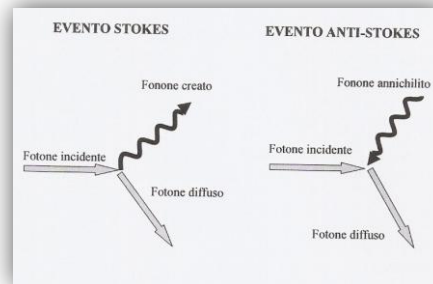


Figura 3.5 Scattering anelastico con creazione e distruzione di un fotone, evento Stokes e anti-Stokes rispettivamente. Figura tratta da [8].

Il picco centrale è noto come picco elastico o di Rayleigh ed è legato alla diffusione elastica, infatti ha la stessa frequenza del fascio incidente monocromatico. I picchi laterali sono dovuti alla diffusione anelastica e sono molto meno intensi rispetto al picco centrale confermando che questi eventi hanno una probabilità minore rispetto al primo di avvenire. I picchi a sinistra rispetto al centrale si riferiscono ad un evento Stokes, in cui c'è la creazione del fonone, mentre quelli a destra si riferiscono ad eventi anti-Stokes in cui un fonone si annichilisce (fig. 3.6) [8].

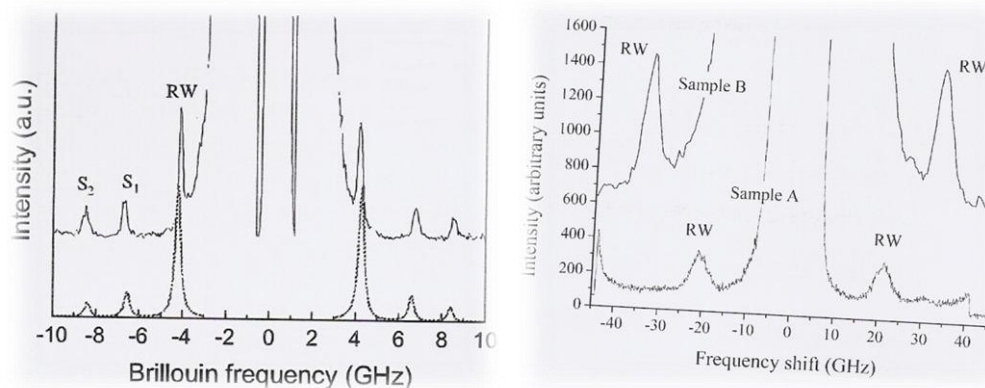


Figura 3.6 Esempi di spettri di scattering Brillouin. Al centro si nota il picco elastico mentre ai lati gli eventi di scattering anelastico. Figura tratta da [10] [12].

Essendo di fronte ad un urto anelastico, dal punto di vista cinematico, l'interazione tra un fotone e un fonone è governata da due leggi: il principio di conservazione della quantità di moto e dell'energia:

$$\begin{aligned} \mathbf{q}'_s - \mathbf{q}'_i &= \pm \mathbf{k} \\ \Omega_s - \Omega_i &= \pm \omega(\mathbf{k}) \end{aligned} \quad (3.5)$$

Dove $\mathbf{q}'_s = n\mathbf{q}_s$ e $\mathbf{q}'_i = n\mathbf{q}_i$ sono i vettori d'onda del fotone incidente e scatterato e n l'indice di rifrazione del mezzo. $\omega = 2\pi f_{acustica}$ è la frequenza del fonone e \mathbf{k} è il vettore d'onda dello stesso. I segni nella 3.5 si riferiscono rispettivamente all'evento anti-Stokes ed all'evento Stokes. Assumendo che l'indice di rifrazione per il fotone incidente e scatterato è lo stesso (le due frequenze sono molto vicine), possiamo dire che

$$\begin{aligned} \mathbf{q}'_i c &= n\Omega_i \\ \mathbf{q}'_s c &= n\Omega_s \end{aligned} \quad (3.6)$$

dove Ω_i e Ω_s sono le frequenze del fotone incidente e diffuso. I vettori d'onda sono legati da una relazione cinematica dovuta al teorema del coseno:

$$k^2 = q_i'^2 + q_s'^2 - 2q_i' q_s' \cos \phi \quad (3.7)$$

Combinando le equazioni 3.6 e 3.7 otteniamo

$$\begin{aligned} \frac{k^2 c^2}{n^2} &= \Omega_i^2 + (\Omega_i - \omega)^2 - 2\Omega_i(\Omega_i - \omega) \cos \phi \\ &= \omega^2 + 4\Omega_i^2 \left(1 - \frac{\omega}{\Omega_i}\right) \sin^2 \left(\frac{\phi}{2}\right) \end{aligned} \quad (3.8)$$

dove si è utilizzato l'evento Stokes (-). Lo shift in frequenza nello scattering Brillouin è molto piccolo rispetto alla frequenza dei fotoni, quindi possiamo supporre le frequenze del fotone incidente e diffuso

circa uguali e lo stesso per i vettori d'onda. In questo modo dall'equazione 3.8 otteniamo la relazione di Bragg

$$|k| = \frac{2\pi}{\lambda_{acustica}} = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \sin\left(\frac{\phi}{2}\right) \quad (3.9)$$

3.3.1 Configurazione in backscattering

In fig. 3.3 sono riportate alcune tra le più frequenti geometrie per lo scattering di volume, anche se la più utilizzata è senz'altro quella in backscattering. In questo caso l'angolo di incidenza e quello di diffusione corrispondono ed è sufficiente inserire nella 3.9 $\phi = \pi$, ottenendo

$$|k| = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \quad (3.10)$$

dove notiamo che non c'è dipendenza dall'angolo di incidenza, quindi al variare dell'angolo di incidenza del laser si ottiene sempre lo stesso valore di $|k|$.

Se il materiale esaminato è costituito da un film trasparente supportato sufficientemente spesso e con interfaccia film-substrato riflettente si possono verificare eventi come in fig. 3.7. In questo caso il fotone interagisce con un fonone di bulk che si muove parallelamente alla superficie solo dopo essere stato riflesso dal substrato. Rispetto al caso precedente, quindi, la modalità di interazione è completamente cambiata come anche la relazione tra la velocità del fonone creato o annichilito e l'entità dello shift Brillouin misurato. Osservando ulteriormente la fig. 3.7 notiamo che la luce diffusa raccolta in backscattering ($\mathbf{k}_s = -\mathbf{k}_i$) è dovuta all'interazione con un fonone il cui vettore d'onda è parallelo alla superficie. Pertanto [8]:

$$\Delta k = |\mathbf{k}_s - \mathbf{k}_i| = 2k \sin \alpha' \quad (3.11)$$

dove α' è l'angolo di incidenza e di riflessione del fotone da parte del substrato. Se α è l'angolo di incidenza del laser sulla superficie libera, per la legge di Snell abbiamo:

$$\sin \alpha = n \sin \alpha' \quad (3.12)$$

che sostituita nella 3.11 dà:

$$\Delta k = 2q \frac{\sin \alpha}{n} \quad (3.13)$$

Esplicitando quindi q otteniamo:

$$\Delta k = 2 \cdot \frac{2\pi}{\lambda_0} n \cdot \frac{\sin \alpha}{n} = \frac{4\pi \sin \alpha}{\lambda_0} \quad (3.14)$$

Notiamo subito che nella 3.14 rimane la dipendenza dall'angolo di incidenza del laser. Poiché fisicamente sappiamo che la velocità di un'onda di bulk non può dipendere dall'angolo di misura, a meno di effetti di anisotropia, se ne deduce che la frequenza dei picchi corrispondenti alla modalità di scattering di fig. 3.7 deve dipendere dall'angolo di incidenza, in modo che:

$$|\Delta\omega| \propto \sin \alpha_i \quad (3.15)$$

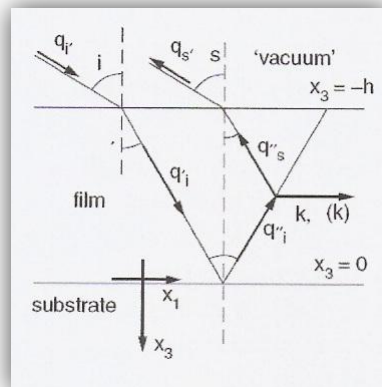


Figura 3.7 Scattering Brillouin in configurazione di backscattering con film supportato. Ingrandimento della fig. 3.3 (a). $k = \frac{4\pi \sin \alpha}{\lambda_0}$. Figura tratta da [9].

3.3.2 Scattering da fononi di superficie

L'interazione tra fotoni del fascio incidente e fononi di superficie del mezzo danno luogo allo scattering di superficie. questi fononi sono più o meno confinati sulla superficie del materiale e si muovono parallelamente ad essa; pertanto lo scattering con il fotone avviene direttamente sulla superficie o nello strato di materiale prossimo ad essa; quindi nella trattazione utilizzeremo la lunghezza d'onda nel vuoto senza considerare l'indice di rifrazione, perché la legge di Snell implica che alla rifrazione la componente del vettore d'onda ottico parallela alla superficie rimane invariata [8, 9, 10].

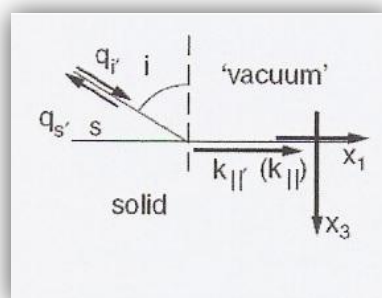


Figura 3.8 Configurazione di scattering Brillouin in backscattering con film opaco. Ingrandimento della fig. 3.3 (a) $k_{\parallel} = \frac{4\pi \sin \alpha}{\lambda_0}$. Figura tratta da [9].

Noi considereremo la configurazione in backscattering di fig. 3.8 perché è stata la più utilizzata in fase sperimentale per l'analisi dei campioni dati. Dalla stessa figura possiamo notare che

$$\Delta k_{\parallel} = 2k \sin \alpha_i \quad (3.16)$$

dove α_i è l'angolo di incidenza rispetto alla normale uscente dal piano su cui giace il campione. La velocità dell'onda acustica pertanto sarà:

$$c_{acustica} = \frac{\lambda_0 |\Delta \omega|}{4\pi \sin \alpha_i} \quad (3.17)$$

La dipendenza dall'angolo di incidenza della 3.17 non significa che la velocità osservata vari in funzione di α_i ; infatti tutto dipende dallo shift di frequenza misurato. I modi di superficie sono sempre associati a picchi la cui posizione varia al variare dell'angolo di incidenza. Se il materiale rappresentato è un film sottile, lo shift dipende sempre da α_i ma non in modo esattamente proporzionale al seno dell'angolo, come invece avviene nel caso in cui lo spessore sia molto maggiore della lunghezza d'onda utilizzata. La non esatta proporzionalità al seno dell'angolo di incidenza indica che la velocità del modo cambia al variare dell'angolo di incidenza del laser, cosa osservata e dimostrata dal punto di vista sperimentale.

Di conseguenza il laser sarà una componente fondamentale nella misurazione delle velocità dei modi acustici del materiale e con esso avremo un sistema di misura adeguato che ci permetterà di ricavare queste informazioni dai campioni analizzati. Nel capitolo successivo andremo quindi a presentare il set-up sperimentale utilizzato per questo lavoro di tesi.

Apparato sperimentale

4.1 Introduzione

Gli esperimenti di scattering Brillouin richiedono che i campioni siano illuminati da un raggio laser e la luce diffusa raccolta in una data direzione, in modo da analizzarne lo spettro ricavato. Recentemente poi, quasi tutti gli esperimenti usano questa tecnica in coppia con un interferometro Fabry-Perot, nella configurazione di Sandercock, perché è l'unica possibilità per osservare lo scattering Brillouin di superficie, visti i segnali molto deboli e gli shift molto piccoli [10]. Oltre a tutto questo abbiamo bisogno di un percorso ottico attraverso un insieme di lenti e specchi, sia per convogliare il fascio sul campione da analizzare che per condurlo attraverso la finestra di ingresso all'interferometro, e un fototubo collegato all'elettronica che condiziona il segnale e acquisisce i dati, fornendo lo spettro in forma digitale, gestibile dall'utente. È importante anche sottolineare che tutti gli esperimenti si sono svolti in aria a temperatura e pressione ambiente, dove la temperatura è circa tenuta costante. Il set-up sperimentale è mostrato in fig. 4.1. Nel presente capitolo, illustreremo le caratteristiche essenziali della strumentazione utilizzata per la realizzazione delle misure di spettroscopia Brillouin.

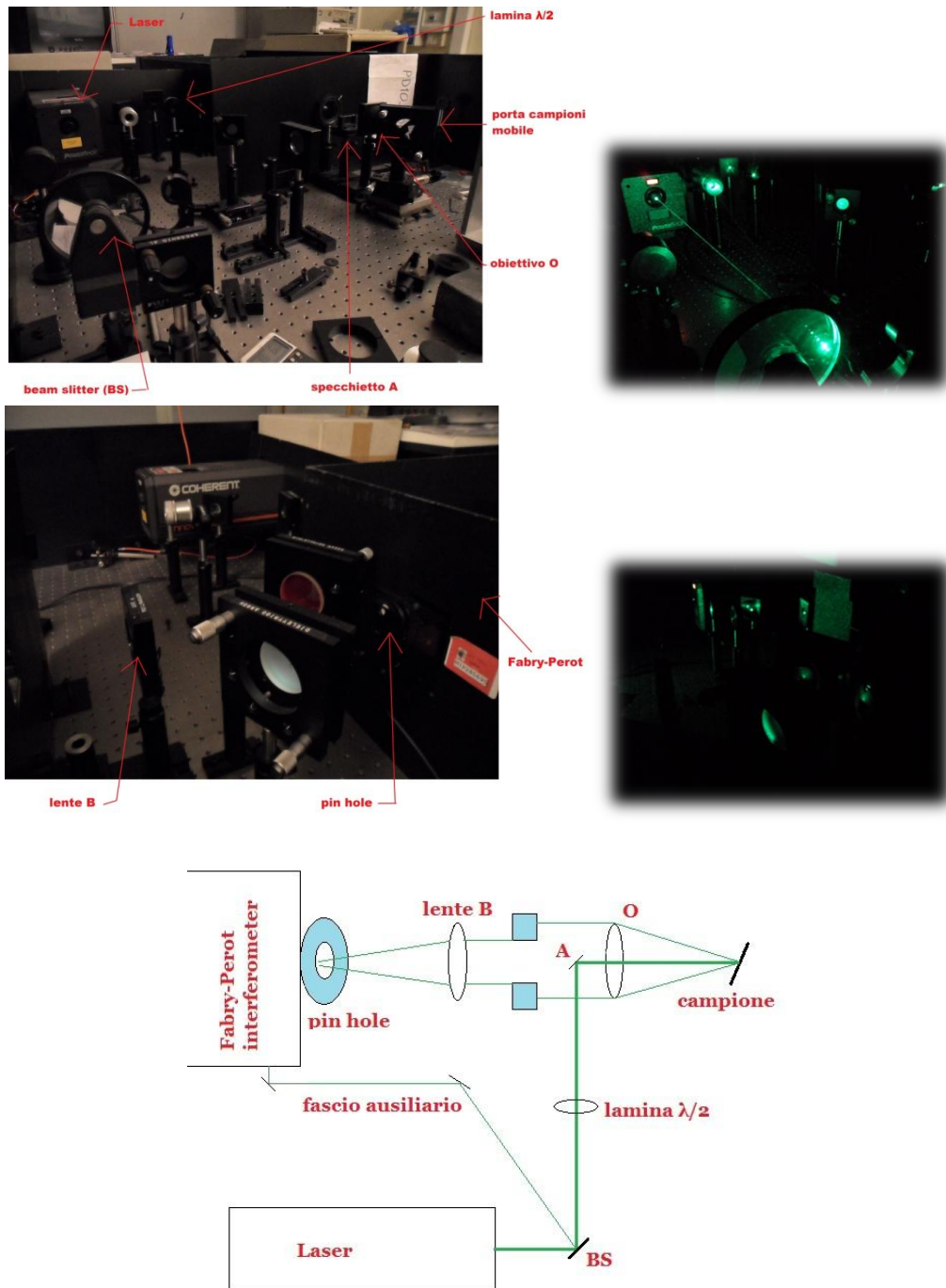


Figura 4.1 Visualizzazione e rappresentazione schematica dell'apparato sperimentale utilizzato in questo lavoro di tesi. Il fascio ausiliario viene utilizzato per allineare gli specchi dell'interferometro.

4.2 Laser

La spettroscopia Brillouin misura shift di frequenza ottica dell'ordine dei GHz o di decine di GHz. Shift così piccoli sono osservabili solo illuminando con un laser di elevata purezza spettrale [13].

Il laser da noi utilizzato è un Coherent Innova 304, di classe 4, che opera in continua emettendo, su diverse lunghezze d'onda, una potenza complessiva massima pari a 4 W. Il materiale attivo, utilizzato dal laser, è costituito da argon (Ar) che viene pompato attraverso delle scariche elettriche creando ioni Ar^{++} , a loro volta in uno stato eccitato. Questo laser a ioni argon può laserare su molte righe spettrali, anche se le principali, dove si raggiungono le potenze massime, sono a 488 nm (nel blu) e a 514,5 nm (nel verde). Considerando il tipo di misure effettuate in laboratorio, si è deciso di utilizzare unicamente la luce verde per evitare le righe di assorbimento tipiche del silicio visto che i film sono depositati proprio su una base di questo materiale, in modo da evitare che questo fenomeno interferisca con le misure. La selezione del colore poi avviene tramite un prisma di Newton inserito all'interno della cavità risonante del laser come in fig. 4.2. Modificando l'orientamento di tale prisma possiamo selezionare anche le altre righe spettrali che però sono disponibili con potenza inferiore.

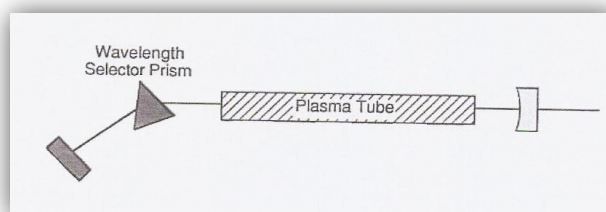


Figura 4.2 Rappresentazione schematica di un laser ad argon. Si noti il prisma che ha il compito di selezionare la riga spettrale. Figura tratta da [8].

Avendo all'interno della cavità risonante, costituita da una coppia di specchi contrapposti disposti ad una distanza L , un materiale allo stato eccitato, il guadagno supera le perdite, ad esempio dovute alla non idealità degli specchi, ed abbiamo un'intensificarsi della radiazione

oscillante, la cui lunghezza d'onda è contenuta un numero intero di volte nella cavità stessa, ovvero soddisfacendo la relazione [13]:

$$L = m \cdot \frac{\lambda_0}{2} \quad (4.1)$$

dove m è un numero intero qualsiasi e L è la lunghezza della cavità risonante. La relazione 4.1 esprime quanto scritto in precedenza per avere emissione laser abbinata all'avere una curva di guadagno e delle perdite come mostrato in fig. 4.3.

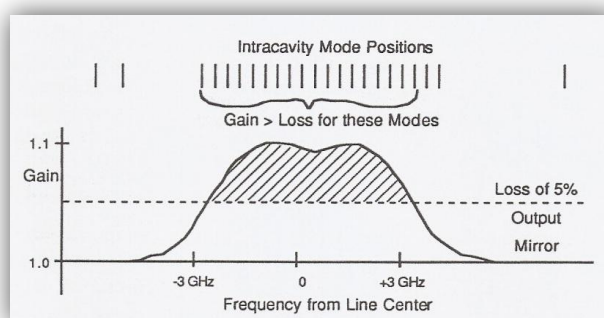


Figura 4.3 Curva di guadagno e perdite relative alla cavità risonante del laser utilizzato [8].

Nel caso del laser di laboratorio utilizzato abbiamo che il guadagno supera le perdite in una banda di circa 6 GHz [14]. Questo significa che il laser, così configurato, oscillerebbe su almeno una cinquantina di modi e quindi la luce emessa avrebbe una banda di soli 6 GHz e potrebbe essere giustamente considerata monocromatica per la maggior parte delle applicazioni ottiche, perché con una lunghezza d'onda di 500 nm abbiamo una frequenza intorno ai 600000 GHz e quindi questa banda rappresenta il 10^{-5} sulla frequenza considerata. Per la spettroscopia Brillouin, invece, è necessario migliorare la monocromaticità del fascio perché la risoluzione richiesta è dell'ordine del GHz e l'ampiezza di questa banda non permetterebbe di ottenerla [8]. Per ottenere il risultato richiesto si utilizza un etalon che, fungendo da filtro passa-banda molto

selettivo, riesce a selezionare un unico modo, riducendo l'ampiezza di banda del fascio in uscita fino a poche decine di MHz (fig. 4.4) [14].

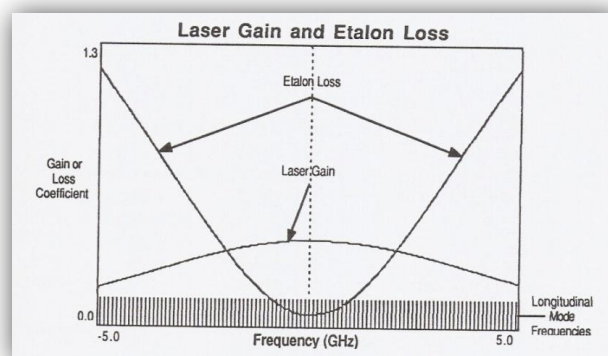


Figura 4.4 Rappresentazione del guadagno della cavità in funzione della frequenza. E' visibile il guadagno dell'etalon che permette al laser di emettere su un solo modo. Figura tratta da [8].

La luce che attraversa questo disco semitrasparente di spessore d , che è l'etalon, viene parzialmente riflessa dalla superficie opposta a quella d'ingresso, determinando la sovrapposizione di fasci sfasati che interferiscono in modo costruttivo o distruttivo, in cui il massimo di trasmissione si ha se è soddisfatta la seguente condizione:

$$d = m \frac{\lambda}{2} \quad (4.2)$$

dove $\lambda = \frac{\lambda_0}{n}$ con n indice di rifrazione del materiale di cui è costituito l'etalon. Per modificare il picco di trasmissione è possibile modificare la temperatura, provocando una variazione dell'indice di rifrazione e dello spessore d , in modo tale che il massimo di trasmittività cada proprio in corrispondenza di uno dei modi risonanti della cavità. Inoltre per evitare che si verifichino salti da un modo ad un altro, dovuti al fatto che durante il funzionamento del laser ci possono essere dei leggeri spostamenti, è necessario un inseguimento dei modi sempre agendo sulla temperatura dell'etalon. La rappresentazione schematica della

cavità risonante del laser di fig. 4.2, aggiungendo il nuovo componente citato sopra, si modifica come mostrato in fig. 4.5.

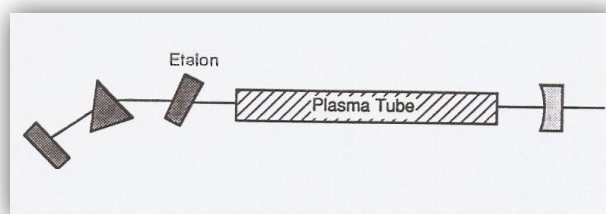


Figura 4.5 Nuova schematizzazione della cavità risonante con l'inserimento dell'etalon [8].

Il fascio laser poi, una volta uscito dalla cavità risonante, incide su un beam splitter (BS) che lo suddivide in due: quello primario, in cui è convogliata la maggior parte della potenza emessa, è diretto, attraverso un insieme di ottiche, verso il campione; quello secondario, circa dieci volte meno intenso, viene inviato verso l'ingresso ausiliario dell'interferometro ed utilizzato per l'allineamento degli specchi. Nel percorso ottico del fascio primario viene posta una lamina $\lambda/2$ che ne modifica la polarizzazione, perché la sezione d'urto per l'interazione tra modi acustici e la radiazione elettromagnetica dipende dalla direzione di polarizzazione e per massimizzarne la stessa è necessario polarizzare il fascio in modo che il campo elettrico giaccia nel piano sagittale. Quindi visto che il fascio, grazie all'azione di un quarzo cristallino, esce polarizzato sul piano verticale, si inserisce la lamina $\lambda/2$ proprio per provocare una rotazione della direzione di oscillazione del campo elettrico di 90° in modo che la polarizzazione si sposti sul piano orizzontale, cioè il piano sagittale del campione nella configurazione geometrica utilizzata. Segue poi uno specchietto (A) che indirizza il fascio, deviandolo di 90° , attraverso la lente di un obiettivo (O), verso il campione posto su un supporto rotante Physic Instrument M038 che consente di modificare l'angolo di incidenza del laser da 0° a 70° . Non vengono utilizzati angoli più elevati perché sarebbero di scarso interesse visto che la sezione d'urto di scattering diminuisce fortemente. Inoltre visto che le misure sono effettuate in configurazione di backscattering, la

stessa lente O è utilizzata per la raccolta della radiazione diffusa che attraverso la lente B viene focalizzata in corrispondenza di un pinhole, che rappresenta la fessura di ingresso del Fabry-Perot. Tutto questo mostrato in fig. 4.1.

4.3 Interferometro di Fabry-Perot

L'interferometro rappresenta il cuore della spettroscopia Brillouin; infatti solo l'utilizzo di un Fabry-Perot di eccellente qualità ed opportunamente configurato (Tandem Multi-Pass Fabry-Perot), consente la realizzazione di misure dello shift Brillouin di volume (BBS) e superficie (SBS). Esso è costituito da una coppia di specchi piani e semiriflettenti, disposti parallelamente ad una distanza d , come mostrato in fig. 4.6.

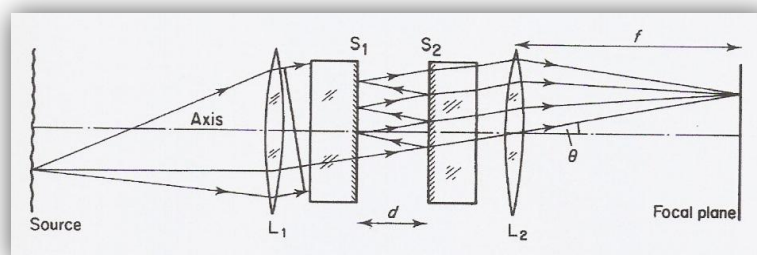


Figura 4.6 Schematizzazione di un interferometro Fabry-Perot. Il segnale luminoso entra attraverso la lente L1 ed esce attraverso la L2 se è soddisfatta la condizione per interferenza costruttiva [8].

Questo spazio tra i due specchi diventa una cavità risonante, dove la luce penetra attraverso il primo specchio e una parte di essa viene riflessa indietro mentre l'altra passa attraverso il secondo specchio. Il fenomeno avviene ad ogni riflessione, quindi all'esterno si riscontra la sovrapposizione di più fasci che, se in fase, interferiranno costruttivamente facendo riscontrare una trasmittività elevata; mentre, se sfasati, interferiranno distruttivamente e la trasmissione sarà bassa. Pertanto la luce trasmessa contiene solo le lunghezze d'onda la cui intensità è elevata nella cavità; di conseguenza la condizione per avere interferenza costruttiva in uscita è [13]:

$$2d = m\lambda \quad (4.3)$$

Dove m è un numero intero positivo e λ la lunghezza d'onda. Sapendo che la frequenza è legata alla lunghezza d'onda mediante la velocità della luce, usando la 4.3 otteniamo:

$$v_m = m \frac{c}{2d} \quad (4.4)$$

Questa relazione (4.4) mostra che non esiste un'unica frequenza per cui l'interferometro abbia un'elevata trasmittività ma variando il numero m otteniamo infinite possibili finestre, tutte equispaziate fra loro della quantità

$$FSR = \frac{c}{2d} \quad (4.5)$$

che viene definita Free Spectral Range. Tenendo conto che gli specchi hanno la stessa riflettività R , il ritardo di fase accumulato dal fascio in un'andata e un ritorno nella cavità risonante è

$$\varphi = 2d \frac{2\pi}{\lambda} = 2d \frac{2\pi f}{c} \quad (4.6)$$

Quindi avendo la sovrapposizione di infinite riflessioni con un ritardo di fase dato dalla 4.6 possiamo calcolare l'espressione dell'intensità trasmessa:

$$I = \frac{I_{max}}{(1 - R^2) + 4R \sin^2\left(\frac{\varphi}{2}\right)} \quad (4.7)$$

dove $\left[(1 - R^2) + 4R \sin^2 \left(\frac{\varphi}{2} \right) \right]^{-1}$ è nota come funzione di Airy ed è mostrata in figura 4.7 [10, 15].

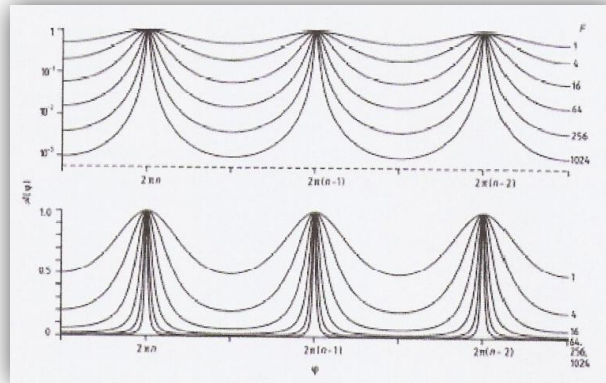


Figura 4.7 Funzione di Airy relativa ad un interferometro Fabry-Perot in scala lineare e logaritmica. Ogni curva è ottenuta con un diverso valore di finesse F . Figura tratta da [15].

Notiamo che l'intensità massima si ha per $\frac{\varphi}{2} = m\pi$, che identifica la frequenza ν_m , mentre l'intensità minima si raggiunge a metà strada tra un massimo ed il successivo. Il rapporto tra massimo e minimo della funzione di Airy è definito contrasto o rapporto di estinzione e la sua espressione è:

$$C = \frac{1 + R^2}{1 - R^2} \quad (4.8)$$

e diverge quando R tende a 1. Un altro parametro importante definito dalla funzione di Airy è la Finesse F che è espressa come rapporto tra la distanza tra due massimi consecutivi e la larghezza a metà altezza del massimo (FWHM).

$$F = \pi \frac{\sqrt{R}}{1 - R} \quad (4.9)$$

Da quanto abbiamo detto, quindi, l'interferometro Fabry-Perot funziona come un filtro passa banda, trasmettendo tutte le frequenze ν_m equispaziate di FSR. Le migliori performance si ottengono poi per alti valori di finesse e forti attenuazioni delle lunghezze d'onda non trasmesse [10].

Per utilizzare il Fabry-Perot nella spettroscopia Brillouin si utilizza uno solo dei picchi di trasmissione, e si sceglie la distanza tra gli specchi in modo da fissare il FSR a un valore maggiore del massimo frequency shift che si vuole osservare. Questa distanza va poi modulata posizionando il valore centrale \bar{d} in modo che coincida con un massimo di trasmittività della frequenza del fascio laser incidente. La distanza tra gli specchi viene poi modulata in questo intorno. Pertanto

$$d = \bar{d} + \delta d \tag{4.10}$$

con $|\delta d| \leq \frac{\lambda_0}{2}$ in modo da variarne la distanza di un ordine di interferenza. La variazione della distanza effettiva tra gli specchi in questo intervallo provoca lo spostamento dei massimi della funzione di Airy, per una variazione \pm FSR attorno al valore centrale. Visto che il range di frequenze misurate va da qualche GHz a decine di GHz la tipica scelta è quella di adottare un FSR di decine di GHz, che in pratica significa porre d di alcuni millimetri. A questo punto è possibile esplorare lo spettro nella regione circostante il picco elastico facendo variare finemente la distanza tra gli specchi in modo che il massimo di trasmittività sia all'interno del FSR prescelto [10].

Il segnale poi ottenuto viene inviato ad un foto-moltiplicatore, per la scarsa intensità dei picchi di luce diffusa, che opera effettuando il conteggio dei fotoni transitati. La frequenza viene scansionata attraverso passi discreti. Si fissa la frequenza ad un dato tempo e si attribuisce ai fotoni contati un certo canale, dopodiché si sposta la frequenza al passo successivo e i fotoni contati finiscono in un nuovo canale, e così via finché non si è scansionato tutto l'intervallo di frequenze dettato dal FSR.

In precedenza abbiamo definito un parametro importante per un Fabry-Perot, cioè la finesse F data dalla relazione 4.9. Essa è legata alla risoluzione della misura, infatti il massimo della funzione di Airy presenta una ben determinata larghezza di picco dalla quale è possibile stabilire il numero di canali in cui suddividere la banda. Empiricamente si è verificato che il numero di canali ottimale è leggermente superiore a $2F$ in modo da evitare la perdita di informazioni su una parte dello spettro, se il numero fosse molto minore di $2F$, oppure avere un'informazione ridondante, se lo stesso fosse molto maggiore di $2F$ (teorema del campionamento o di Shannon) [8].

Utilizzando però un singolo Fabry-Perot il contrasto ottenibile, anche se notevole, è insufficiente a effettuare misure dello shift Brillouin, visto che questo è spesso solo pochi GHz [15, 16]. La vicinanza dei picchi anelastici al picco elastico, oltre che la loro bassa intensità, crea un considerevole problema di rumorosità della misura. Il contrasto (4.8) non è infinito, cioè i minimi della funzione di Airy non sono nulli. Quindi anche quando il massimo di trasmissione è centrato su un'altra frequenza, un numero di fotoni diffusi elasticamente riesce a passare, quindi il rumore che ne deriva solitamente è sufficiente a coprire il segnale Brillouin. Per risolvere il problema, un primo miglioramento lo si può apportare facendo ripassare più volte il fascio attraverso lo stesso interferometro. Così teoricamente il contrasto è elevato alla n -esima potenza, dove n è il numero di passaggi del raggio attraverso l'interferometro. Anche in questo caso però abbiamo che ad ogni passaggio si ha un'attenuazione del segnale dovuta alla non idealità degli specchi, di conseguenza il contrasto migliora meno di quanto indicato. In più, aumentando il numero di passaggi, vengono incrementate anche le perdite e quindi il rapporto tra segnale e rumore dello strumento degrada, pertanto è consigliabile non superare i 5 passaggi attraverso l'interferometro. In tutto questo il miglioramento effettivo, oltre che nel contrasto, lo si ha sulla finesse dello strumento, dove per 5 passaggi abbiamo un progresso, rispetto alla condizione di singolo interferometro, di circa 2. Per notare la differenza tra le due configurazioni possiamo osservare la fig. 4.8.

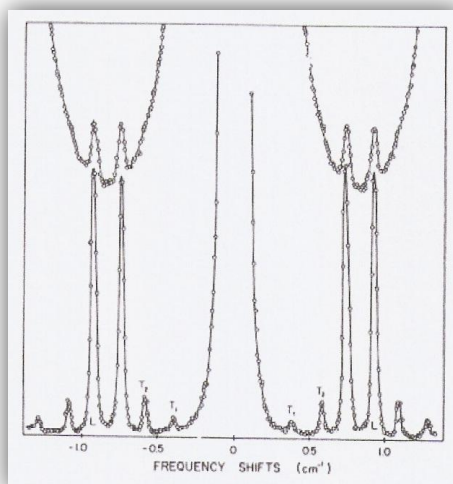


Figura 4.8 Da Sandercock (1970). Spettro Brillouin in backscattering ottenuto usando un interferometro a singolo passaggio (in alto) e uno a doppio passaggio (in basso) [8].

Dalla stessa figura vediamo quindi il netto miglioramento prodotto utilizzando un Fabry-Perot in configurazione multi-pass ma anche l'esistenza di picchi spuri, nati solo per problematiche sperimentali. Per avere un'adeguata soluzione bisogna rompere la periodicità della funzione di Airy, oppure fare in modo che il primo massimo secondario si trovi al di fuori della banda scansionata. Fu la disposizione in tandem proposta da Sandercock nel 1980 (fig. 4.9) che produsse l'innovazione voluta [16]; infatti gli specchi di sinistra sono vincolati su una struttura mobile, in modo che il rapporto tra le distanze degli specchi di due interferometri rimanga invariato. Precisamente, fissato l'angolo β , il rapporto tra le due distanze, prima dello spostamento è:

$$\frac{D}{d} = \frac{D}{D \cos \beta} = \frac{1}{\cos \beta} \quad (4.11)$$

Modificando poi D di un fattore Δ , abbiamo due nuove distanze il cui rapporto è:

$$\frac{D'}{d'} = \frac{D \cdot \Delta}{D \cdot \Delta \cdot \cos \beta} = \frac{1}{\cos \beta}$$

(4.12)

Cioè lo stesso della 4.11. Di conseguenza, un eventuale errore nello spostamento degli specchi non va ad alterare il rapporto tra le distanze. Quest'ultima configurazione è quella utilizzata nel laboratorio per questo lavoro di tesi.

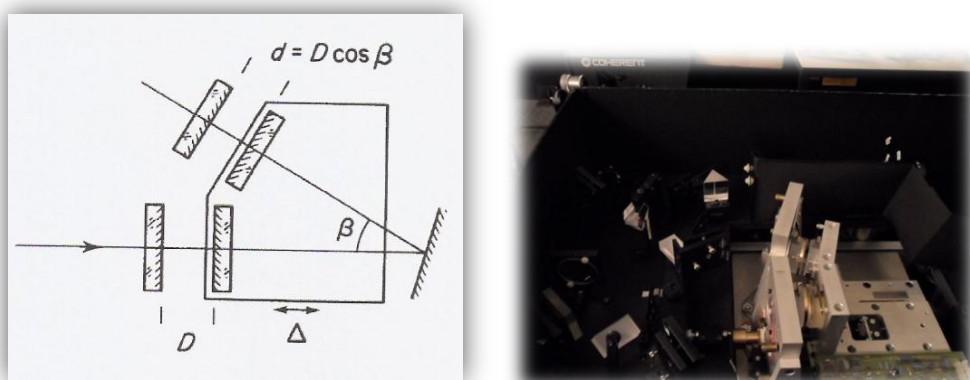


Figura 4.9 Configurazione in tandem di un interferometro Fabry-Perot proposta da Sandercock nel 1980 e utilizzata in questo lavoro di tesi.

4.4 Precisione e accuratezza dei risultati

Il risultato di una misura di scattering Brillouin è dato, come visto nei capitoli precedenti, dalla determinazione delle velocità acustiche ottenute misurando lo shift in frequenza, dipendente dalla geometria di scattering [10, 17]. La precisione e l'accuratezza dei risultati sono legate a questo ed a possibili errori dell'utente. Pensando alla lunghezza d'onda del laser, l'incertezza su di essa è trascurabile perché λ_0 è fissata. Lo shift in frequenza invece è tipicamente identificato attraverso una procedura di best fit, quindi ad esso possiamo aggiungere un'incertezza $\sigma_{\Delta f}$ che dipende dall'intensità del picco; infatti più il picco è intenso, più il rapporto segnale-rumore è migliore e quindi il valore centrale del picco è determinato con un'incertezza più bassa. Dobbiamo anche segnalare che

una piccola incertezza è anche legata alla stessa forma dei picchi che viene introdotta con la calibrazione dello spettro. Ovviamente l'incertezza dettata da quest'ultima considerazione viene molto spesso ritenuta trascurabile rispetto alla procedura di best fit, soprattutto se i picchi sono molto intensi con una forma ben definita. Altre due cause di scarsa accuratezza sono la determinazione dell'angolo di incidenza, che dipende dal set up adottato e dalla procedura manuale effettuata per determinare lo zero, e dalla definizione dell'indice di rifrazione che dipende da come ne avviene la misura. Utilizzando le normali regole di propagazione degli errori, l'incertezza totale, su ogni singola misura della velocità, risulta:

$$\left(\frac{\sigma_c}{c}\right)^2 = \left(\frac{\sigma_{\Delta f}}{\Delta f}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_n}{n}\right)^2 \quad (4.13)$$

per i picchi che dipendono da n ma non dall'angolo; viceversa per quelli che dipendono dall'angolo e non da n otteniamo:

$$\left(\frac{\sigma_c}{c}\right)^2 = \left(\frac{\sigma_{\Delta f}}{\Delta f}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{\vartheta}}{\tan \vartheta}\right)^2 \quad (4.14)$$

Mostrandoci che il peso maggiore è dato proprio dalla determinazione dell'angolo di incidenza perché non è un'incertezza intrinseca alla misura, come $\sigma_{\Delta f}$, ma la sua natura sta proprio nella precisione dell'utente che effettua le misure e nel meccanismo di movimentazione del campione. È importante sottolineare nuovamente che il contributo maggiore viene dall'angolo di incidenza e diminuisce quando questo aumenta.

Bisogna inoltre ricordare che abbiamo errori dovuti all'allineamento di ottiche e specchi del circuito perché il tutto viene svolto manualmente, con precisione finita.

I film sottili: Tungsteno

5.1 Introduzione

Il tungsteno è un elemento chimico di numero e peso atomico rispettivamente 74 e 183,84 kg/kmol. Il suo simbolo è W che deriva da wolframio, nome ormai in disuso che la commissione per la nomenclatura chimica raccomanda solo per i derivati (wolframati) di questo elemento. In natura si trova all'interno di minerali quali scheelite, wolframite, stolzite ed è un metallo di transizione, dal colore grigiastro, che cristallizza nel reticolo cubico a corpo centrato (bcc) [18]. Le sue principali proprietà chimico-fisiche sono riassunte nella tabella 5.1.

Tungsteno	W	1783
Proprietà termodinamiche	Punto di ebollizione	5555 °C
	Punto di fusione	3422 °C
	Calore specifico	132 J/kgK
Proprietà fisiche	Densità	19250 kg/m ³
	Durezza di Mohs	7,5
	Modulo di Poisson	0,28
	Modulo di taglio	161 GPa
	Velocità del suono	5174 m/s
	Conduktività termica	170 W/mK
	Modulo di Young	411 GPa
	Modulo di bulk	310 GPa
Proprietà elettriche	Resistività	5·10 ⁻⁸ Ωm

Tabella 5.1 Principali proprietà fisiche del tungsteno cristallino [18].

Dalla tabella si può inoltre notare che questo materiale ha ottime proprietà, rispetto agli altri metalli di transizione, sia dal punto di vista termodinamico che elettrico e pertanto riscuote molto successo in questi campi. Il punto critico, invece, sono le proprietà meccaniche con carichi di rottura e snervamento molto alti ma allungamento percentuale prossimo a zero a temperatura ambiente, cosa che lo rende un materiale poco duttile e quindi più simile ad una ceramica. La temperatura di transizione duttile-fragile è ben al di sopra della temperatura ambiente intorno ai 100-400°C per il tungsteno puro. Da quanto detto quindi, per migliorarne il comportamento meccanico si costituiscono leghe come la W-Re che ne affina la duttilità e malleabilità [19]. Come già espresso, il tungsteno è ampiamente utilizzato nell'industria elettrica ed elettronica proprio per la sua capacità di sostenere alte temperature, infatti con questo materiale si realizzano i filamenti di lampade ad incandescenza. Un altro ambito di utilizzo è la produzione di acciai speciali particolarmente duri grazie al fatto che è difficilmente aggredibile da agenti atmosferici e chimici. Attualmente il tungsteno è uno dei materiali più studiati per quanto riguarda l'ambito della fusione nucleare, dove l'utilizzo principale è come materiale di prima parete nei reattori tokamak sviluppati proprio per lo studio di questa forma di energia. La sua alta temperatura di fusione, 3422°C, la bassa pressione di vapore alla temperatura di fusione, $1,3 \cdot 10^{-7}$ Pa, la conduttività termica a temperatura ambiente di 170 W/mK, che non decresce fortemente all'aumentare della temperatura, e il basso yield di sputtering visibile in fig. 5.1, lo fanno il materiale più sfruttato in questo campo [19, 20, 21]. Ovviamente la reazione di fusione (D-T) fa sì che l'ambiente della camera in cui è inserito il tungsteno metta a dura prova lo stesso materiale; infatti, la componente principale è l'irraggiamento da neutroni, che vanno a spostare gli atomi della struttura o a romperne i legami; mentre una seconda componente è la presenza di ioni di H ed He, che tendono ad inserirsi nei vuoti della struttura ed infragilire ulteriormente il materiale. In più abbiamo anche il fatto che il plasma stesso tende ad erodere il materiale della parete perché gli ioni presenti (D), avendo un'energia

elevata, tendono ad asportare pezzi di materiale che poi finiscono all'interno dello stesso andando a destabilizzarlo [22, 23, 24, 25, 26].

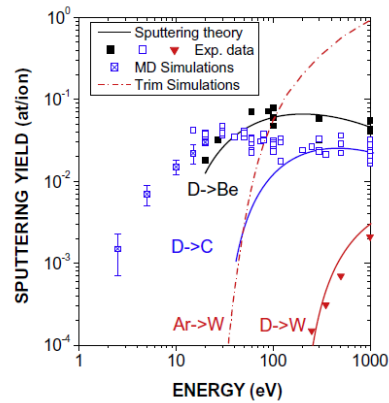


Figura 5.1 Yield di sputtering per diversi materiali. Notiamo che il tungsteno ha un basso indice di sputtering a confronto con il carbonio ed il berillio tenendo conto che lo ione incidente è sempre deuterio [21].

In questo capitolo vedremo il metodo con cui si sono realizzati i campioni, analizzati poi attraverso la spettroscopia Brillouin e le loro caratteristiche di deposizione.

5.2 Tecniche di deposizione: PLD

La deposizione tramite PLD, acronimo di Pulsed Laser Deposition, è una tecnica che negli ultimi anni è sempre più largamente diffusa nel campo della crescita di film sottili o nanostrutturati. Il meccanismo (fig. 5.2) si basa su un fascio di impulsi laser che viene diretto contro un bersaglio (target) posto all'interno di una camera in vuoto o mantenuta in pressione tramite un gas, tipicamente He o Ar [27, 28].

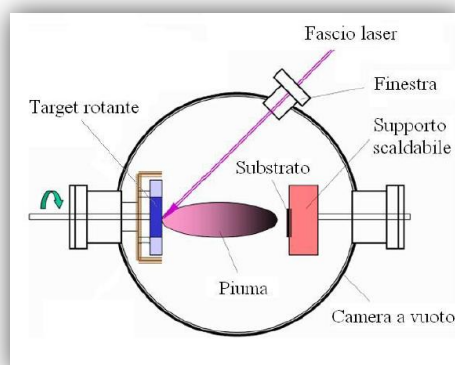


Figura 5.2 Rappresentazione schematica del sistema di deposizione [27].

L'interazione del laser con il target produce un'emissione fortemente direzionata di materiale, chiamata piuma, che si deposita su un substrato opportunamente posizionato all'interno della camera, creando il film. I numerosi parametri di controllo del processo quali lunghezza d'onda, energia e durata dell'impulso laser, focalizzazione del fascio, distanza target-substrato, tipo di gas in camera e sua pressione e temperatura del substrato, consentono un fine controllo di struttura, morfologia e cristallinità del film prodotto.

Il primo parametro importante in una deposizione è la presenza di gas inerte o reattivo, rispetto alle specie ablate costituenti la piuma di espansione, che influisce sulla sua stessa dinamica di espansione [29, 30]. In particolare, esso agisce sulla distribuzione dell'energia cinetica delle specie ablate, che incorrono in un processo di termalizzazione e successiva diffusione entro il gas ambiente. Se l'atmosfera è reattiva vengono promosse reazioni chimiche, con la conseguente formazione di composti di stechiometria non nota a priori. Un secondo parametro è la durata dell'impulso, da cui dipendono i meccanismi di rimozione del materiale dal bersaglio. Questo parametro è inoltre responsabile della definizione della soglia di ablazione, per cui si può avere un cambiamento di velocità delle specie ablate e del grado di ionizzazione della piuma. Ad essa è combinata la frequenza di deposizione che controlla la velocità della stessa. Il terzo parametro di cui tenere conto è

la lunghezza d'onda del laser (λ); se la lunghezza d'onda è bassa (al di sotto dei 400 nm nella regione UV), il fotone ha un'energia elevata e questo vuol dire che quando colpisce il target l'energia assorbita, rilasciata nell'urto, per unità di volume è maggiore rispetto al caso contrario in cui interagiamo con il target attraverso lunghezze d'onda elevate (sopra i 500 nm). Questo fatto indica che, diminuendo la lunghezza d'onda del laser, la densità, le dimensioni e l'energia cinetica del materiale espulso dal target aumentano [28]. Una volta fissata λ , generalmente, un'alta fluena, cioè l'energia incidente sul target per unità di superficie (J/cm^2), produce un grado di ionizzazione maggiore ed un'energia delle specie ablate più elevata. Quindi l'aumento della fluena fa crescere la densità ionica della piuma e pertanto aumenta il gradiente di pressione tra interno ed esterno del plasma; cresce perciò la quantità di energia termica disponibile per essere trasformata in energia cinetica nel processo di espansione [28, 31]. La fluena può essere modificata variando l'energia degli impulsi o la focalizzazione del fascio sul target. Il parametro seguente è l'angolo di incidenza che, in genere, è il risultato di un compromesso tra le dimensioni della macchia ed il tentativo di limitare l'effetto di schermo del plasma. Solitamente si scelgono angoli intorno ai 45° dove, in questi casi, si osserva che la piuma non è perfettamente perpendicolare al bersaglio ma ha una leggera inclinazione in direzione del fascio o in direzione opposta. La dimensione della macchia laser, già citata, influenza l'espansione delle specie che costituiscono la piuma: al crescere delle sue dimensioni la piuma acquista maggiore direzionalità, perpendicolarmente al bersaglio; di conseguenza il gradiente di pressione nella direzione di propagazione e la velocità di espansione della piuma aumentano. Infine, l'ultimo parametro descritto è la temperatura del substrato che influenza le modalità di crescita del film. Il riscaldamento può favorire un tipo di crescita cristallino fornendo alle specie depositate l'energia necessaria per riorganizzarsi in aggregati energeticamente più stabili. Inoltre ricordiamo che la temperatura del substrato varia durante il processo di deposizione a causa dell'impatto delle specie ablate; decresce all'aumentare dello spessore del film perché esso si comporta come una

resistenza termica. Ovviamente è quindi possibile pilotarla dall'esterno al fine di influenzare le dinamiche di aggregazione delle particelle sul substrato e le modalità con cui esse vi aderiscono.

Nel seguito descriveremo brevemente il set-up sperimentale utilizzato per le deposizioni corredandolo con una discussione sull'effettivo spessore del film.

5.2.1 Set-up di deposizione

Il laboratorio di Materiali Micro e Nanostrutturati è dotato di due sistemi di PLD indipendenti: la PLD I e la PLD II. Per questo lavoro di tesi si è utilizzata solamente la seconda e l'apparato sperimentale è visibile in fig. 5.3.

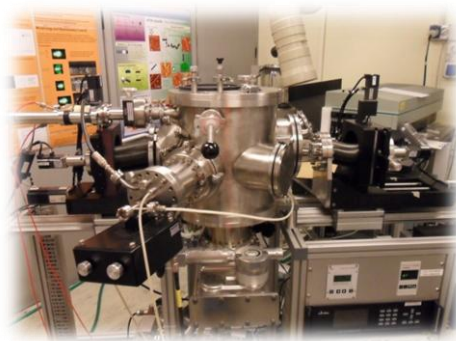


Figura 5.3 PLD utilizzata per la deposizione.

Esso è costituito da una sorgente laser a stato solido, che sfrutta come mezzo attivo un cristallo Nd: YAG (granato di ittrio e alluminio drogato con neodimio). Il laser Nd: YAG Continuum Powerline II 8010 è pompato otticamente mediante una lampada ed emette a una lunghezza d'onda pari a 1064 nm. Grazie a due cristalli non lineari in cascata la frequenza viene dapprima raddoppiata ($\lambda=532$ nm, verde) e poi quadruplicata ($\lambda=266$ nm, UV) per ottenere una radiazione ultravioletta. Il laser funziona in modalità impulsata tramite Q-switch, cioè un commutatore ottico inserito nella cavità risonante che rimane chiuso finché il cristallo non ha raggiunto la massima inversione di popolazione, momento in cui aprendosi permette al laser di scaricare un

singolo impulso di potenza elevata. La durata degli impulsi così prodotti è compresa tra 5 e 7 ns con un'energia massima pari a 180 mJ e una frequenza di ripetizione selezionabile fino a 10 Hz. Prima di entrare attraverso una finestra nella camera di deposizione, il fascio laser viene focalizzato, tramite una lente piano-convessa, sul target (in questo caso tungsteno). Questo si trova all'interno della distanza focale, per cui allontanando o avvicinando la lente alla camera, il fascio viene maggiormente focalizzato aumentando la fluenza del laser o viceversa. La camera di deposizione è una camera da vuoto realizzata in acciaio di forma cilindrica e dotata di numerose flange progettate per consentire l'inserimento di strumenti aggiuntivi. Al suo interno il target è posizionato su un sistema di movimentazione la cui velocità angolare non costante, accoppiata all'oscillazione verticale, fa sì che il laser tracci un profilo a spirale e abli il disco in modo uniforme, evitando la formazione di crateri sulla superficie del bersaglio.

5.2.2 Considerazioni sullo spessore del film

Come detto in precedenza i parametri importanti nell'analisi dello spessore del film sono la fluenza, l'angolo di incidenza della piuma sul substrato e la distanza tra target e substrato. Quest'ultimo è uno dei parametri fondamentali nelle deposizioni di film. Lo spessore varia tra centro e lati della deposizione similmente alla sovrapposizione di due distribuzioni gaussiane perpendicolari fra loro. Il massimo dello spessore lo si ha al centro della deposizione e decresce all'aumentare della distanza d tra target e substrato, mentre aumenta la superficie su cui si distribuisce il materiale ablatato. La variazione dello spessore massimo ha una dipendenza di tipo d^{-n} , con n che descrive la natura dell'espansione e vale 1 per una piuma molto direzionata e 3 per un'espansione sferica. In presenza di gas la situazione è più complessa; si hanno infatti due regimi di deposizione differenti a seconda che d sia maggiore o minore della lunghezza della piuma L , ovvero la massima lunghezza di espansione del fronte d'onda.

- a. $d < L$: per distanze fino alla lunghezza L le dimensioni e la densità degli aggregati che compongono la struttura del film non variano significativamente perché le specie ablate mantengono gran parte dell'energia cinetica incontrando poca resistenza da parte del gas; questo permette al film di crescere abbastanza compatto ed uniforme sul substrato.
- b. $d > L$: i film ottenuti ponendo il substrato al di fuori della piuma sono costituiti da aggregati più grandi perché il gas favorisce l'aggregazione degli atomi nella piuma (cluster), questo è dovuto al fatto che le specie ablate arrivano sulla superficie del substrato dopo aver perduto gran parte dell'energia cinetica dell'espansione nelle collisioni con il gas ambiente. Da qui risulta, quindi, un film poco uniforme e con proprietà variabili al suo interno.

Se aumentiamo quindi la pressione del gas o la distanza tra target e substrato abbiamo che le specie arrivano sul substrato con meno energia e pertanto avremo densità più basse del film [32]. Nel caso di deposizione in atmosfera, quindi, gli atomi rallentati non possiedono un'energia sufficiente per poter diffondere sul substrato e creare una struttura compatta e omogenea; il film risultante diviene pertanto nanocristallino e mostra tipicamente una struttura amorfa. In più il gas tende a confinare la piuma (fig. 5.4) e di conseguenza avremo che la distribuzione dello spessore ha una varianza minore rispetto alla deposizione in vuoto, quindi un gradiente di spessore maggiore tra centro e lati della distribuzione. Ricordando inoltre che la piuma non è perfettamente perpendicolare al bersaglio (fig. 5.5) otteniamo una distribuzione di forma ovale vista dal substrato, la quale implica un diverso spessore del film lungo le direzioni longitudinale e trasversale. Tenendo conto di queste considerazioni, nel prossimo capitolo, presenteremo l'analisi Brillouin dei campioni forniti.

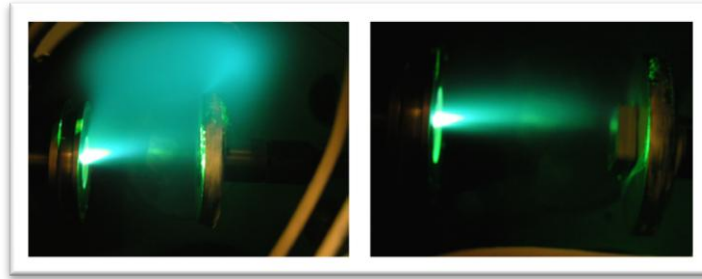


Figura 5.4 Foto della piuma di ablazione in vuoto (a sinistra) e in atmosfera di He a 30 Pa (a destra).

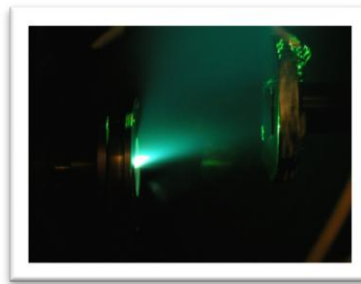


Figura 5.5 Foto della piuma di deposizione in vuoto. Evidente la deviazione della piuma rispetto alla direzione normale al target.

5.3 Campioni analizzati e caratteristiche

Nella tabella 5.2 presentiamo i campioni analizzati e i principali parametri con cui è avvenuta la deposizione. Questi campioni ci sono stati forniti per l'analisi Brillouin dai ricercatori del Laboratorio Materiali Micro e Nanostrutturati del Dipartimento di Energia del Politecnico di Milano.

Nome campione	Substrato	Gas	Distanza focale (mm)	Energia (mJ)	Pressione (Pa)	Fluenza (J/cm ²)	Lunghezza d'onda (nm)
WFW05	Si	He	20	300	15	2,5	532
WFW07	Si	He	20	150	32	1,25	266
WFW08	Si	He	20	150	60	1,25	266
WFW09	Si	He	20	150	90	1,25	266
WFW10	Si	He	20	150	5	1,25	266
WFW12	Si	He	20	200	5	4	248
WFW14	Si	Vuoto	20	730	0	6,083	532
WFW15	Si	Vuoto	70	730	0	9,481	532
WFW38	Si	Vuoto	80	700	0	10,13	532
WFW43	Si	He	20	690	75	5,75	532

Tabella 5.2 Campioni analizzati e principali parametri di deposizione. Notiamo che la lunghezza d'onda di deposizione del WFW12 è più bassa perché questo campione è stato deposto con un laser diverso rispetto a quello presentato nel capitolo.

Osservazione e analisi dei dati sperimentali

6.1 Introduzione

In questo lavoro di tesi sono stati analizzati film di tungsteno depositati su un substrato di silicio tramite la tecnica PLD (Pulsed Laser Deposition). Gli obiettivi del lavoro sono:

- a. Caratterizzazione meccanica dei film depositi in vuoto e in presenza di una pressione di gas, in particolare mediante la misura delle costanti elastiche;
- b. Individuare la relazione esistente tra parametri di deposizione e proprietà dei film ottenuti;
- c. Correlare le proprietà del film con la struttura del film analizzato mediante il SEM (Scanning Electron Microscope).

Il conseguimento di questi obiettivi mostra l'utilità della spettroscopia Brillouin ai fini della caratterizzazione di film depositi mediante la tecnica della PLD. L'analisi si è dimostrata particolarmente sensibile a differenze di microstruttura, anche di zone diverse dello stesso campione.

In questo capitolo, quindi, andremo ad analizzare gli spettri risultanti dalle misure Brillouin sui singoli campioni, correlandoli con le immagini della loro micrografia e, ove possibile, anche con la derivazione delle costanti elastiche. Le analisi presentate verranno infine inquadrare in uno schema interpretativo, che risulti coerente.

Ricordiamo preliminarmente il funzionamento del microscopio elettronico a scansione (SEM), qui utilizzato in modo sistematico per

investigare la microstruttura dei film (fig. 6.1). Il suo funzionamento è relativamente semplice: un fascio di elettroni viene accelerato e focalizzato sul film; l'effetto principale causato dal fascio è l'emissione di elettroni secondari che, raccolti mediante opportuni sensori, formano un'immagine. La produzione del fascio avviene per emissione di campo a partire da un filamento di tungsteno ricoperto di zirconia; il fascio viene focalizzato mediante alcune lenti elettrostatiche a potenziale controllato e accelerato fino ad energie di 30 keV per l'utilizzo della microscopia e del modulo di microscopia in trasmissione (STEM). Le immagini SEM presentate nel seguito sono state acquisite anch'esse dai ricercatori del Laboratorio Materiali Micro e Nanostrutturati del Dipartimento di Energia del Politecnico di Milano.



Figura 6.1 Microscopio elettronico a scansione (SEM) prodotto dalla Zeiss.

Oltre al SEM ricordiamo anche il principio dell'analisi XRD (X-Ray Diffraction). L'XRD è una tecnica di indagine dei materiali che permette di identificare le proprietà strutturali, le orientazioni preferenziali, i difetti e le fasi presenti di un materiale. L'analisi si basa sulla lettura degli effetti subiti da un fascio di raggi X dopo l'interazione con il campione. È ben noto che il fascio elettromagnetico viene diffratto dai piani cristallini; la condizione che determina interferenza costruttiva è verificata se la differenza tra la distanza percorsa dalle onde diffratte dai successivi piani cristallini è pari ad un multiplo intero della lunghezza d'onda del

fascio ed è esplicitata dalla legge di Bragg (fig. 6.2) già utilizzata nei capitoli precedenti [10, 35].

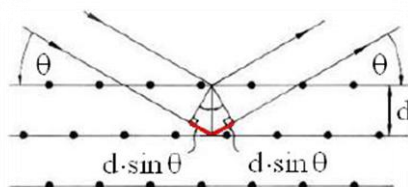


Figura 6.2 Schema di funzionamento dell'apparato XRD [27].

6.2 Generalità sugli spettri Brillouin

Vengono ora passate in rassegna le diverse caratterizzazioni effettuate. Le caratteristiche dei campioni misurati sono state presentate in tabella 5.2. Con riferimento alla fig. 6.3 vengono preliminarmente illustrate le caratteristiche comuni a tutti gli spettri Brillouin presentati. Dalla stessa figura possiamo osservare come è fatto lo spettro: la parte sinistra e la parte destra sono rispettivamente la zona degli eventi di Stokes e anti-Stokes separate al centro dal picco molto intenso dovuto alla luce diffusa elasticamente. I punti singoli sullo spettro sono i numeri di eventi conteggiati all'interno di ognuno dei 512 canali in cui è suddivisa la banda di frequenze. La curva continua esprime invece l'operazione di filtraggio del segnale dal rumore di fondo che viene effettuata con una media mobile e una successiva media geometrica tra le due parti Stokes e anti-Stokes dello spettro; la media geometrica sfrutta, al fine di ridurre il rumore, la simmetria tra le due parti dello spettro. Il risultato è visualizzato solo per gli shift di frequenze positivi. In ultimo, vediamo all'esterno delle due zone, in cui abbiamo i picchi di nostro interesse dovuti allo scattering anelastico della luce, due ulteriori segnali intensi, detti ghost, che sono picchi strumentali, dovuti ai massimi secondari della funzione di Airy e alla diffusione elastica, e definiscono i limiti del campo di misura.

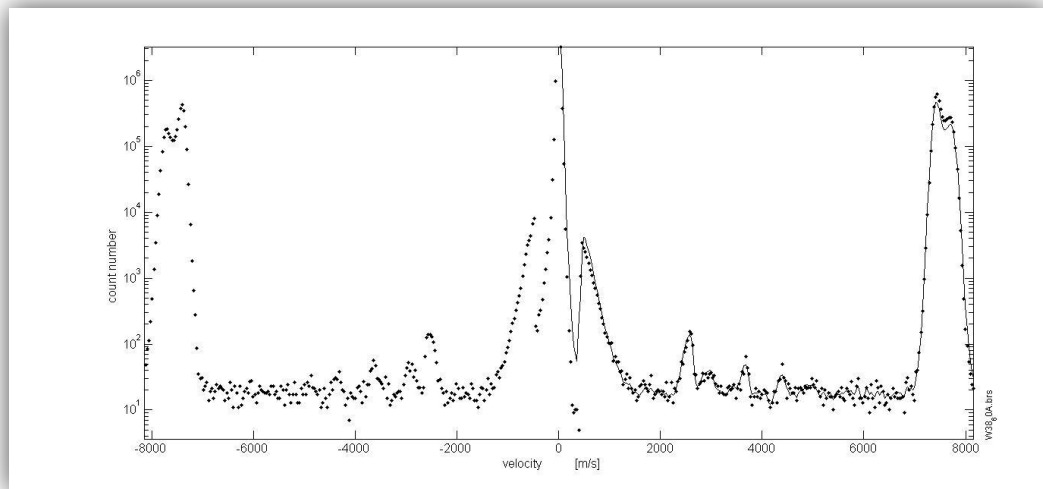


Figura 6.3 Spettro Brillouin di una misura generica.

Gli spettri Brillouin sono stati acquisiti illuminando il campione con una potenza del laser di 200 mW, e in configurazione di backscattering, orientando il campione in modo tale che il piano sagittale, il piano ortogonale alla superficie del film e che contiene il fascio laser incidente, sia un piano [100] del substrato di silicio. Questa orientazione è facilmente identificata, perché i wafer di silicio aventi la faccia [001] subiscono facilmente il clivaggio lungo i piani [110]; è quindi sufficiente orientare i campioni a 45° rispetto ai piani di clivaggio, come mostrato in fig. 6.4. I campioni sono montati su una lastrina, su cui si è indicato il nome del campione ed una scala graduata in modo da rilevare il punto esatto in cui viene effettuata la misura (fig. 6.5). La lastrina è poi fissata sul sistema di movimentazione per l'analisi Brillouin. Le misure sono state effettuate a differenti angoli di incidenza del laser sul campione, tipicamente da 30° a 70° , per periodi di tempo abbastanza lunghi (almeno 4 ore), in modo da avere un minimo di 20000 scansioni dello spettro per ottenere un buon rapporto segnale-rumore, vista la debolezza stessa del segnale. Nella fig. 6.5 inoltre abbiamo un esempio di "scheda tecnica" del campione dove vengono segnate le misure effettuate, la configurazione utilizzata, la potenza del laser, il pinhole di ingresso e uscita e la distanza tra gli specchi del Fabry-Perot.

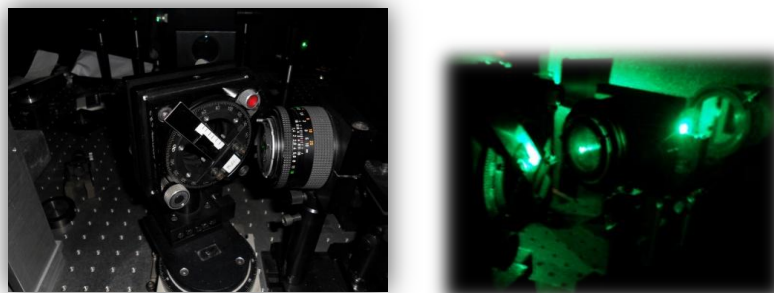


Figura 6.4 Posizione di misura del campione. La superficie del wafer di silicio su cui è depositato il film è un piano [001], e il campione è orientato in modo che il piano sagittale sia il piano [100].

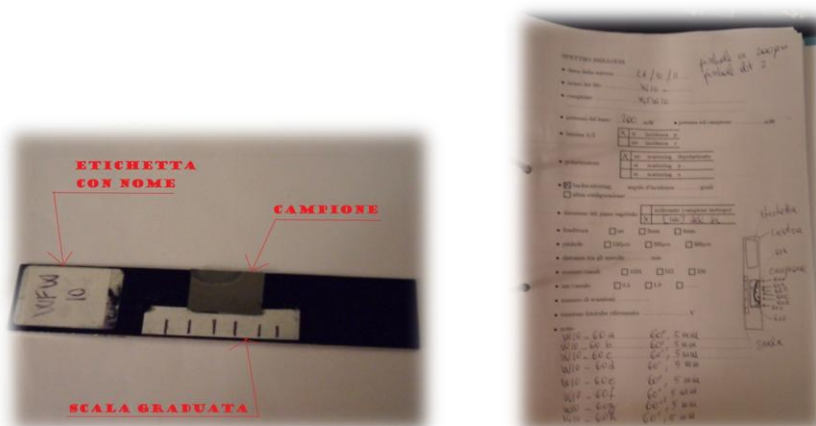


Figura 6.5 Presentazione del campione posto su una lastra, corredato da una scala graduata e un'etichetta con il nome (a sinistra); a destra è possibile vedere la tipica scheda su cui vengono annotate le misure fatte e le loro caratteristiche.

6.2 Analisi degli spettri dei campioni depositi in vuoto

Si sono analizzati tre campioni depositi in vuoto; dei primi due si sono fatte misure esplorative per andare ad inquadrare il problema, cioè ottenere una relazione di dispersione del materiale depositato, in modo da individuare la velocità del primo modo superficiale, l'onda di Rayleigh, e identificare i parametri di misura più adatti. Successivamente per il terzo campione è stata svolta un'analisi sistematica e quantitativa,

ottenendo, dalla velocità dei modi acustici di superficie e dai vettori d'onda selezionati, la densità e le costanti elastiche del film.

6.2.1 WFW14 e WFW15

I due campioni WFW14 e WFW15 sono stati depositi in vuoto, con spessore del film superiore al micrometro. Le cross-section SEM (rispettivamente fig. 6.6 e 6.7) mostrano una struttura colonnare. Sono stati acquisiti spettri ad angoli di incidenza di 40° e 60° , e con free spectral range (FSR) di 50 e 25 GHz (fig. 6.8 e 6.9). Un solo picco spettrale è presente in modo chiaro. La sua frequenza che scala con il seno dell'angolo di incidenza permette di attribuirlo all'onda di Rayleigh. La presenza del solo picco dovuto all'onda di Rayleigh è coerente con le aspettative teoriche. Il film è metallico e può dare solo scattering di superficie. Dalle relazioni 2.49 e 2.50 vediamo che l'onda si smorza allontanandoci dalla superficie con un andamento esponenziale; quindi per uno spessore superiore al micron, che è maggiore della profondità di penetrazione, l'onda è confinata all'interno del film, per cui è come se il film stesso fosse un mezzo semi-infinito, cioè l'onda non risente della presenza del substrato.

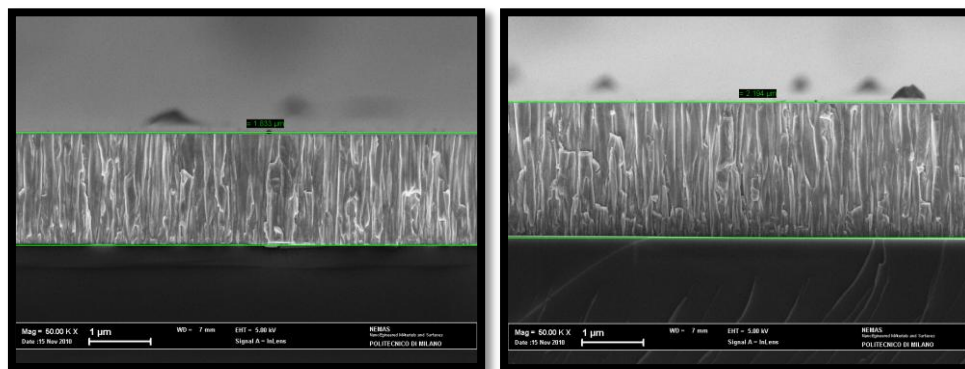


Figura 6.6 Immagini SEM del WFW14 con misura dello spessore del film misurato.

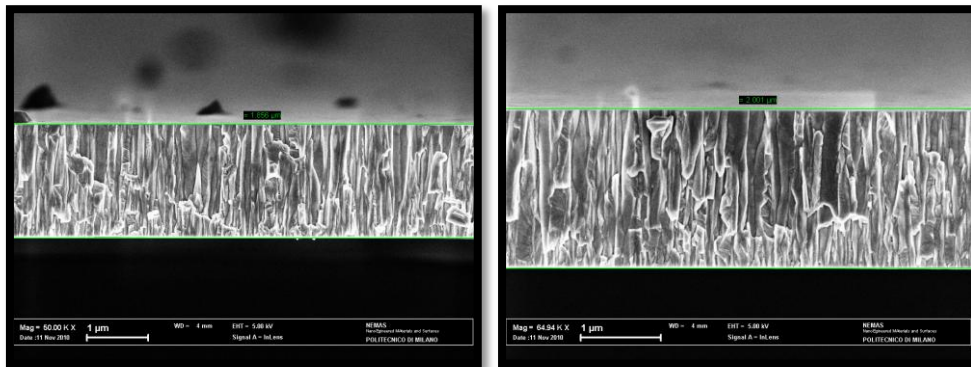


Figura 6.7 Immagini SEM del WFW15 in cui si nota la struttura colonnare del film e la misura dello spessore.

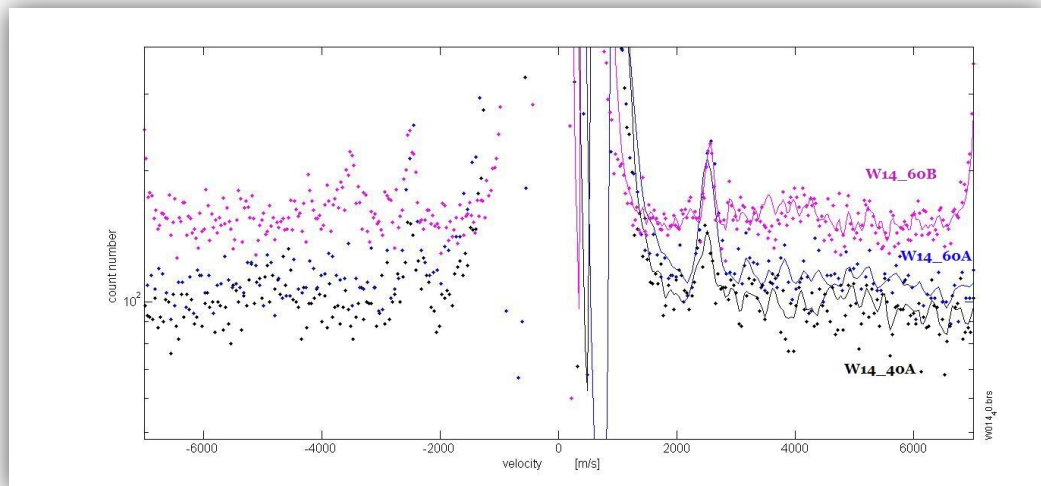


Figura 6.8 Spettri Brillouin del campione depositato in vuoto WFW14.

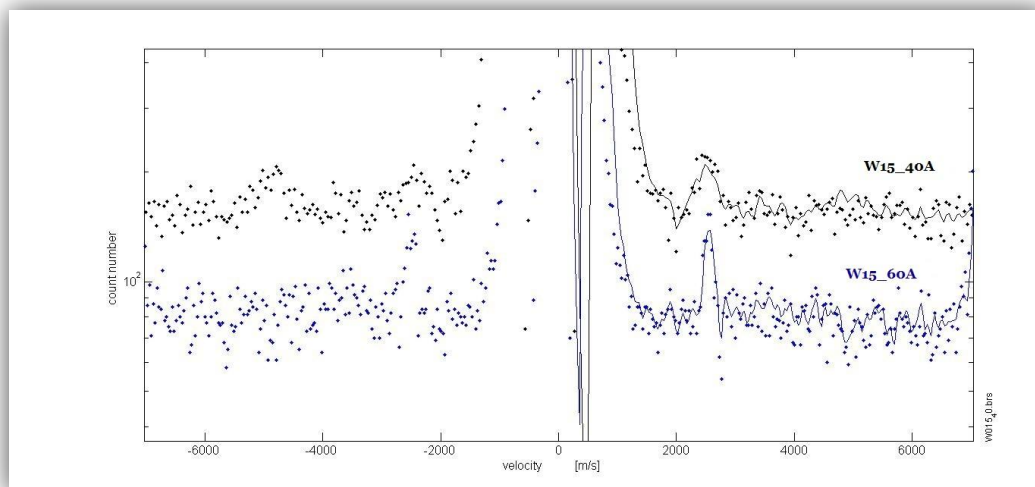


Figura 6.9 Spettri Brillouin del campione WFW15.

Dalla fig. 6.8 e 6.9 notiamo che il picco di Rayleigh assume una velocità attorno ai 2500 m/s. Questo valore è vicino a quello riportato in letteratura in cui la velocità del primo modo superficiale è 2646 m/s [7].

Considerando ora la fig. 6.10 possiamo osservare che la zona di misura è abbastanza circoscritta, questo perché lo spessore del campione risulta abbastanza elevato, come già accennato in precedenza, quindi per un'analisi più approfondita della struttura del film depositato in vuoto si analizzano film di spessore inferiore, in modo da ottenere possibilmente anche i successivi modi di superficie o di Sezawa.



Figura 6.10 Schema della zona di misura (a sinistra) e vista del campione (a destra).

6.2.2 WFW38

Dalle considerazioni fatte nel precedente paragrafo si è quindi passato ad un film con uno spessore di circa 400 nm. Per determinare il corretto spessore del film si sono eseguite varie cross-section sulle due strisce del campione WFW38 prese ai due lati della deposizione (fig. 6.11) e si è misurato lo spessore in diversi punti della stessa sezione attraverso il SEM. Il risultato conferma quanto detto nel corso del capitolo precedente: lo spessore del campione varia con una distribuzione gaussiana ma, in questo caso dove il film è depositato in vuoto, il gradiente di spessore tra centro e code della distribuzione è lieve; questo perché la piuma non interagisce con un'atmosfera ma è libera di espandersi. Queste considerazioni possono essere visualizzate in fig. 6.12 dove abbiamo diverse immagini SEM con la misura di spessore fatta in punti diversi del campione.



Figura 6.11 Il campione WFW38 è stato spezzato in 5 strisce parallele. Le due analizzate si trovavano ai fianchi delle tre rimaste (a destra) e sono state ulteriormente spezzate (a sinistra) al fine di misurare gli spessori nelle posizioni esatte delle misure spettroscopiche.

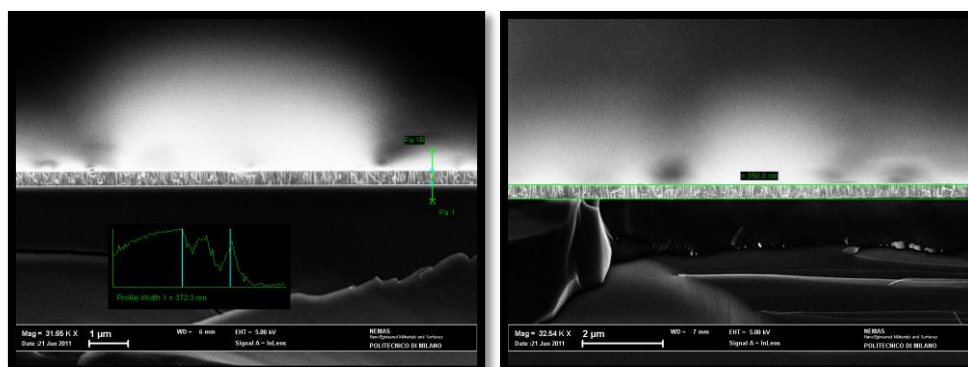


Figura 6.12 Immagini SEM del WFW38 con alcune misure dello spessore del film.

Analizzando poi gli spettri, ottenuti nel primo caso con diversi angoli di incidenza nella zona indicata dalla freccia appena sopra la cross-section A-A in fig. 6.13, vediamo la presenza di vari modi superficiali (fig. 6.14), di cui il più lento è il Rayleigh (circa 2500 m/s) e i successivi sono i modi guidati di Sezawa. In questo punto di misura è stato possibile acquisire uno spettro con un rapporto segnale rumore notevolmente alto; questo permette una misura precisa delle frequenze, soprattutto per quanto riguarda i picchi successivi al Rayleigh. In altri punti di misura, il rapporto segnale-rumore purtroppo diminuisce e quindi non si osservano più picchi così ben definiti; rimangono comunque spettri riconoscibili, come nel caso delle due misure W38_60C e W38_60D, le cui posizioni di misura sono indicate in fig. 6.13, ove gli spettri ottenuti sono presentati in fig. 6.15. Abbiamo, quindi, che le frequenze dei picchi sono misurabili con minore precisione e quindi cresce l'incertezza sulla misura delle velocità.

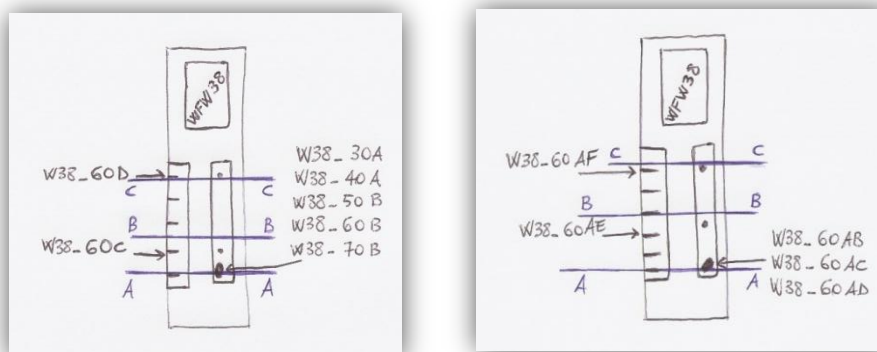


Figura 6.13 Schema della zona di misura per i due campioni con indicate in blu le cross-section A-A, B-B, C-C, viste al SEM. Le frecce indicano in quale punto sono fatte le misure, la cui lettera non è riferita alla sezione contrassegnata con lettera identica. A sinistra notiamo il primo campione analizzato (WFW38R), mentre a destra abbiamo il campione WFW38L.

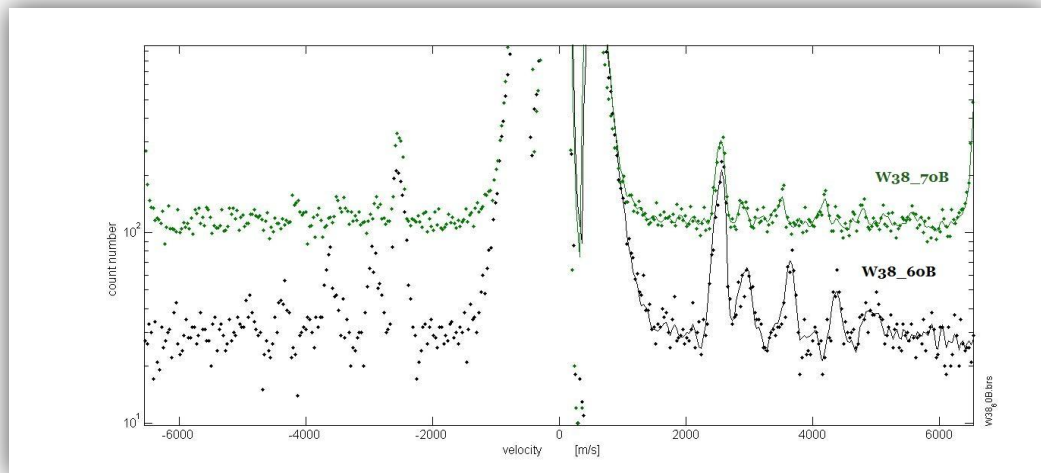


Figura 6.14 Spettri Brillouin del campione WFW38R.

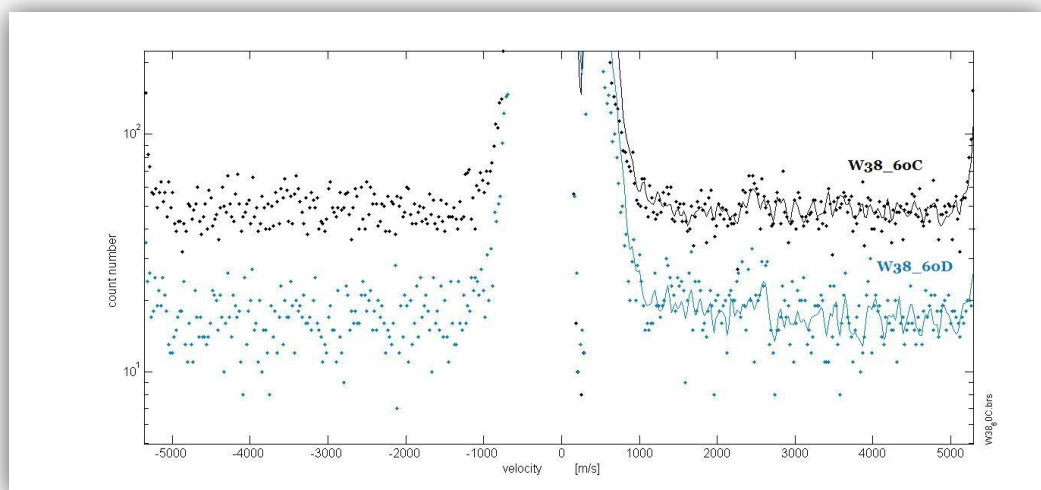


Figura 6.15 Spettri Brillouin delle misure W38_60C e W38_60D. Si nota come il rapporto segnale-rumore sia diminuito rispetto agli spettri di fig. 6.13.

Per questo campione si è analizzata anche la striscia in posizione speculare rispetto al centro della piuma, cioè il WFW38L (fig. 6.11), per verificare la riproducibilità dello spettro ottenuto (fig. 6.14). In questo secondo caso il rapporto segnale-rumore è più modesto rispetto al caso precedente, però si può notare dallo spettro in fig. 6.16 che abbiamo la

presenza, oltre che del picco di Rayleigh, anche dei modi guidati di Sezawa; cosa che conferma quanto osservato per il WFW38R (fig. 6.11).

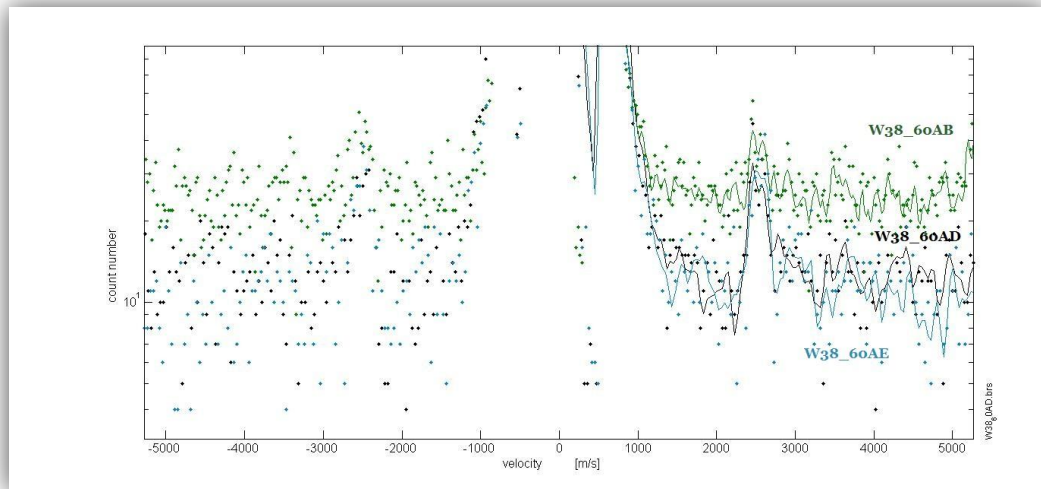


Figura 6.16 Spettri Brillouin del WFW38L.

Vista la presenza di tanti modi guidati si è andati anche a caratterizzare il film calcolandone le costanti elastiche e la densità [33, 34]. Si è partiti, in prima approssimazione, considerando il tungsteno nominale, cioè prendendo densità e costanti elastiche del tungsteno nominale bulk, presentate in tabella 6.1. Si può notare che, benché la struttura cristallina cubica sia potenzialmente anisotropa dal punto di vista elastico, le proprietà del tungsteno soddisfano esattamente la condizione di isotropia.

Tungsteno	W
Densità	19250 kg/m ³
C ₁₁	523 GPa
C ₁₂	203 GPa
C ₄₄	160 GPa
A _E	0,00

Tabella 6.1 Densità e costanti elastiche nominali del W bulk [4].

Con i dati così ottenuti e lo spessore del film, che dalle precedenti misure risulta pari a 374 nm, si è calcolata la relazione di dispersione. Il confronto tra queste relazioni di dispersione ed i dati sperimentali è visibile in fig. 6.17.

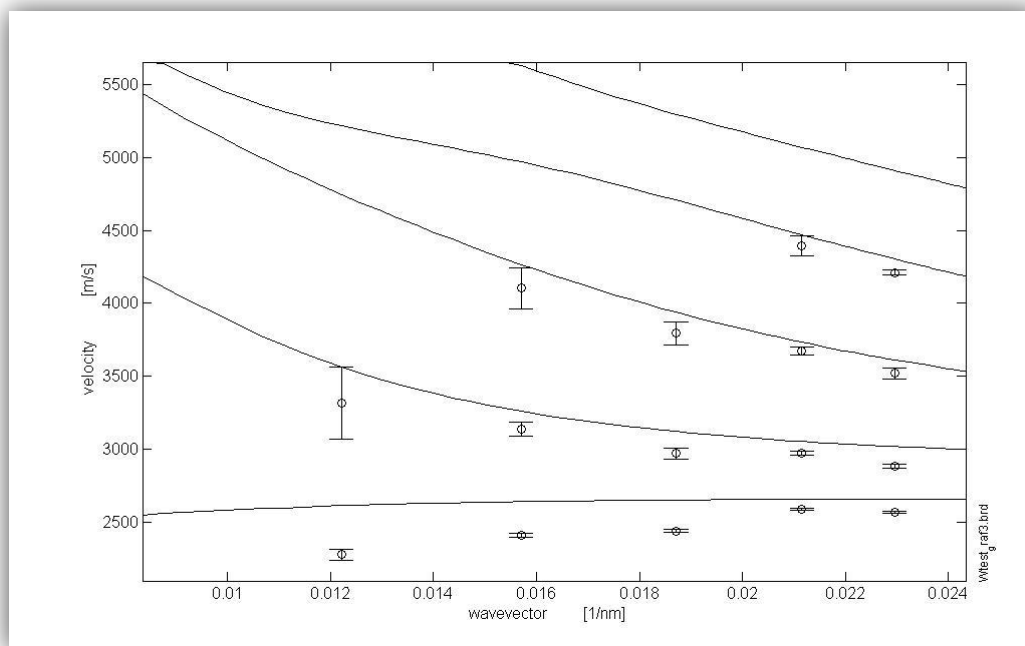


Figura 6.17 Fit tra i dati sperimentali e la relazione di dispersione operata con i dati del tungsteno nominale di tabella 6.1.

È possibile misurare le proprietà del film considerando le costanti elastiche e la densità del film come parametri di fit. Definito un reticolo di valori discreti per questi parametri, per ogni nodo del reticolo vengono calcolate le relazioni di dispersione e, con un normale criterio dei minimi quadrati, vengono identificate le relazioni di dispersione più prossime ai dati misurati. In una prima fase si è considerato un film isotropo, quindi completamente caratterizzato da solo due costanti elastiche indipendenti, C_{11} e C_{44} . A questo punto si sono costruite delle mappe di livello che rappresentano la differenza quadratica tra le velocità sperimentali e quelle teoriche, calcolate facendo variare i tre parametri, ρ , C_{11} e C_{44} , nell'intorno dei valori nominali (tabella 6.1), risolvendo il determinante di Christoffel. Queste mappe consentono di

individuare regioni nello spazio dei parametri a cui corrispondano diversi livelli dell'errore quadratico medio. Il risultato della minimizzazione dell'errore è costituito dai valori dei tre parametri che individuano il minimo nella regione di spazio selezionata (fig. 6.18).

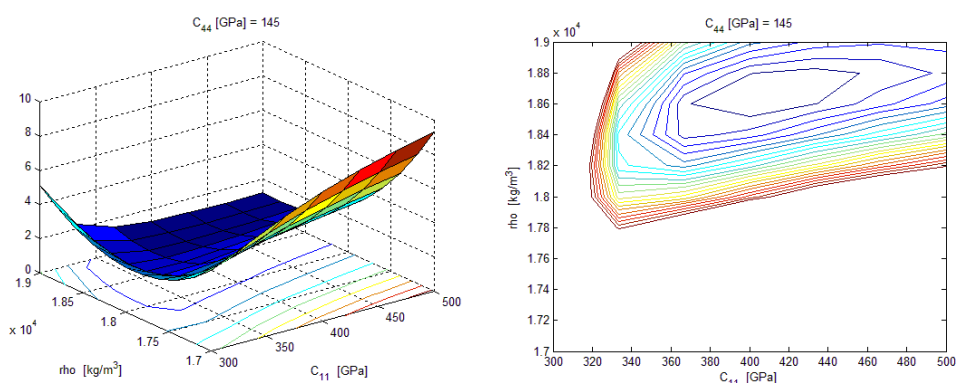


Figura 6.18 Regione di spazio in cui si individua il minimo dell'errore quadratico medio.

Ovviamente terremo conto anche delle condizioni fisiche di stabilità, cioè la stabilità termodinamica; infatti è dimostrato [8] che non possono esistere materiali per cui:

$$C_{11} < \frac{4}{3} C_{44} \quad (6.1)$$

Individuate quindi le nuove costanti elastiche e la nuova densità si ottiene una nuova curva di dispersione che migliora nettamente il fit con i dati sperimentali, come mostrato in fig. 6.19. I valori di costanti elastiche e densità ottenuti sono mostrati in tabella 6.2. I dati di questa tabella e delle analoghe tabelle successive, vengono presentati senza una stima delle incertezze perché l'assegnazione di livelli d'incertezza aventi una significatività statistica ben definita sarebbe alquanto complessa. Infatti, il processo di misura utilizza uno stimatore ai minimi quadrati applicato al calcolo di diversi rami della relazione di dispersione confrontati con velocità misurate con incertezze diverse; quindi una precisa analisi statistica richiederebbe anche un'analisi di sensitività ai

diversi parametri. Sono immediatamente possibili solo alcune considerazioni qualitative. Dalla fig. 6.18 si può ad esempio notare che l'incertezza relativa del valore della costante elastica C_{11} è senz'altro maggiore di quella della densità; l'incertezza relativa della costante elastica C_{44} risulta pure alquanto ridotta, confrontabile con quella della densità.

Tungsteno bulk con condizione di isotropia (struttura cubica)	W
Densità	18600 kg/m ³
C_{11}	400 GPa
C_{12}	110 GPa
C_{44}	145 GPa
A_E	0,00

Tabella 6.2 Densità e costanti elastiche ottenute dal calcolo della mappa di livello tenendo come geometria la cubica in condizione di isotropia.

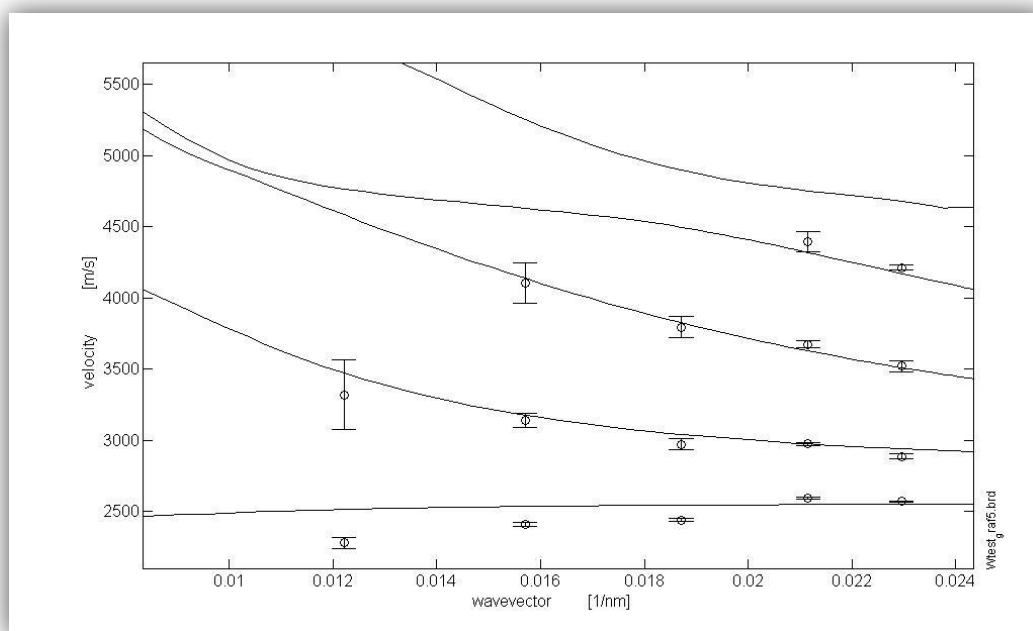


Figura 6.19 Fit tra i dati sperimentali e la curva di dispersione calcolata con i dati di tabella 6.2.

Un ulteriore passo in avanti, può essere fatto, andando a considerare la reale struttura del film. Dalle immagini SEM di fig. 6.20 e dalle immagini dei precedenti campioni, FWF14 e WFW15, possiamo osservare la presenza di strutture colonnari nella costituzione del film. Dato che queste “colonne” hanno dimensione massime, nel senso della larghezza, attorno ai 100 nm, l’onda incidente, la cui lunghezza d’onda del laser è circa 5 volte superiore, percepisce il film come un continuo e non va ad interagire con il singolo cristallo di tungsteno. Per questo motivo non si può ritenere il film isotropo ma bisognerà modificare il calcolo delle velocità teoriche tenendo conto che si ha un’anisotropia marcata nella direzione di accrescimento del film, mentre nel piano la struttura rimane statisticamente isotropa; come confermato anche dall’analisi XRD del film (fig. 6.21).

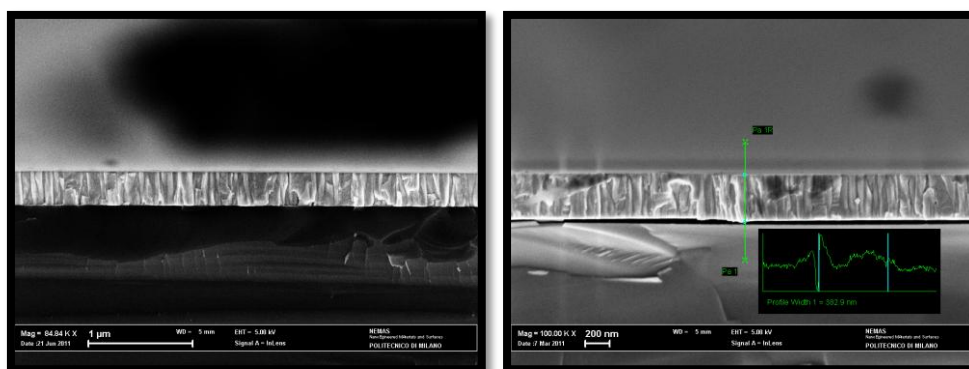


Figura 6.20 Immagini SEM del campione WFW38 in cui si notano le strutture colonnari presenti nel film.

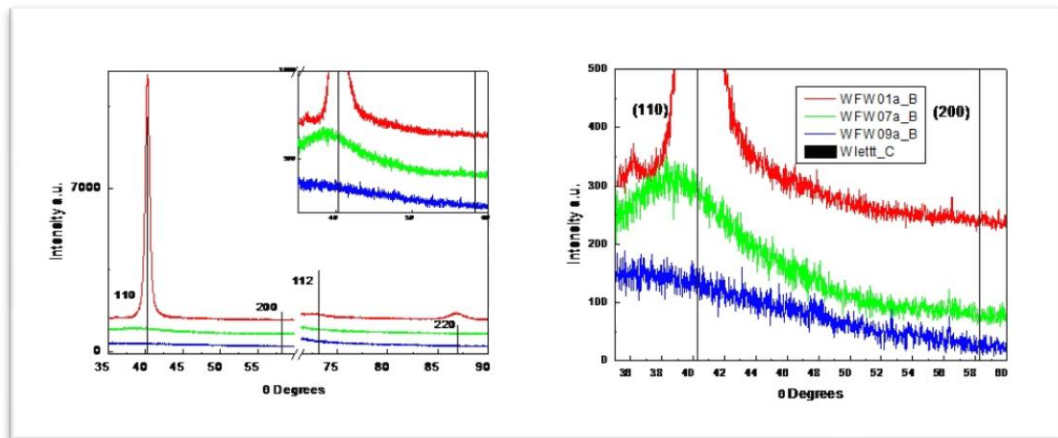


Figura 6.21 Analisi XRD del film di tungsteno, dove vediamo l'andamento dello spettro per campioni diversi. In rosso un campione depositato in vuoto e in verde e blu due campioni depositi in pressione.

Dalla fig. 6.21 vediamo che compaiono solo 2 picchi rispetto allo spettro XRD del tungsteno nominale in cui se ne hanno 4, segno evidente di una crescita preferenziale orientata lungo la direzione [110]. Quindi, prendiamo come simmetria di riferimento, non più la cubica o l'isotropa, ma la esagonale che corrisponde ad una direzione di crescita preferenziale e all'isotropia nel piano normale a questa direzione. In questo modo le costanti elastiche indipendenti sono 5, perché si aggiungono C_{13} e C_{33} . La regione dello spazio dei parametri in cui si calcolano le mappe di livello, in questo caso, non è visualizzabile perché il numero di parametri variabili salirebbe a 6. Per evitare questo numero di parametri liberi, che richiederebbe un calcolo esorbitante, si può osservare che una delle costanti elastiche, C_{12} , è pressoché ininfluenza sulla velocità delle onde di superficie. Si è poi deciso di non far variare la densità, mantenendo fisso il valore trovato in precedenza. Viene quindi effettuata la valutazione con 4 parametri liberi: si fanno variare C_{11} e C_{44} nell'intorno del minimo identificato nel caso di film di tungsteno con condizione di isotropia; mentre C_{13} e C_{33} , partendo dai valori di C_{12} e di C_{11} , cioè dalla condizione di isotropia, variano in un intorno di quei valori. Calcolando quindi la nuova curva di dispersione, otteniamo un fit ancora migliore dei dati sperimentali (fig. 6.22), dimostrando così

l'ipotesi di anisotropia fatta all'inizio. La tabella 6.3 mostra i valori delle costanti elastiche e della densità a cui siamo giunti.

Tungsteno bulk anisotropo (struttura esagonale)	W
Densità	18600 kg/m ³
C ₁₁	450 GPa
C ₁₂	110 GPa
C ₄₄	136 GPa
C ₁₃	120 GPa
C ₃₃	380 GPa
A _E	0,22

Tabella 6.3 Densità e costanti elastiche ottenute considerando la struttura vera e propria del film, cioè esagonale (la condizione di isotropia non è più valida).

Si è riusciti in questo modo a fare una caratterizzazione dei film depositati in vuoto, tenendo conto sia del materiale utilizzato nella deposizione che della struttura stessa del film. Il risultato finale (fig. 6.22) è di un buon fit tra la velocità teorica e quella sperimentale, soprattutto per quanto riguarda i modi di Sezawa. Nel caso del Rayleigh notiamo che il fit si dimostra abbastanza buono ma sperimentalmente osserviamo una tendenza, passando da 70° a 30°, opposta agli altri modi e molto marcata; infatti la velocità del primo modo superficiale decresce.

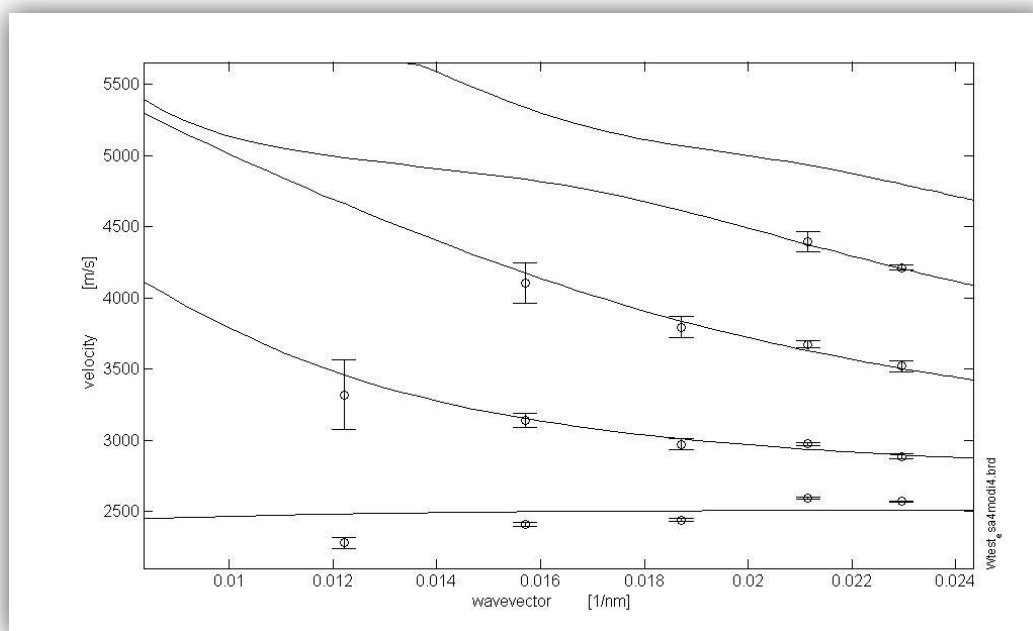


Figura 6.22 Fit tra i dati sperimentali e la curva di dispersione calcolata con i dati della tabella 6.3.

6.3 Analisi degli spettri dei campioni depositi in presenza di gas

Si sono analizzati sette campioni depositati tutti in un'atmosfera di He (vedi tabella 5.2). La struttura di questi campioni è diversa rispetto a quella dei campioni depositi in vuoto, che si presentano lisci e compatti. Per 2 di questi campioni è stato possibile calcolare le costanti elastiche, facendone quindi una caratterizzazione meccanica; per gli altri 5 si esporranno le osservazioni e le considerazioni possibili in base agli spettri misurati.

6.3.1 WFW07

Prendiamo subito in considerazione la struttura di questo campione. Dalle immagini fornite dal SEM (fig. 6.23) notiamo una notevole differenza di struttura rispetto ai campioni in vuoto, infatti notiamo che i

grani sono molto più fini ed il film sembra abbastanza compatto e non presenta nessuna direzione preferenziale di accrescimento, infatti è possibile ritenerlo isotropo; tesi confermata anche dagli spettri XRD, dalla quale risulta uno spettro piatto, denotando una morfologia amorfa del film.

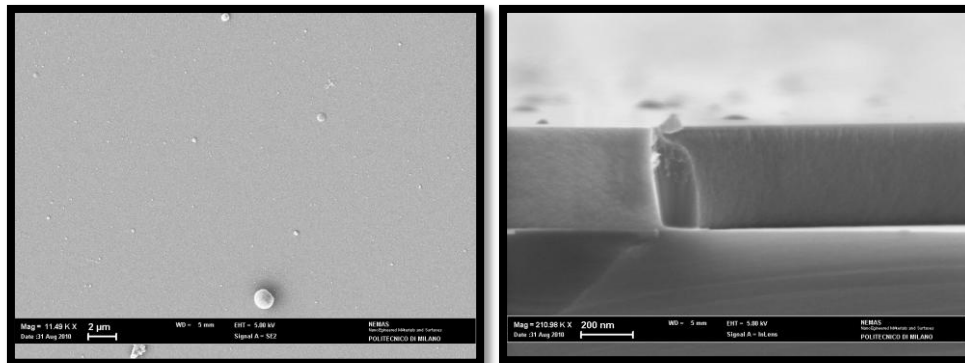


Figura 6.23 Immagini SEM della struttura del campione WFW07.

Per quanto riguarda lo spessore del film, anche in questo caso, si sono operate varie cross-section in punti diversi del film. Ne risulta che al centro abbiamo uno spessore intorno ai 500 nm mentre sulle code della distribuzione di spessore passiamo a circa 260 nm; questo fatto risulta molto importante poi nella determinazione delle costanti elastiche in cui si è scelto uno spessore intermedio (380 nm) perché, come si può vedere dallo schema delle misure effettuate di fig. 6.24, la maggior parte di esse si trova in una zona intermedia. Il fatto che il gradiente di spessore sia molto marcato lo si può spiegare andando ad analizzare la deposizione. La piuma (fig. 6.25), rispetto al caso in vuoto, incontra un'atmosfera che tende a fare resistenza alla sua espansione, quindi le specie arrivano sul substrato con un'energia minore e per questo non riescono a formare una struttura come quella in vuoto; ma piuttosto si ha una struttura amorfa. In più la piuma viene anche confinata nell'espansione; quindi, le specie al centro della piuma trovano meno resistenza nel percorso verso il substrato, pertanto si ha uno spessore maggiore rispetto ai lati, dove le particelle riscontrano una resistenza più accentuata da parte delle particelle del gas. Ne risulta una distribuzione di spessore molto stretta

con una variazione abbastanza accentuata, quindi sul campione si ha una forte variazione punto a punto e per questo si è deciso di prendere uno spessore intermedio per la caratterizzazione meccanica.

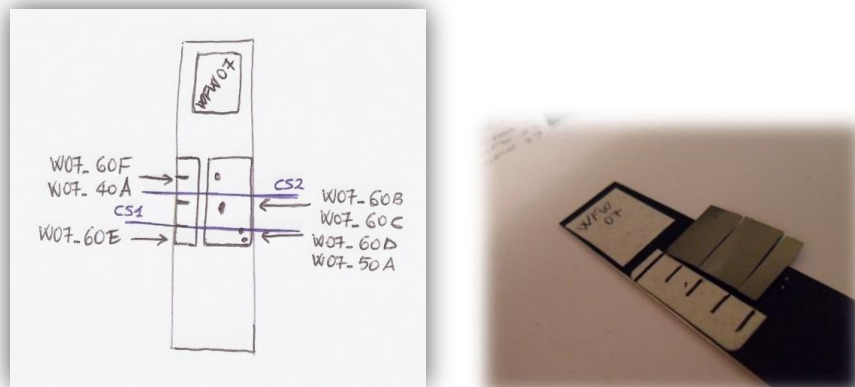


Figura 6.24 Schema delle misure effettuate sul WFW07 con indicate in blu le cross-section CS1 e CS2 viste al SEM per la misura dello spessore (a sinistra). A destra vediamo il campione sulla lastrina di supporto.



Figura 6.25 Impronta della piuma di deposizione del WFW07, in cui al centro si nota dove era posizionato il campione.

Ora analizzando gli spettri delle misure effettuate di fig. 6.26, la prima cosa che notiamo subito è che il film è più lento rispetto ai campioni depositi in vuoto; infatti il modo di Rayleigh si attesta su una velocità di circa 2200 m/s. Un secondo aspetto riscontrato è che il numero dei modi di Sezawa diminuisce sensibilmente anche se se ne nota ancora la presenza, soprattutto ad alti angoli di incidenza (tipicamente 60°). Le incertezze sulle velocità però aumentano dovuto al fatto che il rapporto

segnale-rumore diminuisce ulteriormente rispetto al caso precedente soprattutto per quanto riguarda i modi guidati superiori al Rayleigh.

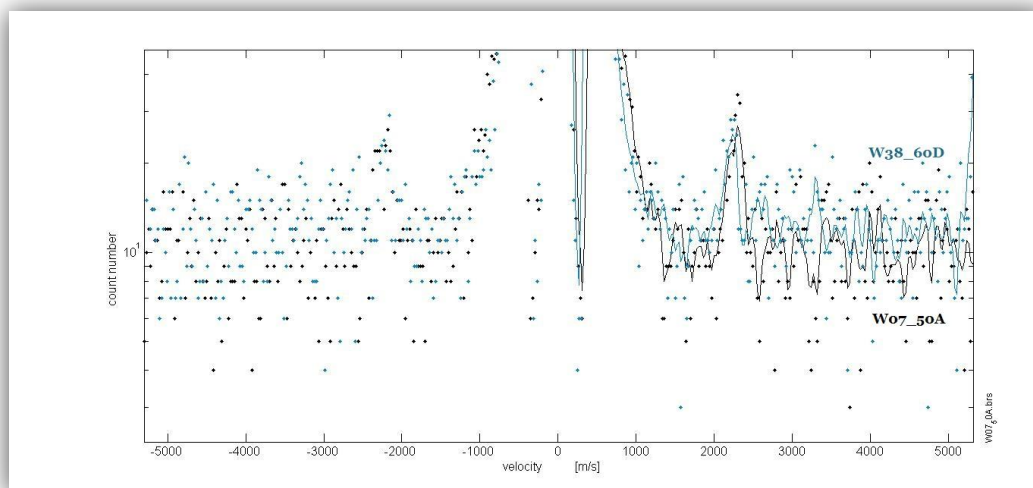


Figura 6.26 Spettri Brillouin del campione WFW07.

Visto le considerazioni già espresse, si è andati a caratterizzare il film, anche in questo caso, calcolandone la densità e le costanti elastiche. Per la costruzione delle mappe di livello si è mantenuta valida la condizione di isotropia, per quanto detto precedentemente. Partendo poi dalle costanti elastiche del tungsteno nominale, le si è fatte variare entro un intervallo preso arbitrariamente in modo da sondare una buona parte della regione di spazio definita dai parametri. Dalla fig. 6.27 possiamo vedere che in questo caso si ha una forte dipendenza dell'errore quadratico medio da C_{44} mentre una dipendenza molto più blanda rispetto a C_{11} . In questo caso quindi il valore di C_{44} è stato determinante per ridurre la zona da analizzare. I valori di densità e costanti elastiche a cui siamo arrivati sono presentati in tabella 6.4.

Tungsteno bulk depositato a 32 Pa con struttura isotropa	W
Densità	18472 kg/m ³
C ₁₁	331 GPa
C ₁₂	113 GPa
C ₄₄	109 GPa
A _E	0,00

Tabella 6.4 Valori di densità e costanti elastiche per il film di tungsteno deposto a 32 Pa.

Dalla tabella osserviamo inoltre che abbiamo un valore di densità leggermente inferiore rispetto al campione in vuoto; mentre scendono decisamente i valori di C_{11} e C_{44} e sale leggermente il valore di C_{12} per mantenere la condizione di isotropia. Questo dimostra il fatto che il film risulta più lento del caso in vuoto perché diminuisce la sua rigidità.

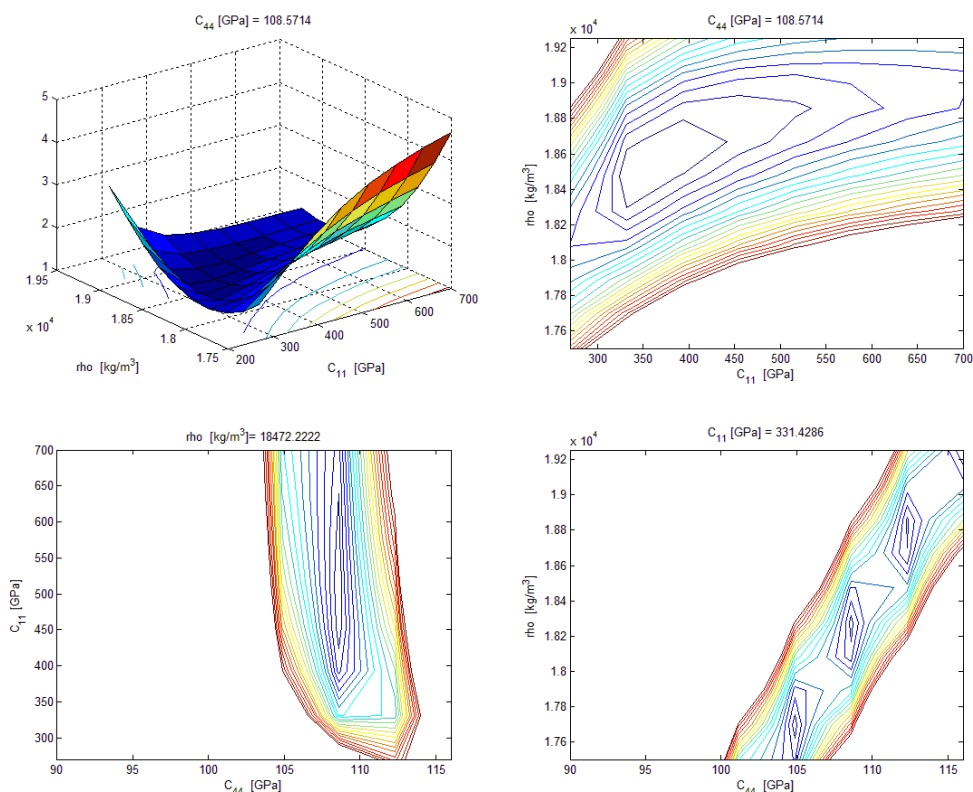


Figura 6.27 Mappe di livello dell'errore quadratico medio dove si nota la forte dipendenza dalla costante C_{44} . La somma dei quadrati delle differenze ha, nella rappresentazione in funzione di ρ e C_{44} , a C_{11} fisso (mappa in basso a destra), la forma di una valle molto stretta, la cui corretta rappresentazione richiederebbe il calcolo con una mesh molto fissa. I tre minimi distinti sono solo un artefatto dovuto alla mesh non sufficientemente fitta.

Le curve di dispersione ottenute con questi valori sono presentate in fig. 6.28, e confrontate con i dati sperimentali. Si nota un fit decisamente buono sui dati sperimentali sia per quanto riguarda il Rayleigh che per i modi di Sezawa, anche se il numero di modi osservabili è inferiore a quello dei campioni deposti in vuoto. Va ricordato che nei calcoli è stato utilizzato un unico valor medio dello spessore, mentre le misure sono effettuate in punti diversi, in cui gli spessori non sono identici. Il film di tungsteno, molto più pesante del silicio, è acusticamente più lento; quindi spessori minori portano a velocità maggiori. Questo effetto è osservabile in fig. 6.28; l'unica misura effettuata con incidenza di 50°

(vettore d'onda prossimo a 0,019 nm, file W07_50A) è stata fatta al bordo del campione (fig. 6.24) dove lo spessore del film risulta minore e, coerentemente, in quel punto il film risulta più veloce.

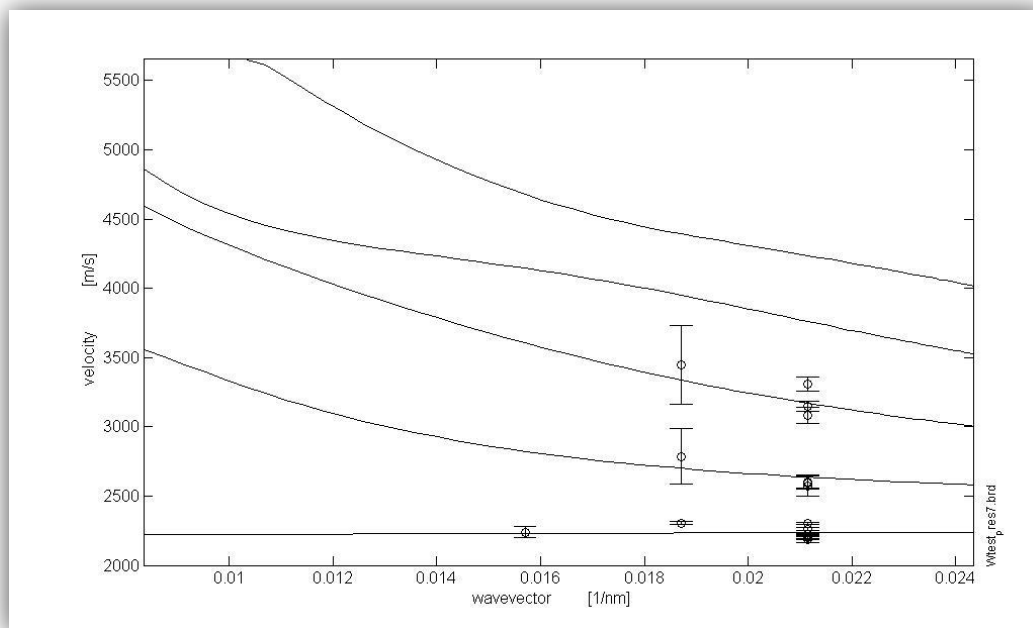


Figura 6.28 Fit tra i dati sperimentali e la curva di dispersione del WFW07 calcolata con i dati della tabella 6.4.

6.3.2 WFW08

Aumentando la pressione da 32 a 60 Pa otteniamo questo nuovo campione che presenta una struttura completamente diversa da quella del precedente; infatti la struttura risulta molto più aperta e poco compatta anche se possiamo sempre ritenerla isotropa. Dalle immagini SEM (fig. 6.29) notiamo proprio questo nuovo cambiamento di struttura che diventerà poi interessante per andare ad analizzare i valori di densità e costanti elastiche.

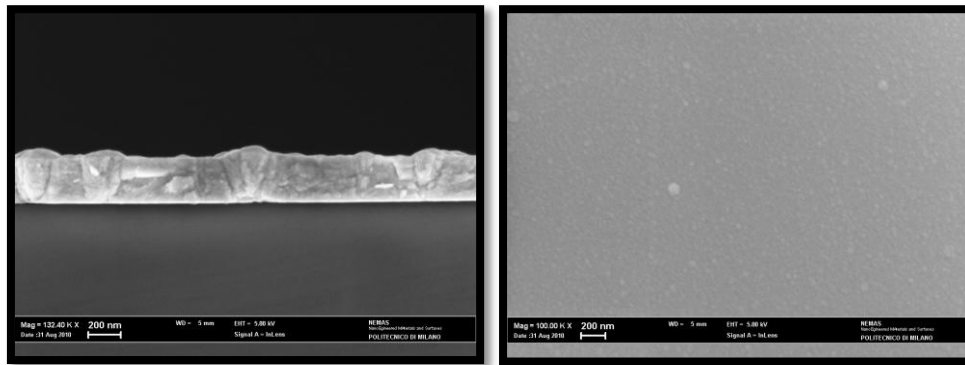


Figura 6.29 Immagini SEM in cui si vede la struttura del WFW08.

Anche per questo campione si sono effettuate varie cross-section in diversi punti perché si è notata una dipendenza molto forte della relazione di dispersione dallo spessore del film. In questo caso non si è riscontrata una grossa variazione dello spessore ma tra le due sezioni si passava da valori di circa 430 nm a valori di circa 470 nm; per cui si è deciso di considerare uno spessore di circa 434 nm perché le misure effettuate si situano soprattutto nella zona della seconda cross-section (CS2) come è possibile vedere in fig. 6.30. Sul campione non riscontriamo una marcata variazione di spessore perché probabilmente il campione proviene dal centro della deposizione; infatti vediamo in fig. 6.31 l'impronta della piuma sull'alluminio posto al di sotto del substrato.

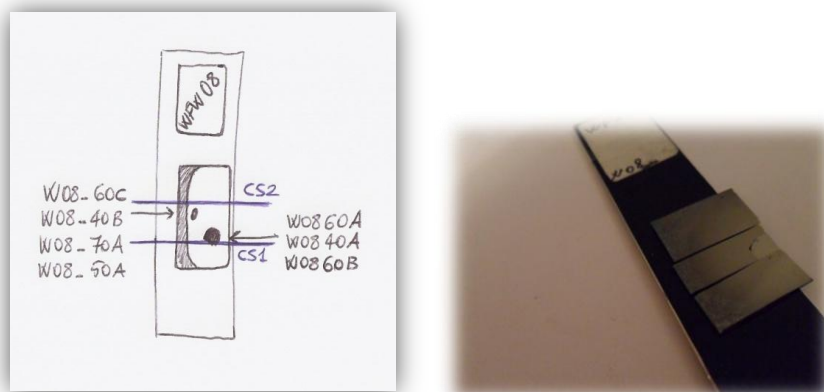


Figura 6.30 Schema della zona di misura, dove in blu sono segnate le cross-section CS1 e CS2 effettuate. A destra abbiamo una vista del campione analizzato.

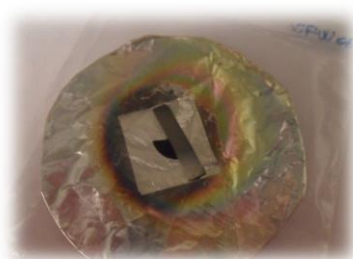


Figura 6.31 Impronta della piuma nella deposizione del WFW08. Il campione analizzato si trovava alla sinistra del residuo di materiale, situato al centro dell'impronta.

Presentando ora gli spettri ottenuti attraverso lo scattering Brillouin (fig. 6.32) osserviamo che abbiamo un ulteriore rallentamento del film; infatti il picco di Rayleigh si attesta su una velocità di circa 2000 m/s. In più notiamo una diminuzione ulteriore dei modi di Sezawa, dove la loro presenza è osservabile al più per le misure a 60°.

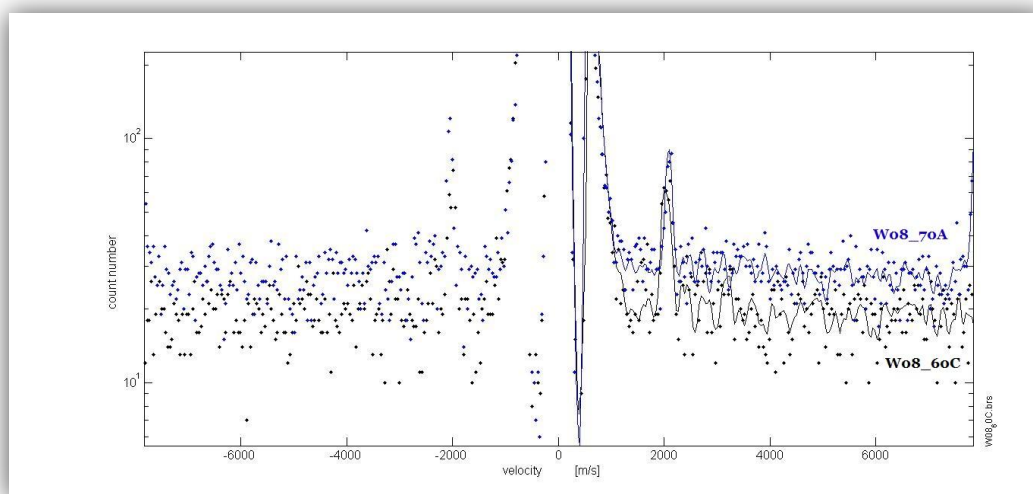


Figura 6.32 Spettri Brillouin del campione WFW08.

Anche per questo campione si è fatta una caratterizzazione meccanica del film attraverso il calcolo della densità e delle costanti elastiche. Come nel paragrafo precedente il procedimento è sempre iterativo ed anche in questo caso si riscontra una forte dipendenza dell'errore quadratico

medio da C_{44} . I valori della densità e delle costanti elastiche sono visibili nella tabella 6.5.

Tungsteno bulk depositato a 60 Pa con struttura isotropa	W
Densità	18000 kg/m ³
C_{11}	457 GPa
C_{12}	277 GPa
C_{44}	90 GPa
A_E	0,00

Tabella 6.5 Densità e valori delle costanti elastiche calcolati per il campione deposto ad una pressione di 60 Pa.

Notiamo subito che la densità è notevolmente diminuita, cosa che dimostra il fatto che il film abbia una struttura più aperta rispetto al WFW07. In più si osserva anche un calo di C_{44} mentre C_{11} tende a spostarsi verso valori più elevati; pertanto per mantenere la condizione di isotropia C_{12} cresce fino a portarsi al valore presente in tabella.

Da qui, calcolando la relazione di dispersione e facendone un grafico con i dati sperimentali (fig. 6.33), vediamo un fit molto buono, in cui sia il modo di Rayleigh che i modi di Sezawa hanno una grande corrispondenza tra velocità sperimentali e velocità calcolate. Inoltre osserviamo anche che i modi si avvicinano molto l'uno all'altro e per questo motivo con un rapporto segnale-rumore basso faremmo fatica a distinguerli perché risulterebbe ampia la larghezza in frequenza dei singoli picchi che quindi andrebbero a sovrapporsi. Si potrebbe migliorare il calcolo dei parametri del film solo se si potessero risolvere più picchi, soprattutto per quanto riguarda i modi guidati superiori al primo.

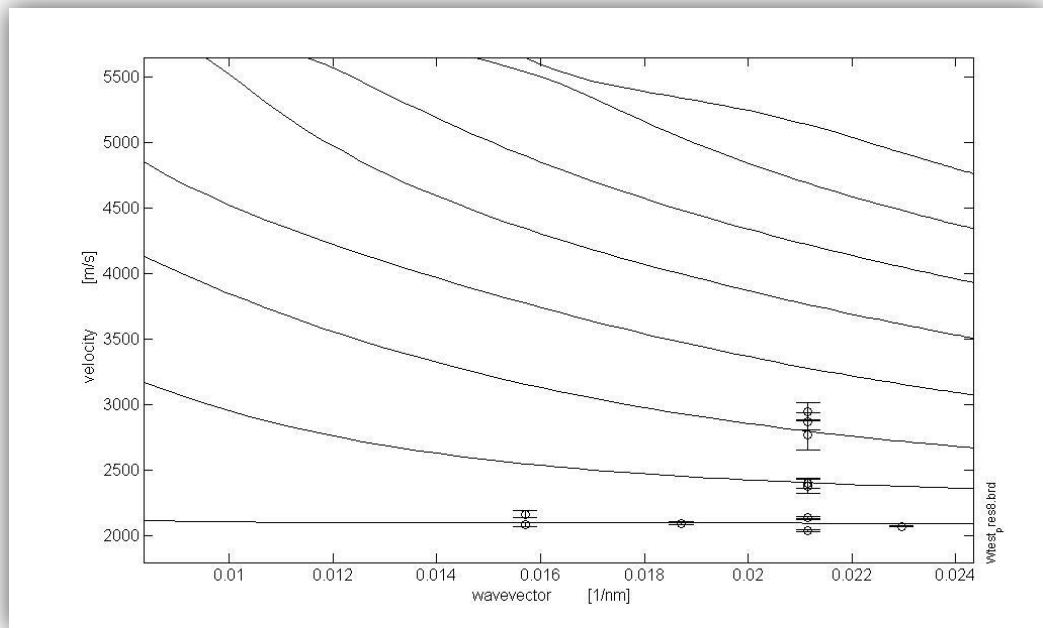


Figura 6.33 Fit tra i dati sperimentali e la curva di dispersione calcolata con i dati della tabella 6.5.

6.3.3 WFW09

Per quanto riguarda questo campione possiamo dire che cambia ulteriormente la struttura visto che passiamo da 60 a 90 Pa come pressione di deposizione; pertanto esaminando le immagini SEM (fig. 6.34) vediamo che la struttura si fa ulteriormente più aperta e si notano le presenze di vuoti tra i vari grani cristallini. Questo fatto fa sì che dall'analisi Brillouin non risulti nessun modo di superficie (fig. 6.35) perché sono le stesse disomogeneità del film, numerose e così forti da essere vere discontinuità, che non permettono alle onde acustiche di propagarsi in un film così frammentato. Quindi i fotoni non trovano fononi (onde acustiche il cui campo di deformazione è periodico su lunghezze sufficientemente grandi [11]) con cui poter interagire, e rimane il solo scattering elastico.

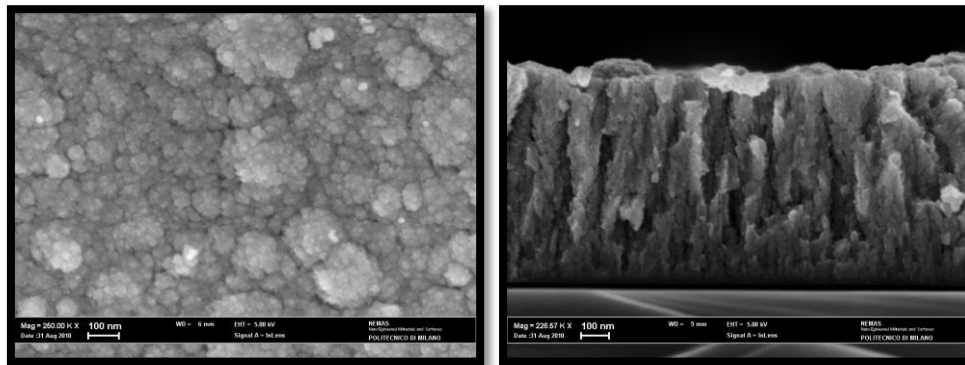


Figura 6.34 Immagini SEM della struttura del campione WFW09.

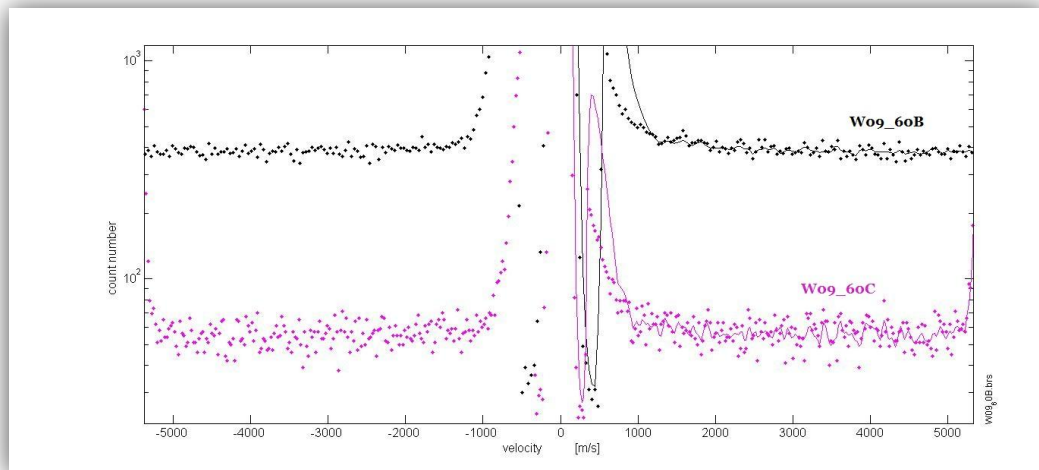


Figura 6.35 Spettri Brillouin del campione WFW09.

Dalla foto del campione (fig. 6.36) osserviamo anche le frange di interferenza ben visibili sulla superficie del film; questo indica che c'è stata un'ossidazione del film che ha prodotto uno stato di ossido trasparente, e che quindi anche se vi fosse stata la presenza di picchi negli spettri Brillouin si sarebbe dovuto tener conto, nell'analisi degli stessi, dell'ulteriore strato di ossido.

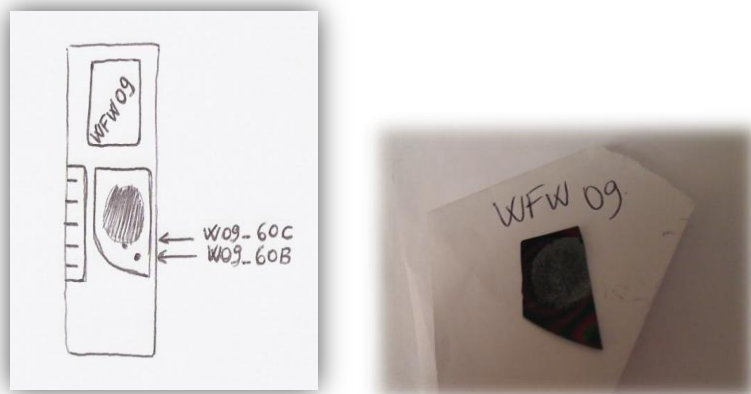


Figura 6.36 Schema della zona di misura del WFW09 con la foto del campione in cui si notano le frange di interferenza.

6.3.4 WFW10

Questo campione è stato depositato ad una pressione intermedia tra 32 Pa e il vuoto (5 Pa), per osservare cosa succede quando si passa ad un campione depositato in pressione ma ad una pressione relativamente vicina a 0 Pa. Dalle immagini SEM (fig. 6.37) si vedono più strutture differenti spostandoci dal centro verso la periferia del film mostrato in fig. 6.38. Al centro della deposizione le specie tendono ad arrivare con più energia sul substrato e quindi la struttura è molto simile a quella in vuoto con la creazione di strutture colonnari; il problema si ha perché si creano sforzi compressivi nel film, che il materiale non sempre riesce a rilassare e quindi, in diversi casi come in questo, il film perde completamente adesione e delamina, staccandosi dal substrato. Questa fase, nel campione WFW10 la si può osservare all'interno e sulla corona opaca presente sulla superficie del film (fig. 6.38). Esternamente, dove la piuma riscontra una resistenza maggiore nell'espandersi, notiamo che la struttura in alcune zone è più simile a quella del WFW07, dove i grani sono molto fini e si riscontra una certa compattezza; mentre in altre zone del film, principalmente nella fascia delle misure W10_60F e W10_60E, la struttura è molto più simile a quella riscontrata nell'analisi del WFW08, dove la struttura si presenta meno compatta e con una presenza di vuoti più marcata.

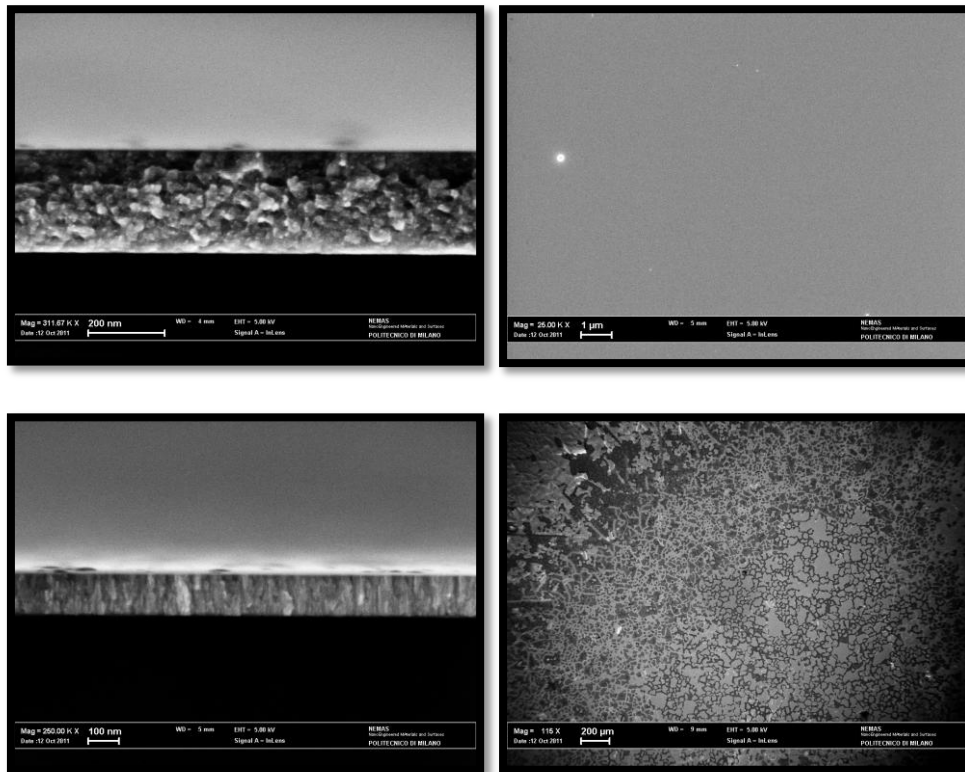


Figura 6.37 Immagini SEM del campione WFW10. In alto abbiamo la struttura che si presenta all'esterno della zona delaminata mentre in basso la struttura interna e sulla zona di delaminazione.

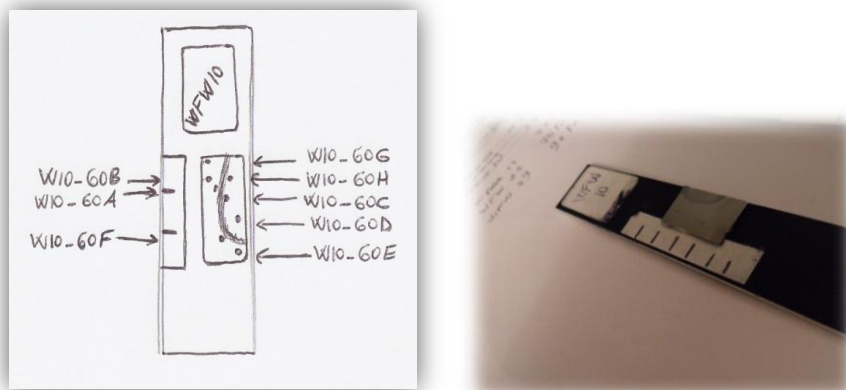


Figura 6.38 Schema della zona di misura sul campione WFW10 con a fianco la foto dello stesso in cui si nota la zona delaminata.

Guardando poi gli spettri ottenuti con l'analisi Brillouin (fig. 6.39), ci accorgiamo che all'interno della corona di delaminazione il film ha un comportamento interessante; infatti in alcuni punti misurati, W10_60C e W10_60D, visibili in fig. 6.38, si riscontra la presenza di un picco a frequenze e velocità più elevate rispetto all'onda di Rayleigh del tungsteno. Visto quindi l'insorgenza del problema della delaminazione del film, in questi punti abbiamo che il tungsteno residuo ha uno spessore così piccolo da far sì che l'onda superficiale abbia un comportamento governato prevalentemente dalle caratteristiche del substrato di silicio. Ne risulta un picco a velocità più elevate (4700 m/s), vicine alla velocità dell'onda superficiale del substrato di silicio nudo [7]. All'esterno, invece, rileviamo differenti velocità del primo modo, partendo dalle due misure W10_60E e W10_60F, dove la velocità del modo di Rayleigh è circa 2000 m/s, corrispondente ad una struttura aperta come quella del film WFW08; passando per il punto W10_60B, dove abbiamo una velocità pari a 2188 m/s, corrispondente ad una struttura più fine e compatta simile al WFW07; e arrivando alla misura W10_60G, dove la velocità del Rayleigh si attesta sui 2300 m/s, corrispondente ad una struttura ancora più compatta rispetto a quella del WFW07. Concludendo possiamo dire che quanto detto ora rispecchia ciò che vediamo dalle immagini SEM sulla microstruttura del campione.

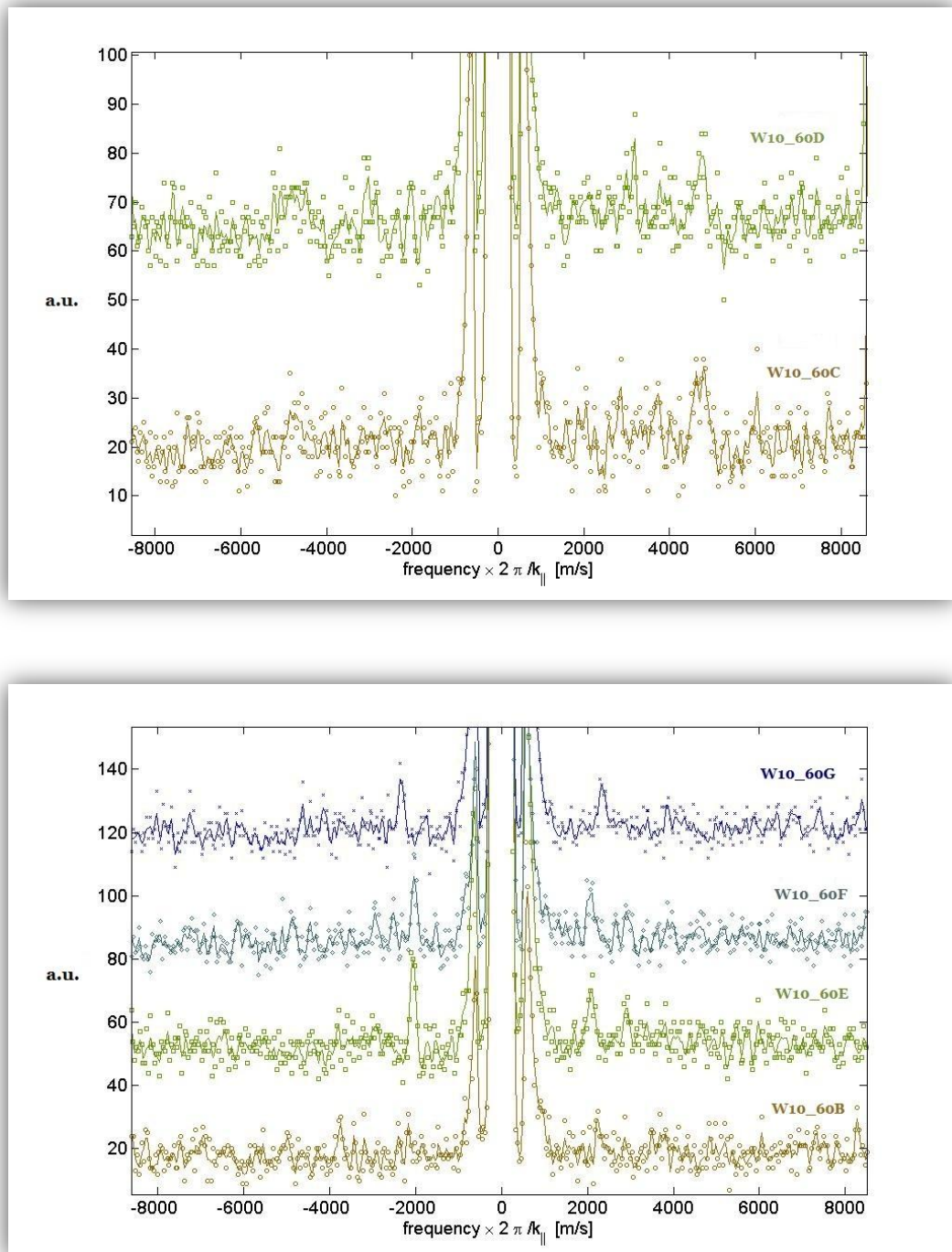


Figura 6.39 Spettri Brillouin del WFW10. In alto gli spettri delle misure W10_60C e W10_60D; mentre in basso le misure all'esterno della zona delaminata.

Del WFW05 non se ne è parlato perché è del tutto simile al WFW10 sia per quanto riguarda la costituzione che per quanto riguarda l'analisi Brillouin (fig. 6.40).

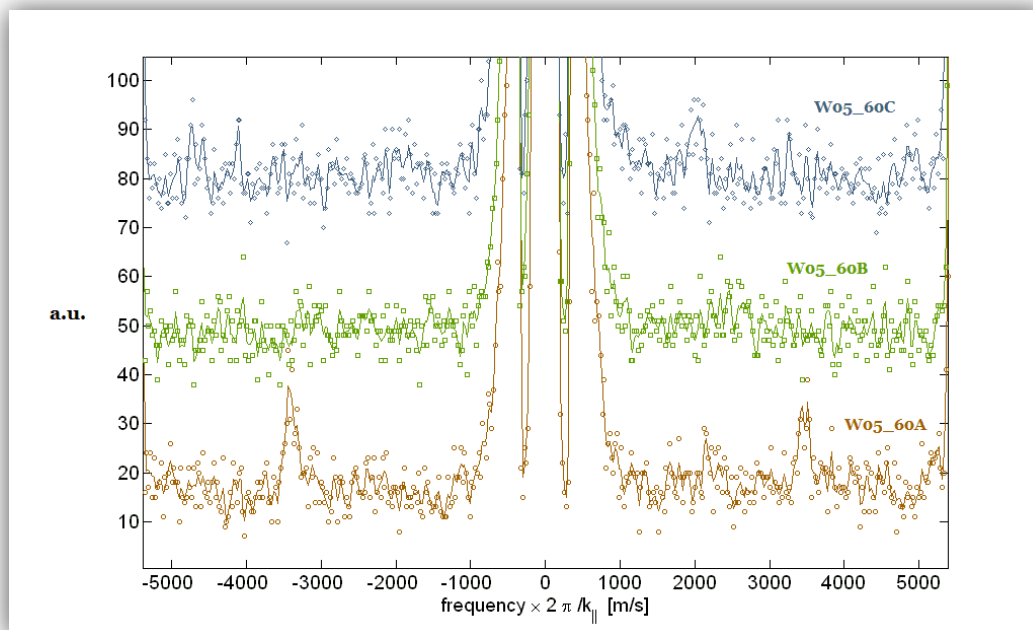


Figura 6.40 Spettri Brillouin del campione WFW05.

6.3.5 WFW43

Questo campione è particolare per il fatto che cambiano altri parametri di deposizione oltre alla pressione in camera di deposizione. È stata utilizzata una fluensa del laser 5 volte superiore rispetto a quella adottata per la deposizione degli altri campioni in atmosfera. In questo modo si fornisce più energia alla piuma e quindi, pur in presenza del maggior effetto frenante dato dal gas a 75 Pa la struttura si presenta molto simile a quella del WFW07, in cui la pressione dell'He era di 32 Pa; infatti le immagini del SEM (fig. 6.41) mostrano la stessa struttura amorfa a grani molto fini e abbastanza compatta che si aveva nel campione appena citato. Questa osservazione è coerente con lo spettro Brillouin del WFW43 (fig. 6.42), dove la velocità del modo di Rayleigh si aggira intorno ai 2200 m/s. Per quanto riguarda i modi di Sezawa, nello

spettro non se ne osservano, probabilmente perché il film è abbastanza spesso da comportarsi come un mezzo semi-infinito. Di interessante c'è da segnalare il fatto che dallo spettro della misura W43_60C si noti una velocità del Rayleigh più bassa rispetto agli altri punti del campione (fig.6.42); infatti in questo punto, visibile in fig. 6.43, la velocità del modo è circa 2000 m/s. Dalla stessa fig. 6.43, notiamo che il punto misurato si trova su una zona di bordo del campione e per questo fatto si è deciso di andare ad indagare ulteriormente la struttura in quel punto. Dall'immagine SEM della zona di bordo (fig. 6.44) vediamo come la struttura si modifichi diventando molto simile a quella riscontrata per il WFW08, cioè abbastanza aperta e meno compatta rispetto alla struttura descritta fino ad ora. Questo fatto, quindi, mette in luce ancora una volta come l'analisi attraverso la spettroscopia Brillouin metta in evidenza variazioni nella struttura dei campioni, che si manifestano con un cambiamento della velocità dei modi del film, soprattutto per quanto riguarda il picco di Rayleigh, l'unico che è sempre risultato osservabile.

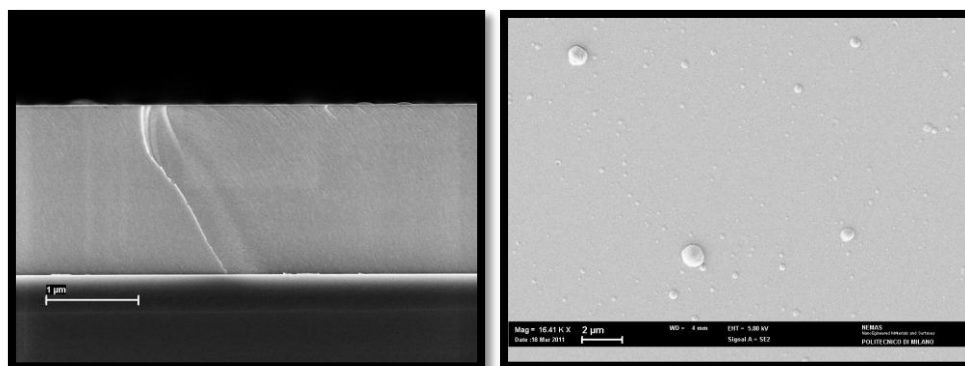


Figura 6.41 Immagini SEM del campione WFW43.

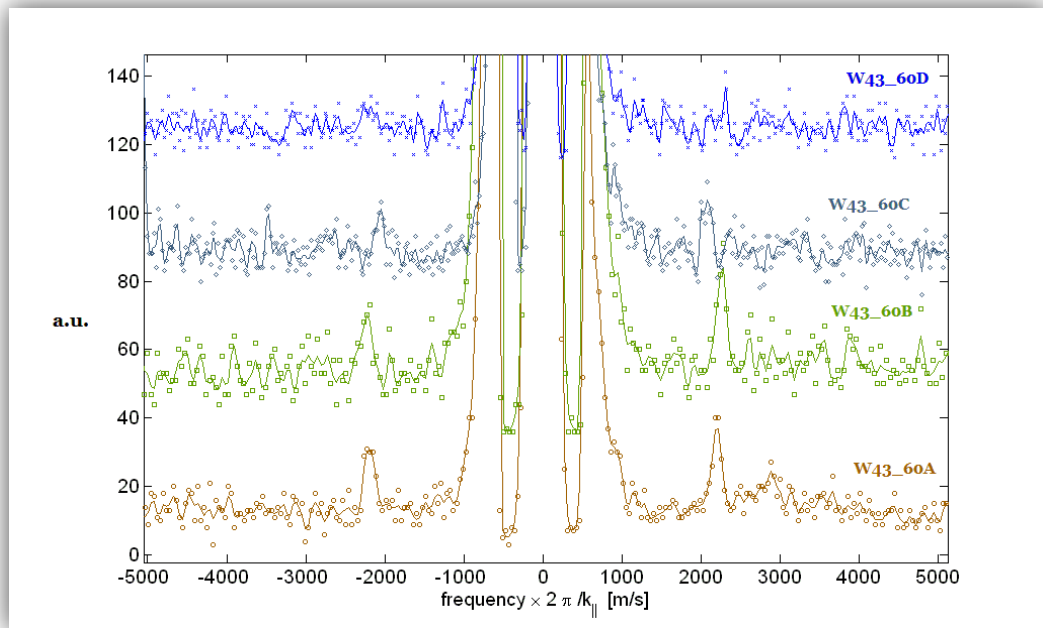


Figura 6.42 Spettri Brillouin del campione WFW43.



Figura 6.43 Schema della zona di misura con a fianco la foto del campione analizzato.

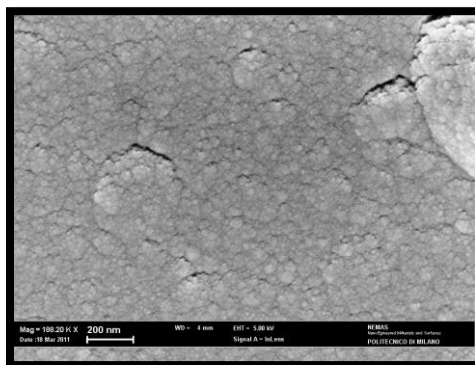


Figura 6.44 Immagine SEM della struttura del WFW43 al bordo.

6.4 Osservazioni finali

Riassumendo le osservazioni relative a tutti i campioni sopra riportati tracciamo un grafico, fig. 6.45, che mostra l'andamento della velocità del modo di Rayleigh in funzione della pressione di deposizione.

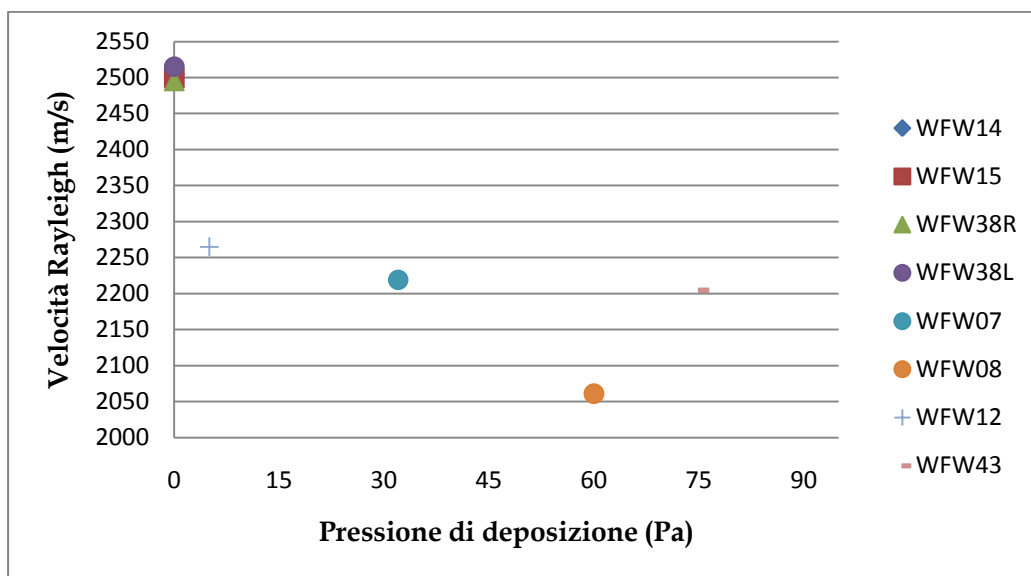


Figura 6.45 Grafico che mostra come varia la velocità del primo modo superficiale in funzione della pressione di deposizione del film.

Dal grafico vediamo che le velocità del Rayleigh per i campioni depositi in vuoto sono molto simili, tutte intorno ai 2500 m/s, perché, anche se cambiano i parametri di deposizione, quali la fluensa del laser e la

distanza focale a cui è posto il target, la struttura rimane sostanzialmente compatta con la nascita di queste sottostrutture colonnari. La fig. 6.45 mostra poi un rallentamento della velocità delle onde che si propagano nel film passando a 32 Pa con il WFW07 e un ulteriore rallentamento spostandoci sui 60 Pa con il WFW08. Il fatto è spiegabile osservando che da una struttura molto compatta si passa ad una struttura prima amorfa ma già meno compatta rispetto alla precedente, finché non si arriva ad una struttura, sempre amorfa, ma costellata di vuoti in cui la densità risulta molto minore di quella dei campioni depositati in vuoto. Passando poi a 75 Pa notiamo una risalita della velocità del Rayleigh perché cambiando simultaneamente altri parametri di deposizione, in particolare aumentando la fluenza, la struttura presente è del tutto simile a quella osservata a 32 Pa ed infatti la velocità del Rayleigh lo dimostra visto che risulta simile (2200 m/s). Merita un discorso a parte il WFW12 che, dal grafico, si nota abbia una velocità del Rayleigh leggermente superiore al WFW07. Questo campione è particolare per il fatto che ha dei parametri di deposizione completamente diversi da tutti gli altri campioni (vedi tabella 5.2). È interessante, però, notare che la struttura di questo campione è molto simile a quella del WFW07 (fig. 6.46) però dall'analisi degli spettri Brillouin (fig. 6.47), notiamo una velocità dei modi di superficie leggermente più elevata, rappresentati dal Rayleigh che si attesta sui 2260 m/s. Pertanto si può dire che anche se le immagini SEM non mettono in luce apprezzabili differenze tra le due strutture, la spettroscopia Brillouin rileva una differenza misurabile.

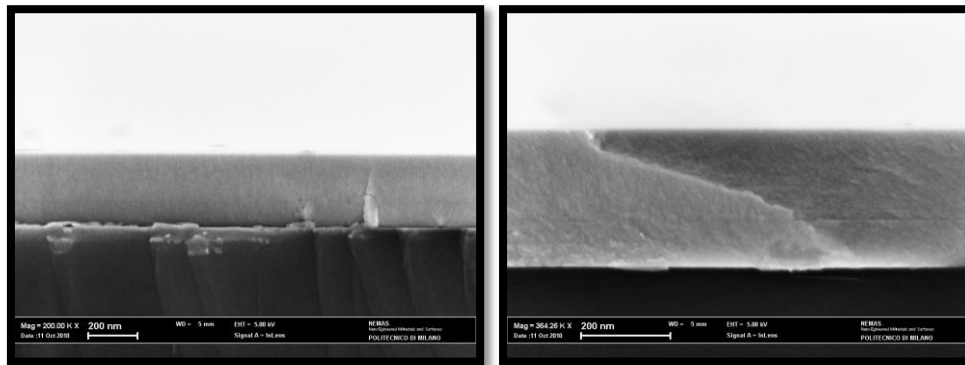


Figura 6.46 Immagini SEM della struttura del campione WFW12.

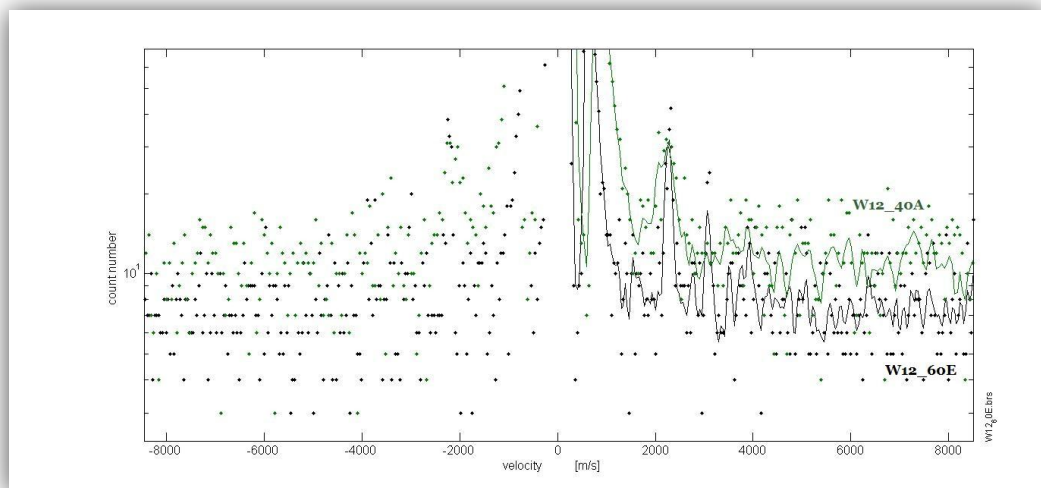


Figura 6.47 Spettri Brillouin del campione WFW12.

Per quanto riguarda il WFW10 ed il WFW05, campioni che presentano zone con strutture e caratteristiche diverse, e che per questo non sono stati inseriti nel grafico, possiamo dire che il Brillouin conferma ciò che osserviamo nelle micrografie SEM; infatti la struttura cambia da punto a punto e così anche la velocità del modo di Rayleigh.

Possiamo infine notare che il confronto proposto in fig. 6.45 non è completamente quantitativo; infatti nei film sufficientemente spessi (cioè al di sopra di un micrometro circa) da far sì che il campo di spostamenti dell'onda di superficie sia quasi completamente smorzato all'interfaccia

con il substrato, la velocità dell'onda di Rayleigh dipende solo dalle proprietà del film. Nei film più sottili, invece, il campo di spostamenti penetra apprezzabilmente nel substrato. La velocità dell'onda di Rayleigh dipende, quindi, anche dalle caratteristiche del substrato e dallo spessore del film. Una valutazione pienamente quantitativa del confronto di fig. 6.45 richiederebbe anche la deconvoluzione dell'effetto dei diversi spessori. Tuttavia il campo di spostamenti dell'onda di Rayleigh ha ampiezza massima proprio alla superficie, quindi è maggiormente sensibile proprio alle caratteristiche del film; pertanto il confronto di fig. 6.45 mantiene comunque una validità almeno semi-quantitativa.

Conclusioni e sviluppi futuri

Obiettivo principale di questo lavoro di tesi è stata la caratterizzazione dei film di tungsteno depositi mediante PLD, in vuoto e in atmosfera di gas. I risultati ottenuti qualificano la spettroscopia Brillouin come tecnica non distruttiva utile nella caratterizzazione anche di questo tipo di film. Si sono svolte due tipi di analisi: la prima si è sviluppata principalmente in modo qualitativo su quei campioni i cui spettri mostrano quasi esclusivamente la presenza del modo di Rayleigh; mentre la seconda perviene alla caratterizzazione meccanica completa, con la misura di tutte le costanti elastiche, di quei campioni nei cui spettri compaiono anche i modi superiori al primo. La spettroscopia Brillouin si è dimostrata un ottimo strumento per un'analisi quantitativa sui campioni che presentano diverse morfologie. Si è riscontrata un'apprezzabile variazione di velocità dei modi guidati, passando da campioni con strutture più compatte, come i film depositi in vuoto, in cui si ha una particolare struttura colonnare, con una direzione preferenziale di crescita che rende il film anisotropo (velocità del Rayleigh circa 2500 m/s), a film depositi con diverse pressioni del gas in camera. A basse pressioni (32 Pa) si ottiene un film amorfo con un grado di compattezza minore di quello in vuoto, in cui la spettroscopia Brillouin riscontra una diminuzione della velocità dei modi, principalmente quello di Rayleigh (2200 m/s); a pressioni più alte (60 Pa) la struttura si fa più porosa e meno compatta conservando il carattere amorfo ma avendo una velocità del Rayleigh ancor più bassa (2000 m/s). Infine, a pressioni ancor più elevate (90 Pa) non si ha più la presenza di modi superficiali per l'esistenza di troppe discontinuità nel film stesso che rendono la struttura frammentata, incapace di propagare onde acustiche al suo

interno. Anche variazioni di spessore nel campione inducono apprezzabili cambiamenti della velocità dei modi; infatti, dalle osservazioni fatte, si nota l'aumento della velocità del Rayleigh per zone dove il film si presenta più sottile. Questo fatto non è sorprendente perché avendo a che fare con un film più lento rispetto al substrato, una diminuzione di spessore provoca un aumento della velocità dei modi acustici di superficie. Questo effetto è ben previsto dal calcolo teorico della curva di dispersione, che mostra che una variazione di 80 nm nello spessore del film porta ad una differenza significativa delle velocità dei modi (campione WFW08); quindi si è dovuto misurare con un buon grado di precisione (di alcuni nm) lo spessore del film nella zona di misura. Riferendoci al secondo tipo di analisi, per i campioni dove dall'analisi Brillouin si sono evidenziati ulteriori modi guidati oltre al modo di Rayleigh, si è ottenuta anche una misura della densità e delle costanti elastiche del film raggiungendo una corrispondenza tra le velocità dei modi di superficie calcolate attraverso il determinante di Christoffel e quelle misurate sperimentalmente. Il tutto si è implementato per 3 campioni diversi: uno in vuoto, uno a 32 Pa e uno a 60 Pa. Nel primo caso si è dovuto tener conto della crescita non isotropa del film facendo l'ipotesi di una struttura a simmetria esagonale; mentre negli altri due casi si è utilizzata l'ipotesi di isotropia, vista la struttura amorfa del film. Si è notata una forte dipendenza della differenza quadratica tra velocità teorica e sperimentale dalla costante elastica C_{44} ; si ha così una misura qualitativa dell'elevata sensibilità a piccole variazioni di C_{44} e della conseguente possibilità di misurare C_{44} con elevata precisione. Per la costante C_{11} , invece, l'intervallo in cui l'errore quadratico medio è prossimo al minimo è molto più ampio; questo vuol dire che la dipendenza dello stesso errore da C_{11} è più blanda e che quindi la sua sensibilità ad una minima variazione della costante elastica è molto bassa. Pertanto C_{11} può essere misurata solo con precisione inferiore. Concludendo possiamo affermare che la spettroscopia Brillouin si pone come una tecnica di indagine sui film molto efficace, e complementare ad altre tecniche come l'XRD o la nanoindentazione. Infatti il Brillouin si è dimostrato sensibile sia ad un evidente cambio

nella struttura del film, sia a una variazione di spessore, sia a differenze di proprietà elastiche che non trovano riscontro in differenze strutturali osservabili al SEM. Per tutti questi motivi, quindi, la spettroscopia Brillouin è uno strumento potente nello studio delle proprietà dei film.

I risultati ottenuti aprono il campo a nuove applicazioni della spettroscopia Brillouin con indagini più approfondite su aspetti interessanti incontrati in questo lavoro di tesi, oppure per l'utilizzo che i film di tungsteno hanno. Una prima analisi possibile sarebbe l'indagine di film depositi con una pressione di gas all'interno della camera tra il vuoto e 32 Pa, intervallo in cui si nota una non perfetta adesione dei film al substrato, almeno con i parametri di deposizione utilizzati per i campioni qui analizzati. Un altro sviluppo molto interessante sarebbe l'analisi Brillouin di leghe. Questo risulta importante perché il tungsteno è spesso utilizzato come lega per migliorarne le caratteristiche meccaniche, in particolare la duttilità e malleabilità. In questo caso sarebbe interessante riuscire a fare una caratterizzazione della lega, confrontando i dati ottenuti con quelli del tungsteno puro in modo da osservare la variazione dei modi di superficie. Comunque questo lavoro conferma che la spettroscopia Brillouin è un potente strumento di indagine che può essere applicato in maniera sistematica, unitamente ad altre tecniche, per raggiungere un grado di conoscenza approfondito, su film di tungsteno o di altri materiali.

Bibliografia

- [1] S. Stein, M. Wysession, *An Introduction to Seismology, Earthquakes and Earth Structure*, John Wiley & Sons, 2009
- [2] A. G. Every, *The elastic properties of solids: static and dynamic principles*, Handbook of elastic properties, 2001.
- [3] T. Kundu, *Mechanics of elastic waves and ultrasonic nondestructive evaluation*, in *Ultrasonic Nondestructive Evaluation*, edited by T. Kundu, CRC Press, Boca Raton, FL, 2004
- [4] G. Grimvall, *Thermophysical properties of materials*, chap 3, North-Holland, 1986
- [5] D. Fornasero, *La Terra che Vive*, Il Capitello, 2004
- [6] G. W. Farnell, *Properties of elastic surface waves*, in *Physical Acoustic*, vol. 6, edited by W. P. Mason and N. R. Thurston (Academic Press, New York, 1970)
- [7] G. W. Farnell, *Elastic waves propagation in thin layers*, in *Physical Acoustic*, vol. 9, edited by W. P. Mason and N. R. Thurston (Academic Press, New York, 1970)
- [8] G. Signoriello, *Caratterizzazione meccanica di film mediante spettroscopia Brillouin*, tesi di laurea, politecnico di Milano, 2005
- [9] M. Beghi, A. G. Every, P. V. Zinin, *Measurement of the elastic properties of solids by Brillouin spectroscopy*, in *Ultrasonic nondestructive evaluation*, edited by T. Kundu, CRC Press, Boca Raton, FL, 2004
- [10] M. Beghi, A. G. Every, V. Prakapanka, P. V. Zinin, *Measurement of the elastic properties of solids by Brillouin spectroscopy*, in *Ultrasonic nondestructive evaluation*, edited by T. Kundu, 2th edition in press

-
- [11] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, J. Wiley & Sons, 7th edition 1996
- [12] D. Faurie et al., *Acta Materialia* 58, (2010) 4998-5008
- [13] O. Svelto, *Principles of Lasers*, Plenum ed
- [14] *The coherent INNOVA 300 series ion laser. Operator's manual*
- [15] J. M. Vaughan, *The Fabry-Perot interferometer*, Adam Hilger, 1989
- [16] J. R. Sandercock, *Operator Manual for Tandem interferometer*, 1980
- [17] M. Beghi et al., *Review of Scientific Instruments* 82, 053107 (2011)
- [18] Informazioni tratte dal sito www.webelements.com
- [19] N. Yoshida, *Journal of Nuclear Materials* 266-269, (1999) 197-206
- [20] A. Cambe et al., *Fusion Engineering and Design* 56-57, (2001) 331-336
- [21] J. Roth et al., *Journal of Nuclear Materials* 390-391, (2009) 1-9
- [22] S. Lehto et al., *Fusion Engineering and Design* 66-68, (2003) 241-245
- [23] N. Radić et al., *Surface and Coatings Technology* 180-181, (2004) 66-70
- [24] K. Krieger et al., *Journal of Nuclear Materials* 313-316, (2003) 327-332
- [25] H. Maier et al., *Journal of Nuclear Materials* 307-311 (2002) 116-120
- [26] M. Kaufmann, R. Neu, *Fusion Engineering and Design* 82, (2007) 521-527
- [27] G. Merlo, *Sviluppo di film nanostrutturati di Rodio per la fabbricazione di specchi diagnostici per sistemi a fusione nucleare*, tesi di laurea, politecnico di Milano, 2010

- [28] D. Chrisey and G. Hubler, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, John Wiley & Sons, New York, 1994.
- [29] M. Tillack, D. Blair, S. Harilal, *Nanotechnology* 15, 390 (2004).
- [30] S. Amoruso et al., *Applied Physics Letters* 80, 4315 (2003).
- [31] D. Bäuerle, *Laser Processing and Chemistry*, Springer, Berlin, 2000
- [32] H. S. KwoK et al., *Applied Surface Science* 109-110, 595 (1997).
- [33] T. Wittkowski, G. Distler, K. Jung, B. Hillebrands, J. D. Comins, *General methods for the determination of the stiffness tensor and mass density of thin films using Brillouin light scattering: Study of tungsten carbide films*, *Physical Review B* 69, 205401, 2004
- [34] M. Beghi, C. E. Bottani, R. Pastorelli, *High accuracy measurement of elastic constants of thin film by surface Brillouin scattering*, *Mechanical Properties of structural films*, 2001.
- [35] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Harcourt Collage Publisers, New York, 1976.