

POLITECNICO DI MILANO

Scuola di Ingegneria dei Processi Industriali

Corso di Laurea Specialistica in Ingegneria Nucleare



**SPETTROSCOPIA BRILLOUIN :
CARATTERIZZAZIONE DI FILM DI TUNGSTENO E TANTALIO.**

Relatore: Prof. Marco BEGHI

Correlatore: Ing. David DELLASEGA

Tesi di Laurea di:
Tommaso AGOSTI
Matr. 755942

Anno Accademico 2011 - 2012

“Dobbiamo imparare bene le regole in modo da infrangerle nel modo giusto”

(Dalai Lama)

Indice

Indice	3
Elenco delle figure	6
Elenco delle tabelle	12
Sommario	14
Abstract	15
<u>1 Introduzione</u>	16
<u>2 Onde elastiche nei solidi</u>	18
2.1 Introduzione	18
2.2 Materiali elastici : legge di Hooke generalizzata.....	19
2.3 Principali classi cristallografiche.....	25
2.4 Analisi dinamica : determinante di Christoffel e onde di volume	28
2.5 Onde di superficie : onde di Rayleigh	32
2.6 Film depositato su substrato : onde di Sezawa	36
<u>3 Spettroscopia Brillouin</u>	41
3.1 Introduzione	41
3.2 Teoria classica dello scattering Brillouin.....	42
3.3 Teoria quantistica dello scattering Brillouin	45
3.4 Geometria utilizzata e tipo di interazioni fotone fonone.....	50

<u>4 Set up sperimentale</u>	54
4.1 Introduzione.....	54
4.2 Laser	56
4.3 Interferometro Fabry-Perot tandem.....	58
<u>5 Nascita e morfologia di film nanostrutturati in tungsteno tantalio</u>	63
5.1 Introduzione.....	63
5.2 Tecnica di deposizione e tipi di crescita del film	66
5.3 Strumenti di indagine : SEM, EDSX e XRD	68
5.4 Caratteristiche dei film analizzati.....	70
5.5 Applicazione nella fusione nucleare	71
<u>6 Osservazione ed analisi dei dati sperimentali</u>	74
6.1 Introduzione.....	74
6.2 Campione con il 100 % di tantalio	76
6.3 Campione con il 23.5 – 20 % di tantalio.....	84
6.4 Campione con il 14 – 15 % di tantalio.....	88
6.5 Campione con il 10 -9.5 % di tantalio.....	96
6.6 Campione con il 7 – 7 % di tantalio	99
6.7 Campione con il 4 % di tantalio	103
<u>7 Elaborazione dei dati sperimentali</u>	107
7.1 Introduzione.....	107
7.2 Campione con il 100 % di tantalio	108
7.3 Campione con il 23.5 – 20 % di tantalio.....	115
7.4 Campione con il 14 – 15 % di tantalio.....	118
7.5 Campione con il 10 – 9.5 % di tantalio.....	124

7.6	Campione con il 7 – 7 % di tantalio	126
7.7	Campione con il 4 % di tantalio.	129
7.8	Valutazione delle variazioni di proprietà elastiche al variare della percentuale di tantalio	132
7.9	Interpretazione dei risultati su tantalio puro con un modello esagonale.....	134
 <u>8 Conclusioni</u>		141
 <u>Bibliografia</u>		143

Elenco delle figure

2.1 Visualizzazione del solido non deformato (R) e di quello deformato (D).....	20
2.2 Visualizzazione del volume internamente al solido.....	21
2.3 Visualizzazione delle componenti del tensore degli sforzi.....	22
2.4 Rappresentazione delle celle di Bravais.....	28
2.5 Sistema di coordinate per lo studio delle onde superficiali	33
2.6 Visualizzazione delle onde di Love e di Rayleigh.....	34
2.7 Andamento delle ampiezze dell'onda di Rayleigh con la distanza dalla superficie.....	36
2.8 Sistema di coordinate di riferimento nel caso di film depositato su substrato.....	37
2.9 Relazione di dispersione teorica di un film di tungsteno di 100 nm depositato su un substrato di silicio di 2000nm..	38
2.10 Relazione di dispersione teorica di un film di tungsteno di 100 nm depositato su un substrato di silicio di 2000nm..	39
3.1 Tipico spettro che mostra l'intensità di luce diffusa in funzione della frequenza dove si nota il picco elastico al centro e i picchi Raman e Brillouin	42
3.2 Due tipi di geometria di scattering di luce da parte di onde acustiche : a) backscattering b) forward scattering	43
3.3 Visualizzazione della geometria e dei parametri di scattering	44
3.4 Visualizzazione del vettore d'onda del fotone incidente e diffuso nel vuoto e nel mezzo	46
3.5 Tipico spettro di luce diffusa in cui si notano il picco elastico centrale e i picchi Stokes e anti-Stokes.....	48
3.6 Andamento del rapporto delle intensità tra i picchi anti-Stokes e Stokes..	49
3.7 Geometria di backscattering con film supportato.....	51

3.8	Geometria di backscattering con film opaco..	52
4.1	Schematizzazione dell'apparato sperimentale con i componenti principali..	55
4.2	Alcuni particolari dell'apparato sperimentale..	55
4.3	Schema dei livelli energetici dei livelli energetici del laser ad Argon ..	56
4.4	Componenti del laser : si notano gli specchi, il prisma di Newton e l'etalon ..	57
4.5	Curva di guadagno del laser con e senza etalon in funzione della frequenza.....	57
4.6	Schematizzazione di un interferometro Fabry-Perot.....	58
4.7	Funzione di Airy al variare della finesse [..	59
4.8	Geometria dell'interferometro Fabry-Perot tandem utilizzato	60
5.1	Rete di tantalio su disco di tungsteno	64
5.2	Schematizzazione dell'apparato sperimentale di deposizione del film	67
5.3	Fotografia della camera di deposizione.....	67
5.4	Fotografia del SEM.....	69
5.5	Immagini SEM di film in lega tungsteno tantalio rispettivamente con crescita a multilayer e in soluzione solida sostitutiva	70
5.6	Andamento della resa di sputtering in funzione dell'energia delle particelle che impattano il film.....	72
6.1	Esempio di spettro Brillouin in funzione della frequenza	74
6.2	Esempio di spettro Brillouin in funzione della velocità	75
6.3	Immagine SEM per il campione Ta004.....	77
6.4	Spettri ottenuti per il campione Ta004 rappresentanti il numero di conteggi in funzione dell'angolo e della frequenza	78
6.5	Spettri ottenuti per il campione Ta004 rappresentanti il numero di conteggi in funzione dell'angolo e della velocità	79
6.6	Esempio di fittaggio dei picchi sperimentali	80

6.7	Adattamento dei dati sperimentali alla relazione di dispersione teorica con i valori nominali dal tantalio cristallino	82
6.8	Esempio di determinante di Christoffel.....	83
6.9	Adattamento dei dati sperimentali alla relazione di dispersione teorica con i valori nominali delle costanti elastiche del tantalio cristallino e con una densità di $14000 \frac{Kg}{m^3}$	84
6.10	Immagine SEM per il campione TaW05.....	85
6.11	Spettri ottenuti per il campione TaW05 rappresentanti il numero di conteggi in funzione dell'angolo e della velocità	86
6.12	Adattamento dei dati sperimentali alla relazione di dispersione teorica con i valori nominali per il campione TaW05.....	87
6.13	Immagine SEM per il campione TaW02 nel punto più spesso	88
6.14	Immagine SEM per il campione TaW02 nel punto meno spesso ..	89
6.15	Spettri ottenuti per il campione TaW02 nel punto a 615 nm rappresentanti il numero di conteggi in funzione dell'angolo e della velocità.....	89
6.16	Spettri ottenuti per il campione TaW02 nel punto a 260 nm rappresentanti il numero di conteggi in funzione dell'angolo e della velocità.....	90
6.17	Primo adattamento dei dati sperimentali alla relazione di dispersione teorica con i valori nominali per il campione TaW02 nel punto a 615 nm.....	91
6.18	Spettro di potenza a 60 gradi.....	92
6.19	Spettro di potenza a 50 gradi.....	93
6.20	Secondo adattamento dei dati sperimentali alla relazione di dispersione teorica con i valori nominali per il campione TaW02 nel punto a 615 nm.....	93
6.21	Adattamento manuale dei dati sperimentali alla relazione di dispersione teorica per il campione TaW02 nel punto a 615 nm	94
6.22	Adattamento dei dati sperimentali alla relazione di dispersione teorica con i valori nominali per il campione TaW02 nel punto a 260 nm	94
6.23	Adattamento manuale dei dati sperimentali alla relazione di dispersione teorica per il campione TaW02 nel punto a 260 nm	95

6.24	Immagine SEM per il campione TaW09.....	96
6.25	Spettri ottenuti per il campione TaW09 rappresentanti il numero di conteggi in funzione dell'angolo e della velocità	97
6.26	Adattamento dei dati sperimentali alla relazione di dispersione teorica con i valori nominali per il campione TaW09.....	98
6.27	Adattamento manuale dei dati sperimentali alla relazione di dispersione teorica per il campione TaW09.....	98
6.28	Immagine SEM per il campione TaW17.....	99
6.29	Spettri ottenuti per il campione TaW17 rappresentanti il numero di conteggi in funzione dell'angolo e della velocità	100
6.30	Adattamento dei dati sperimentali alla relazione di dispersione teorica con i valori nominali per il campione TaW17.....	101
6.31	Spettro di potenza a 70 gradi.....	101
6.32	Spettro di potenza a 60 gradi.....	102
6.33	Adattamento dei nuovi dati sperimentali alla relazione di dispersione teorica con i valori nominali per il campione TaW17	102
6.34	Adattamento manuale dei dati sperimentali alla relazione di dispersione teorica per il campione TaW17.....	103
6.35	Immagine SEM per il campione TaW15.....	104
6.36	Spettri ottenuti per il campione TaW15 rappresentanti il numero di conteggi in funzione dell'angolo e della velocità	104
6.37	Adattamento dei dati sperimentali alla relazione di dispersione teorica con i valori nominali per il campione TaW15.....	105
6.38	Adattamento dei dati sperimentali alla relazione di dispersione teorica ottenuta con i parametri ottimali della simulazione con modello isotropo cubico su tungsteno puro per il campione TaW15	106
7.1	Mappa a densità fissa e pari a $16400 \frac{Kg}{m^3}$ per il campione Ta004 ricavata a partire dai parametri in tabella 7.1.....	110
7.2	Visualizzazione delle curve di livello nel piano delle costanti elastiche a densità fissa e pari a $16400 \frac{Kg}{m^3}$ per il campione Ta004 ricavata a partire dai parametri riportati in tabella 7.1.....	110

7.3	Mappa a densità fissa e pari a $16400 \frac{Kg}{m^3}$ per il campione Ta004 ricavata a partire dai parametri in tabella 7.2.....	112
7.4	Visualizzazione delle curve di livello nel piano delle costanti elastiche a densità fissa e pari a $16400 \frac{Kg}{m^3}$ per il campione Ta004 ricavata a partire dai parametri riportati in tabella 7.2.....	113
7.5	Adattamento dei dati sperimentali alla relazione di dispersione teorica ottenuta con i parametri ottimali dell'ultima simulazione con modello isotropo cubico per il campione Ta004.....	115
7.6	Mappa e curve di livello a densità fissa e pari a $18800 \frac{Kg}{m^3}$ per il campione TaW05 ricavata a partire dai parametri riportati in tabella 7.4.....	116
7.7	Adattamento dei dati sperimentali alla relazione di dispersione teorica ottenuta con i parametri ottimali dell'ultima simulazione con modello isotropo cubico per il campione TaW05.....	118
7.8	Mappa e curve di livello a densità fissa e pari a $18800 \frac{Kg}{m^3}$ per il campione TaW02 nel punto con spessore 615 nm ricavata a partire dai parametri riportati in tabella 7.6	119
7.9	Adattamento dei dati sperimentali alla relazione di dispersione teorica ottenuta con i parametri ottimali dell'ultima simulazione con modello isotropo cubico per il campione TaW02 a 615 nm	121
7.10	Mappa e curve di livello a densità fissa e pari a $18800 \frac{Kg}{m^3}$ per il campione TaW02 nel punto con spessore 260 nm ricavata a partire dai parametri riportati in tabella 7.8	122
7.11	Adattamento dei dati sperimentali alla relazione di dispersione teorica ottenuta con i parametri ottimali dell'ultima simulazione con modello isotropo cubico per il campione TaW02 a 260 nm	123
7.12	Mappa e curve di livello a densità fissa e pari a $19000 \frac{Kg}{m^3}$ per il campione TaW09 ricavata a partire dai parametri riportati in tabella 7.10.....	124
7.13	Adattamento dei dati sperimentali alla relazione di dispersione teorica ottenuta con i parametri ottimali dell'ultima simulazione con modello isotropo cubico per il campione TaW09.....	126

7.14	Mappa e curve di livello a densità fissa e pari a $19000 \frac{Kg}{m^3}$ per il campione TaW17 ricavata a partire dai parametri riportati in tabella 7.12.....	127
7.15	Adattamento dei dati sperimentali alla relazione di dispersione teorica ottenuta con i parametri ottimali dell'ultima simulazione con modello isotropo cubico per il campione TaW17	129
7.16	Mappa e curve di livello a densità fissa e pari a $19000 \frac{Kg}{m^3}$ per il campione TaW15 ricavata a partire dai parametri riportati in tabella 7.14.....	130
7.17	Adattamento dei dati sperimentali alla relazione di dispersione teorica ottenuta con i parametri ottimali dell'ultima simulazione con modello isotropo cubico per il campione TaW15	132
7.18	Andamento della costante elastica C_{44} in funzione della percentuale di tantalio	133
7.19	Adattamento dei dati sperimentali alla relazione di dispersione teorica per il caso 1.....	136
7.20	Adattamento dei dati sperimentali alla relazione di dispersione teorica per il caso 2.....	136
7.21	Adattamento dei dati sperimentali alla relazione di dispersione teorica per il caso 3.....	137
7.22	Adattamento dei dati sperimentali alla relazione di dispersione teorica per il caso 4.....	137
7.23	Adattamento dei dati sperimentali alla relazione di dispersione teorica per il caso 1 con incrementi del 5 per cento.....	138
7.24	Adattamento dei dati sperimentali alla relazione di dispersione teorica per il caso 2 con incrementi del 5 per cento.....	138
7.25	Andamento della costante elastica C_{44} in funzione della percentuale di tantalio con l'aggiunta di 2 risultati ottenuti tramite un modello esagonale	139

Elenco delle tabelle

2.1	Alcuni esempi di materiali con relative costanti elastiche e densità.....	32
2.2	Diversi materiali con relative costanti elastiche e densità in cui si possono notare le velocità di bulk longitudinale e trasversale e le velocità di Rayleigh.....	35
2.3	Valori nominali delle proprietà elastiche e della densità usati per il calcolo delle relazioni di dispersione	40
5.1	Alcune proprietà del tungsteno cristallino	65
5.2	Alcune proprietà del tantalio cristallino.....	66
5.3	Film analizzato e principali parametri di deposizione.....	71
6.1	Velocità con relative incertezze per il campione Ta004.....	81
7.1	Parametri della simulazione iniziale con modello isotropo per il campione Ta004	109
7.2	Parametri della simulazione finale con modello isotropo per il campione Ta004	112
7.3	Primi 10 minimi nell'intervallo tra $16400 \frac{Kg}{m^3}$ e $15800 \frac{Kg}{m^3}$ per il campione Ta004	114
7.4	Parametri della simulazione iniziale con modello isotropo per il campione TaW05	116
7.5	Primi 10 minimi nell'intervallo tra $18800 \frac{Kg}{m^3}$ e $17800 \frac{Kg}{m^3}$ per il campione TaW05	117
7.6	Parametri della simulazione iniziale con modello isotropo per il campione TaW02 nel punto con spessore 615 nm.....	119
7.7	Primi 10 minimi nell'intervallo tra $18800 \frac{Kg}{m^3}$ e $18000 \frac{Kg}{m^3}$ per il campione TaW02 nel punto con spessore 615 nm.....	120

7.8 Parametri della simulazione iniziale con modello isotropo per il campione TaW02 nel punto con spessore 260 nm.....	121
7.9 Primi 10 minimi nell'intervallo tra $18800 \frac{Kg}{m^3}$ e $18000 \frac{Kg}{m^3}$ per il campione TaW02 nel punto con spessore 260 nm.....	122
7.10 Parametri della simulazione iniziale con modello isotropo per il campione TaW09	124
7.11 Primi 10 minimi nell'intervallo tra $19000 \frac{Kg}{m^3}$ e $18000 \frac{Kg}{m^3}$ per il campione TaW09	125
7.12 Parametri della simulazione iniziale con modello isotropo per il campione TaW17	126
7.13 Primi 10 minimi nell'intervallo tra $19000 \frac{Kg}{m^3}$ e $18000 \frac{Kg}{m^3}$ per il campione TaW17	128
7.14 Parametri della simulazione iniziale con modello isotropo per il campione TaW15	129
7.15 Primi 10 minimi nell'intervallo tra $19000 \frac{Kg}{m^3}$ e $18000 \frac{Kg}{m^3}$ per il campione TaW15	131

Sommario

Tramite la tecnica della spettroscopia Brillouin si sono ricavate le velocità dei modi acustici di film nanostrutturati al variare dell'angolo di incidenza del laser sul campione ovvero del vettore d'onda indagato. Si è cercato quindi di correlare tali misure con le proprietà meccaniche ed elastiche del film come la densità e le costanti elastiche. Per fare questo sono state indispensabili le informazioni sulla struttura del film ed il suo spessore nel punto di indagine date dal microscopio a scansione elettronica (SEM). Al variare della modellizzazione teorica del tipo di struttura del film i dati sperimentali sono stati adattati sempre meglio alle relazioni di dispersione teoriche. I film analizzati in questa tesi sono leghe in tungsteno tantalio con diverse percentuali di tantalio creati con la tecnica detta pulsed laser deposition (PLD). In definitiva, oltre a prendere dimestichezza con le tecniche sperimentali e di simulazione teorica suddette, lo scopo della tesi è di analizzare la variazione delle proprietà del film al variare della percentuale di tantalio.

Parole chiave: spettroscopia Brillouin, modi acustici, proprietà meccaniche, microscopio a scansione elettronica, leghe tungsteno tantalio, , Pulsed Laser Deposition, modi acustici.

Abstract

By means of the Brillouin spectroscopy technique, the speed of the acoustic modes of the nanostructural film, related to the angle of incidence of the laser of the sample, that is the wave vector have been obtained. I tried to relate these measures with the film mechanical and elastic properties as density and the elastic constants. To this purpose, the information about the film structure and its thickness in the searching point, given by the scansion electronic microscope (SEM), were essential. Relating to the change of the theoretic modeling of the film structure kind, the experimental data have been fitted more and more precisely to the theoretic dispersion relations. The film analyzed in this dissertation, are tungsten-tantalum alloys with different percentage of tantalum, produced by means of the pulsed laser deposition (PLD). To conclude, the purpose of this dissertation is, besides to get to know the experimental and theoretic simulations techniques, to analyze the change in thin film properties related to the variations of the tantalum percentage.

Keywords: Brillouin spectroscopy, acoustic modes, mechanical properties, scansion electronic microscope, tungsten tantalum alloy, Pulsed Laser Deposition.

Capitolo 1

Introduzione

Il lavoro presentato in questa tesi è stato svolto nel Laboratorio Materiali Micro e Nanostrutturati del Dipartimento di Energia del Politecnico di Milano ed è incentrato sullo studio di film sottili. La tecnica con cui sono stati creati è la pulsed laser deposition (PLD) e la possibilità di controllare la morfologia di tali film a livello nanometrico ha un interesse intrinseco nella ricerca di base. Inoltre le applicazioni spaziano dai campi della fotonica, dei sensori, del fotovoltaico e delle tecnologie innovative per display. I film analizzati nella tesi sono in tungsteno e tantalio e in ambito nucleare trovano applicazione come rivestimento della prima parete di una camera a fusione nucleare ed anche come rivestimento degli specchi nel sistema di guida ottica del laser che va a creare lo stato di plasma sul materiale che fa da combustibile nella reazione nucleare. Il combustibile può ad esempio essere un target di nuclei leggeri come deuterio e trizio. Il rivestimento con un sottile film permette di allungare la vita dello specchio. La tipologia di film analizzati è adatta a tali scopi per l'alta temperatura di fusione, perché essi sono dei metalli refrattari e duttili e per il fatto che hanno spessori sottili, del micrometro o meno. Ad alti spessori del rivestimento la struttura diventa infatti fragile. Nasce quindi l'esigenza di caratterizzare tali materiali dal punto di vista meccanico. Nell'impossibilità, viste la struttura e le dimensioni del film, di poter fare le classiche prove meccaniche come la prova di trazione, si necessita dunque di adottare altre tecniche. In particolare per fare tale caratterizzazione si è usata la tecnica della spettroscopia Brillouin. Tale tecnica sonda tramite luce laser le onde acustiche generate dall'agitazione termica negli atomi del film ed eventualmente del substrato che fa da supporto. Nel capitolo 2, incentrato sulla teoria

elastica nei solidi, si descriveranno le caratteristiche e l'origine di tali onde acustiche e si capirà quali di esse si possano propagare nel mezzo. Nel capitolo 3 si darà una linea guida teorica alla spettroscopia Brillouin tramite cui si sono rivelate le velocità dei modi acustici del campione analizzando i principi fisici che la regolano e i legami tra le variabili di interesse come le frequenze e i vettori d'onda di tali modi e gli angoli di incidenza del fascio laser rispetto al campione. Successivamente, nel capitolo 4 saranno descritti i film utilizzati. Sarà descritta la tecnica di produzione ovvero la pulsed laser deposition (PLD) e l'importanza della morfologia del film. La struttura del film è stata visionata tramite il microscopio a scansione elettronica (SEM). Nel capitolo 5 si descriverà l'apparato sperimentale utilizzato per fare tali misure cominciando dal tipo di laser usato, dal sistema ottico di guida e di focalizzazione della luce laser per poi passare all'interferometro Fabry-Perot in configurazione tandem e al sistema di acquisizione dei conteggi dei fotoni della luce diffusa dal campione. Nel capitolo 6 si descriveranno i dati ottenuti, ovvero le velocità dei modi acustici con le relative incertezze. Nel capitolo 7 si mostreranno delle elaborazioni fatte sui dati. Lo scopo di tali elaborazioni è di simulare la struttura dei film a livello microscopico con dei modelli che adattano una classe cristallografica alla loro reale struttura. Tramite tali modelli teorici, al variare delle costanti elastiche e della densità, si ottiene l'adattamento ottimale delle velocità sperimentali sulle relazioni di dispersione teoriche ottenute tramite tale simulazione. Si cercherà quindi di vedere come cambiano le proprietà del film al variare della percentuale di Tantalio presente.

Onde elastiche nei solidi

2.1 Introduzione

In questo capitolo si cercherà di dare una linea guida teorica per correlare le velocità delle onde acustiche generate in un materiale alle proprietà meccaniche ed elastiche del film indagato. Infatti dalla spettroscopia Brillouin si ottengono le velocità delle onde elastiche di superficie e di volume al variare del vettore d'onda indagato, originate dalla vibrazione termica attorno alle posizioni di equilibrio degli atomi nel reticolo cristallino. Per caratterizzare il materiale è necessario legare queste informazioni alle costanti elastiche e alla densità tramite un modello. Per fare questo, in prima battuta, ci si metterà nelle condizioni di equilibrio statico di un volumetto di un corpo solido continuo deformabile e si introdurrà il legame generale di natura tensoriale tra sforzo e deformazione. In condizioni statiche esso si può considerare come continuo ed il suo stato è caratterizzato dal tensore degli sforzi e dal tensore delle deformazioni entrambi di rango due. Per un materiale elastico le forze esterne inducono deformazioni reversibili e i due tensori, in regime di proporzionalità sono legati da un tensore, detto di elasticità, di rango quattro con un numero di componenti indipendenti che dipende dalla particolare simmetria del problema ovvero dalla struttura mesoscopica del materiale e dalla sua classe cristallografica. Nel caso di proporzionalità lineare tra sforzo e deformazione per un materiale elastico vale la legge di Hooke generalizzata. Il numero di componenti indipendenti del tensore elastico è al massimo 21 per via di considerazioni termodinamiche e della simmetria del tensore di sforzo e del tensore di deformazione. Nel caso di isotropia del materiale il

numero di componenti indipendenti si riduce ad essere 2. Si elencheranno quindi le varie semplificazioni relativamente alla simmetria considerata. Quindi si analizzerà il problema dinamico. Nel caso di materiale elastico e lineare le soluzioni di questo problema sono onde propaganti nel mezzo che possono essere viste come piccole deformazioni reversibili. L'agitazione termica degli atomi del materiale può essere descritta dalla sovrapposizione di onde e per lunghezze d'onda molto maggiori della distanza interatomica il materiale può essere visto come un continuo. Sotto queste ipotesi si perviene all'equazione e al determinante di Christoffel per un mezzo omogeneo, infinito o semi-infinito. Si introdurranno poi le onde di volume e di superficie soffermandosi sulle onde di Rayleigh. Quindi si studieranno il caso di mezzo non omogeneo, film supportato e i modi di ordine superiore. Infine si discuterà l'effetto del substrato e dello spessore del film su tali tipi di onde.

2.2 Materiali elastici : legge di Hooke generalizzata

Consideriamo un solido tridimensionale che subisce una deformazione a seguito dell'applicazione di forze esterne [1]. In seguito si adotta la convenzione di usare il carattere grassetto per i vettori e il caratteri normale per le grandezze scalari. Si può definire allora una terna cartesiana $Ox_1x_2x_3$ e un vettore spostamento \mathbf{u} tra un qualsiasi punto P del materiale non deformato iniziale e il suo corrispondente P^* del materiale deformato come si può notare dalla figura 2.1. Tale vettore si può considerare esprimibile tramite una funzione continua della posizione. Se lo spostamento relativo tra i 2 punti è piccolo relativamente alle dimensioni del solido, ovvero se la deformazione è piccola, si può fare il seguente sviluppo in serie di Taylor

$$u_j(x_i + dx_i) = u_j(x_i) + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} dx_i \quad (2.1)$$

dove è sottintesa la sommatoria rispetto agli indici muti.

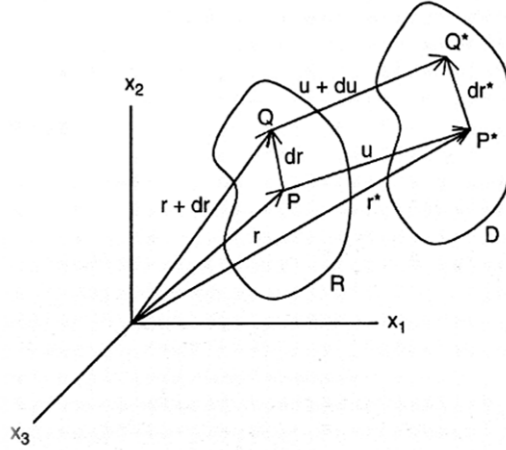


Figura 2.1 Visualizzazione del solido non deformato (R) e di quello deformato (D) [1].

Le derivate parziali $\frac{\partial u_j}{\partial x_i}$ definiscono un tensore i cui elementi sono indicati con U_{ij} . Quindi se il termine tensoriale $\frac{\partial u_j}{\partial x_i} = 0 \quad \forall i, j = 1, 2, 3$ l'equazione scritta individua una pura traslazione rigida che da ora in poi trascureremo. Tale termine tensoriale, in generale diverso da zero, si può scomporre in due parti :

$$U_{ij} = \frac{\partial u_j}{\partial x_i} = \omega_{ij} + \varepsilon_{ij} \quad (2.2)$$

Il tensore antisimmetrico ω_{ij} identifica una rotazione locale :

$$\omega_{ij} = \frac{1}{2}(U_{ij} - U_{ji}) \quad \begin{cases} i = j & \omega_{ij} = 0 \\ i \neq j & \omega_{ij} = -\omega_{ji} \end{cases} \quad (2.3)$$

Il tensore simmetrico rappresenta invece una deformazione locale e si annulla per pure trasformazioni rigide :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2}(U_{ij} + U_{ji}) \quad \begin{cases} i = j \\ i \neq j \end{cases} \quad \varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji} \quad (2.4)$$

Per $i = j$ la dilatazione o compressione avviene lungo gli assi mentre per $i \neq j$ si hanno deformazioni di taglio che comportano variazioni angolari rispetto alle direzioni degli assi originali.

L'equazione (2.1) si può allora riscrivere come

$$u_j(x_i + dx_i) = u_j(x_i) + \omega_{ij}dx_i + \varepsilon_{ij}dx_i \quad (2.5)$$

mostrando in tutta generalità come lo spostamento infinitesimo è una composizione di una traslazione di una rotazione locale e di una deformazione locale che è funzione del particolare punto considerato. Introduciamo ora la causa della deformazione appena descritta ovvero il tensore degli sforzi. Consideriamo un volume V internamente al solido delimitato dall'area A e un suo elemento di superficie infinitesimo dA con versore \mathbf{l} orientato verso l'esterno come si nota dalla figura 2.2.

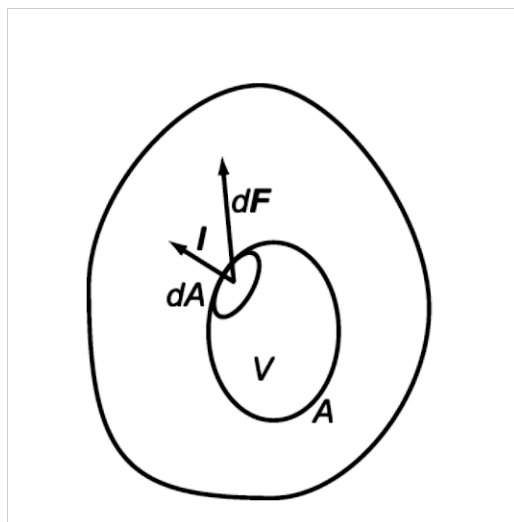


Figura 2.2 Visualizzazione del volume internamente al solido [2].

Si definisce allora vettore trazione meccanica la quantità

$$f = \lim_{dA \rightarrow 0} \left(\frac{dF}{dA} \right) \quad (2.6)$$

e il tensore degli sforzi σ_{ij}

$$\sigma_i(\mathbf{l}) = \sigma_{ij} l_j \quad (2.7)$$

dove si è sottintesa la somma sull'indice muto e l_j è la componente del versore \mathbf{l} nella direzione j . L'elemento σ_{ij} è la componente i -esima della forza per unità d'area che agisce su una superficie perpendicolare all'asse Ox_j . All'equilibrio tale tensore è simmetrico e gli sforzi normali, ovvero compressioni e trazioni, si hanno per $i = j$, mentre gli sforzi tangenziali ovvero di taglio si hanno per $i \neq j$. In figura 2.3 sono rappresentate le varie componenti del tensore degli sforzi in coordinate cartesiane.

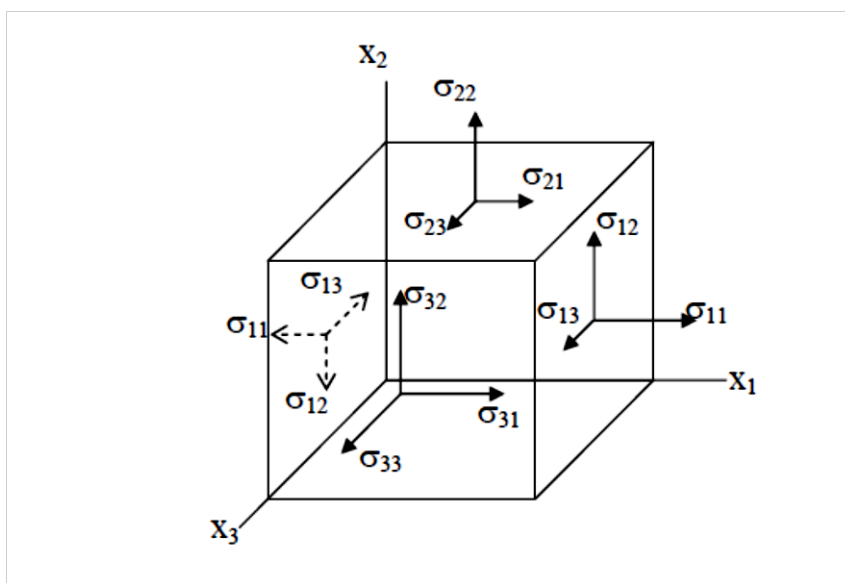


Figura 2.3 Visualizzazione delle componenti del tensore degli sforzi [1].

Quindi si sono introdotti i tensori di deformazione e di sforzo. Ora nel caso di azione di forze di volume ma non di momenti distribuiti, le

equazioni che definiscono l'equilibrio statico del solido assumono tale forma :

$$\begin{cases} \sigma_{ij} = \sigma_{ji} \\ \sum_{i=1}^3 \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_i} + f_j = 0 \end{cases} \quad (2.8)$$

L'elasticità, cioè la reversibilità, significa che a un lavoro compiuto dalle forze esterne sul solido δW corrisponde un uguale variazione reversibile dell'energia interna di deformazione δU . Si ha cioè rispetto allo stato di riferimento R

$$\delta U = \int_V \delta U_0 dV = \delta W = \int_V f_i \delta u_i dV + \int_A T_i \delta u_i dA \quad (2.9)$$

dove con U_0 si indica l'energia di deformazione per unità di volume e si sono distinti i contributi dati dalle forze di volume f_i e di superficie T_i . Ora sfruttando il teorema della divergenza e l'equazione di equilibrio statico la variazione di energia interna diventa

$$\delta U_0 = \sigma_{ij} \delta \varepsilon_{ij} \quad (2.10)$$

che nel caso di un materiale elastico è anche uguale a

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

e quindi

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

Sviluppiamo ora U_0 in serie di Taylor fino ai termini quadratici nell'ipotesi di piccole deformazioni ovvero piccoli spostamenti.

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

Definiamo costanti elastiche le quantità

$$C_{ijkl} = (D_{ijkl} + D_{klij}) \quad (2.14)$$

e imponiamo che

$$D_{ij} = 0 \quad (2.15)$$

in quanto consideriamo che applicando uno sforzo nullo la deformazione sia nulla.

Abbiamo perciò ottenuto un legame tra tensore degli sforzi e tensore delle deformazioni noto come legge di Hooke generalizzata :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\varepsilon_{kl} \quad (2.16)$$

L'equazione (2.16) rappresenta dunque l'estensione della legge di Hooke per un solido tridimensionale in generale anisotropo. A causa della simmetria dei 2 tensori ε e σ si ha :

$$C_{ijkl} = C_{jikl} \quad (2.17)$$

$$C_{jikl} = C_{jilk} \quad (2.18)$$

e inoltre vale la relazione di Maxwell [2] :

$$C_{jkl} = C_{klij} \quad (2.19)$$

per cui il numero di costanti elastiche indipendenti si riduce da 81 a 21 per il cosiddetto sistema triclinico ovvero per un materiale avente l'anisotropia più generale. In termini matriciali quindi si ha

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

2.3 Principali classi cristallografiche

La presenza di simmetrie del mezzo continuo, cioè di operazioni puntuali, rispetto alle quali il mezzo è invariante, riduce il numero di costanti elastiche indipendenti. In particolare il numero di costanti elastiche indipendenti si riduce a 13 per un sistema monoclinico, a 9 per un sistema per cui si hanno 3 piani di simmetria, a 7 o 6 per un trigonale o per un tetragonale e a 5 per una simmetria esagonale per cui la (2.20) diventa

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & & & \\ & C_{11} & C_{13} & & 0 & \\ & & C_{33} & & & \\ & & & C_{44} & & \\ & \text{simm} & & & C_{44} & \\ & & & & & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \gamma_4 \\ \gamma_5 \\ \gamma_6 \end{bmatrix} \quad (2.21)$$

con la condizione

$$C_{66} = \frac{C_{11} - C_{12}}{2} \quad (2.22)$$

Se infine il sistema è cubico si hanno 3 costanti elastiche indipendenti e se è isotropo ovvero ha 3 piani e 3 assi di simmetria la (2.20) si riduce a

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

con la condizione

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

In quest'ultimo caso al posto delle costanti C_{11} e C_{12} sono molto usati il modulo di Young E e il rapporto di Poisson ν . Ad esempio il legame tra le costanti elastiche e questa seconda coppia di parametri è

$$E = c_{11} - 2 \frac{c_{12}^2}{c_{11} + c_{12}} \quad (2.25)$$

$$\nu = \frac{c_{12}}{c_{11} + c_{12}} \quad (2.26)$$

e la legge di Hooke generalizzata diventa

$$\sigma_{ij} = \frac{E}{1+\nu} [\varepsilon_{ij} + \left(\frac{\nu}{1-2\nu}\right) \varepsilon_{kk} \delta_{ij}] \quad (2.27)$$

Se ad esempio si ha una trazione su un solido isotropo lungo l'asse Ox_3 con deformazione laterale libera ($\sigma_{11} = \sigma_{22} = 0$) la (2.27) si riduce a [3]

$$\sigma_{33} = E \varepsilon_{33} \quad (2.28)$$

$$\sigma_{33} = -\frac{E}{\nu} \varepsilon_{11} = -\frac{E}{\nu} \varepsilon_{22} \quad (2.29)$$

e quindi E non è altro che il rapporto tra sforzo e deformazione nella direzione dello sforzo e ν rappresenta in modulo il rapporto tra la deformazione ortogonale allo sforzo e quella parallela allo sforzo. Altre costanti molto usate sempre nel caso isotropo sono le 2 costanti di Lamè :

$$\lambda = C_{12} \quad (2.30)$$

$$\mu = \frac{C_{11} - C_{12}}{2} \quad (2.31)$$

Per cui la legge di Hooke diventa

$$\sigma_{ij} = +\lambda \varepsilon_{kk} \delta_{ij} + 2\mu \varepsilon_{ij} \quad (2.32)$$

Nella figura (2.4) sono rappresentate le 14 celle di Bravais che sono la base di partenza per lo studio della struttura e della geometria di un reticolo periodico cristallino.

Nella parte di elaborazione dei dati si adatteranno i dati sperimentali per i diversi campioni prima con un primo modello teorico che prevede la simmetria cubica isotropa e poi, per un campione, si userà la simmetria esagonale. Si vedrà come quest'ultimo modello si adatti meglio alla

struttura del film vista attraverso le immagini SEM e quindi ai dati sperimentali.

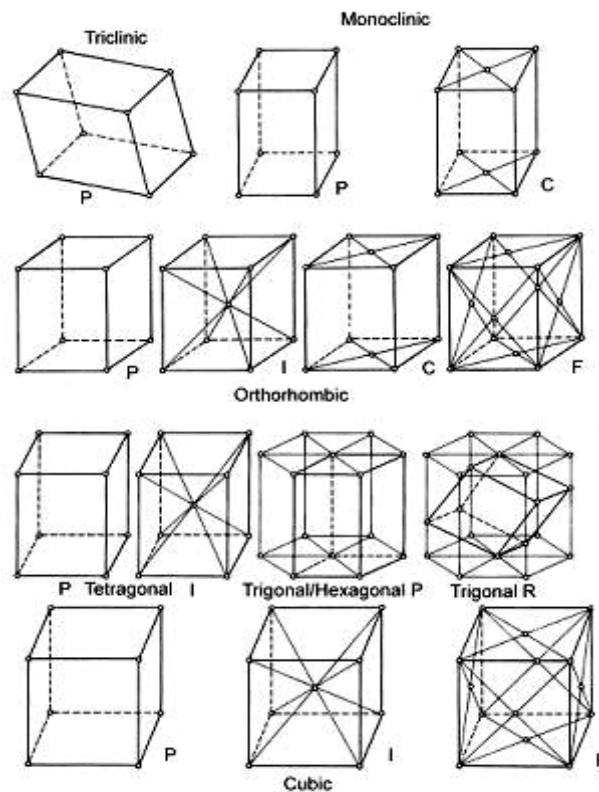


Figura 2.4 Rappresentazione delle celle di Bravais.

2.4 Analisi dinamica : determinante di Christoffel e onde di volume.

Abbiamo visto nel sottocapitolo precedente la legge di Hooke generalizzata in assenza di momenti di volume ed effetti piezoelettrici per mezzi elastici omogenei e in generale anisotropi data dalla (2.14). Analizziamo allora il caso dinamico in cui un'onda elastica all'interno del materiale in cui si propaga è vista come una sua piccola deformazione reversibile [4,5]. Per effetto di tale onda, considerando un volumetto cubico, nella direzione x_i agisce la forza

$$\delta F_i = \sum_{j=1}^3 \left(\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} \delta x^3 \right) = \delta m \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} \quad (2.33)$$

$$\delta m = \rho \delta x^3 \quad (2.34)$$

dove abbiamo sfruttato la legge di Newton. Per cui, inserendo l'equazione 2.16 e la 2.4 nella 2.33, si arriva all' equazione delle onde in un mezzo elastico anisotropo :

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} = C_{ijkl} \frac{\partial^2 u_k}{\partial x_j \partial x_l} \quad (2.35)$$

dove i, j, k, l vanno da 1 a 3.

Se il mezzo è infinito in tutte le direzioni il campo di spostamento si può descrivere come [6,7,8]

$$\mathbf{u} = \mathbf{A} e^{[ik(l_i x_i - vt)]} \quad (2.36)$$

dove $\mathbf{A} = \mathbf{i}_j \alpha_j$ è il vettore di polarizzazione con \mathbf{i}_j versore lungo x_j e \mathbf{k} è il vettore d'onda di modulo pari a $\frac{\omega}{v}$. Applicando tale tipo di soluzioni nell'equazione delle onde si arriva a

$$(\Gamma_{jk} - \vartheta_{jk} \rho v^2) \alpha_j = 0 \quad (2.37)$$

avendo posto

$$\Gamma_{jk} = l_i l_j c_{ijkl} \quad (2.38)$$

dove le l_j sono definite dall'equazione 2.7. Il set omogeneo di equazioni date dalla (2.37), che sono dette equazioni di Christoffel, prevede soluzioni non banali per

$$|\Gamma_{jk} - \vartheta_{jk}\rho v^2| = 0 \quad (2.39)$$

La (2.39) costituisce il determinante di Christoffel e sotto le ipotesi fatte esplica i tipi di onde che si possono propagare nel mezzo analizzato e mostra come, in generale, a direzioni diverse, ovvero al variare del vettore d'onda indagato, corrispondono velocità diverse. Per comprendere meglio l'utilità e il significato di tale equazione consideriamo un materiale isotropo e prendiamo l'asse x_1 diretto come il vettore d'onda k allora l'equazione (2.39) fattorizza in 3 equazioni [9] :

$$\begin{aligned} \rho v^2 A_1 &= c_{11} A_1 \\ \rho v^2 A_2 &= c_{44} A_2 \\ \rho v^2 A_3 &= c_{44} A_3 \end{aligned} \quad (2.40)$$

Si hanno dunque 3 onde indipendenti polarizzate lungo i 3 assi. Consideriamo ora il caso in cui il vettore di polarizzazione sia parallelo a x_1 e quindi a k allora $A_1 \neq 0$ mentre le altre 2 componenti sono nulle. Con tali condizioni si ha un'onda detta longitudinale (o di compressione) con velocità

$$v_l = \sqrt{\frac{c_{11}}{\rho}} \quad (2.41)$$

Se invece imponiamo $A_1 = 0$ e $A_3 \neq 0$ o $A_2 \neq 0$ ovvero vettore di polarizzazione ortogonale a k si hanno 2 onde trasversali (o di taglio) degeneri con velocità

$$v_t = \sqrt{\frac{c_{44}}{\rho}} \quad (2.42)$$

In generale, in un mezzo anisotropo, si può far vedere che le onde longitudinali sono più veloci di quelle trasversali e perciò prendono il nome rispettivamente di primarie e secondarie. Tali risultati, in condizioni isotrope, valgono in tutte le direzioni e in condizioni di simmetria cubica nelle direzioni di elevata simmetria. In generale anche in un mezzo anisotropo $v_l > v_t$. La configurazione usata negli esperimenti fatti nella tesi è quella con k parallelo alla direzione [100]. Si userà anche la simmetria esagonale per tenere conto della struttura del film. Nel caso di simmetria esagonale la (2.39) porta a 2 equazioni :

$$\rho[v_1]^2 = c_{44} + \frac{1}{2}(1 - n^2)(c_{11} - c_{12} - 2c_{44}) \quad (2.43)$$

$$\begin{aligned} \rho[v_{2,3}]^2 &= c_{44} + \frac{1}{2}[n^2(c_{33} - c_{44}) + (1 - n^2)(c_{11} - c_{44})] \\ &\pm \frac{1}{2}\{[n^2(c_{33} - c_{44}) + (1 - n^2)(c_{11} - c_{44})] \\ &+ 4n^2(1 - n^2)[(c_{13} + c_{44})^2 - (c_{33} - c_{44})(c_{11} - c_{44})]\}^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (2.44)$$

con n coseno direttore relativo all'angolo θ tra k e l'asse cristallografico lungo la normale al piano basale della struttura esagonale.

Materials	Density(kg/m3)	C_{11} (GPa)	C_{22} (GPa)	C_{44} (GPa)
a-carbon (sample B) ^a	3150	868		376
Si ^b	2332	165.7	63.9	79.6
a-Si ^b	2230	138		48
GaAs ^c	5318	118.1	53.2	59.4
Si ₃ N ₄ (polycrystalline) ^d	2500	189		56
bcc Co ^e		212	165	53

Tabella 2.1 Alcuni esempi di materiali con relative costanti elastiche e densità [5].

2.5 Onde di Superficie : onde di Rayleigh

La trattazione fatta nel capitolo precedente è retta dall'ipotesi di mezzo infinito e i tipi di onde descritte si dicono di bulk o di volume. Esse sono dominanti anche nel caso di mezzo finito sufficientemente distante dalla superficie di separazione con un altro mezzo. Dal momento in cui un'onda di bulk arriva in superficie può essere riflessa, rifratta e può anche dar luogo ad un'onda superficiale. La superficie costituisce una discontinuità con cambiamento delle costanti elastiche e, come detto, la comparsa di un nuovo tipo di onde dette di superficie o SAW (Surface Acoustic Waves) [7]. Riferendoci alla figura 2.5 analiticamente possiamo descrivere tali onde come sovrapposizione di onde di bulk della forma

$$u_i = \alpha_i e^{ikl_3 x_3} e^{[ik(l_1 x_1 + l_2 x_2 - vt)]} \quad (2.45)$$

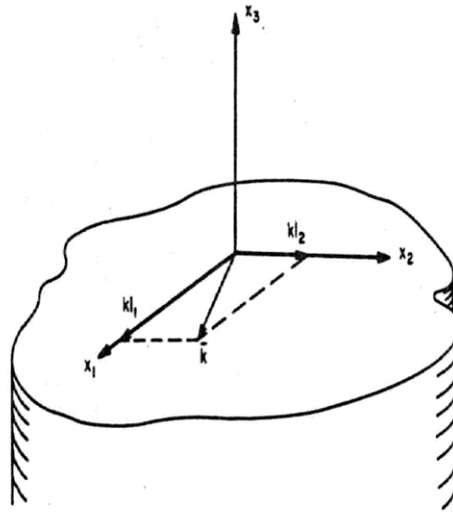


Figura 2.5 Sistema di coordinate per lo studio delle onde superficiali [7].

Inserendo questo tipo di soluzione nell'equazione delle onde (2.35) e aggiungendo le opportune condizioni al contorno, nel caso di superficie libera da sforzi, analiticamente il problema risulta essere ben definito e si ha che gli l_3 sono complessi coniugati. Quindi, scartando la soluzione non fisica che porta alla divergenza dell'ampiezza dell'onda all'aumentare della distanza dalla superficie, si nota che allontanandosi dalla superficie l'ampiezza dell'onda diventa sempre minore. In particolare si può vedere che si ha un confinamento della SAW entro una distanza dalla superficie di poche lunghezze d'onda. Inoltre nella (2.45) k va inteso come k_{\parallel} in quanto tali onde si muovono parallelamente alla superficie. Si arriva perciò ad analizzare numericamente i 2 tipi di onde superficiali principali ovvero l'onda longitudinale detta di Rayleigh e l'onda trasversale detta di Love. Il moto di una particella che si trovasse sotto l'azione di un'onda di Rayleigh è ellittico nel piano parallelo alla direzione di propagazione della perturbazione e perpendicolare alla superficie che è detto piano sagittale [10]. Al crescere della distanza dalla superficie tali ellissi diventano sempre più piccole fino a scomparire come mostra la figura 2.6.

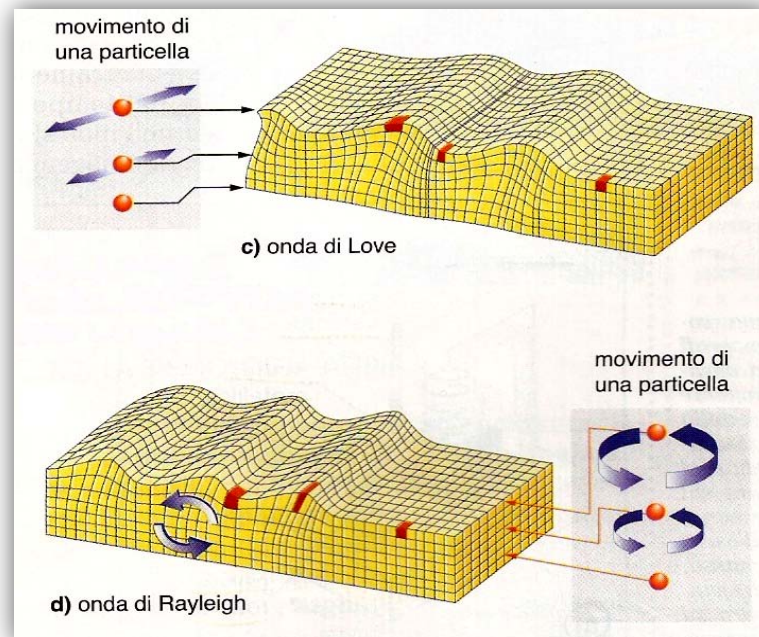


Figura 2.6 Visualizzazione delle onde di Love e di Rayleigh [10]

Imponendo ora la condizione al bordo di superficie libera da sforzi

$$\sigma_{3j}(x_3) = 0 \quad (2.46)$$

e l'isotropia del materiale si ottiene una formula implicita per la velocità v dell'onda di Rayleigh

$$\left[2 - \left(\frac{v}{v_t} \right)^2 \right] = 4 \sqrt{1 - \left(\frac{v}{v_l} \right)^2} \sqrt{1 - \left(\frac{v}{v_t} \right)^2} \quad (2.47)$$

Dove v_t e v_l rappresentano le velocità di bulk rispettivamente trasversali e longitudinali definite dalla (2.41) e dalla (2.42). Una formula approssimata, più utile da usare, è la seguente

$$\frac{v}{v_t} \cong \frac{0.87c_{11} + 2c_{12}}{c_{11} + 2c_{12}} \quad (2.48)$$

La (2.48) mostra che deve essere $v < v_t$.

TABLE II
ISOTROPIC MATERIAL PARAMETERS FOR FIGURES OF SECTION III^a

	$c_{11} \times 10^{11}$ (N/m ²)	$c_{12} \times 10^{11}$ (N/m ²)	v_l (m/sec)	v_t (m/sec)	v_R (m/sec)
Aluminum	1.113	0.591	6422	3110	2905
Fused quartz	0.970	0.082	6050	4100	3644
Gold	2.202	1.604	3361	1239	1172
Nickel	3.115	1.257	5894	3219	2836
Silicon	1.865	0.535	8945	5341	4890
Tungsten	5.120	2.060	5231	2860	2646
ZnO	2.043	1.113	6000	2831	2649

^a From Anderson (1965).

Tabella 2.2 Diversi materiali con relative costanti elastiche e densità in cui si possono notare le velocità di bulk longitudinale e trasversale e le velocità di Rayleigh [8].

Si può inoltre studiare l'andamento delle ampiezze u_1 e u_3 ($u_2 = 0$) dell'onda di Rayleigh. La figura 2.7 è tipica per un materiale isotropo e mostra l'andamento delle parti reali delle ampiezze u_1 e u_3 date da $\widehat{u}_1 = \frac{u_1}{\cos k(x_1 - vt)}$ e $\widehat{u}_3 = \frac{u_3}{\cos k(x_1 - vt)}$ in funzione della profondità in unità di lunghezze d'onda per una particolare scelta delle costanti elastiche ($c_{11} = 5.126 \cdot 10^{11} \frac{n}{m^3}$, $c_{12} = 2.058 \cdot 10^{11} \frac{n}{m^3}$) e di densità del materiale ($\rho = 18700 \frac{Kg}{m^3}$) che corrispondono ai valori relativi al tungsteno della tabella 2.2.

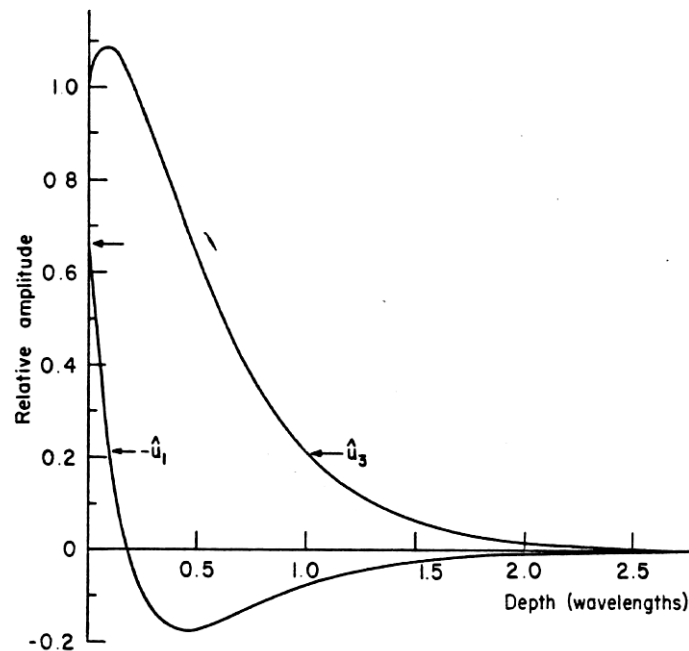


Figura 2.7 Andamento delle ampiezze dell'onda di Rayleigh con la distanza dalla superficie [7].

2.6 Film depositato su substrato : onde di Sezawa

Negli esperimenti condotti in questa tesi i campioni sono costituiti da un film di tungsteno e tantalio con spessore dell'ordine di mezzo micron depositi su un substrato di silicio di alcune centinaia di micron. Il substrato si può ritenere con ottima approssimazione un mezzo semifinito e la velocità delle onde dipende dallo spessore del film e dal vettore d'onda parallelo alla superficie indagato. Tanto minore è lo spessore del film tanto più grande è la penetrazione dell'onda nel substrato che quindi esso si farà maggiormente sentire. Riferendoci alla figura 2.8 lo schema teorico è ancora retto naturalmente dall'equazione delle onde (2.35) corredata dalla condizione di continuità della deformazione e della tensione sulla superficie di separazione e dalla condizione di superficie libera da sforzi :

$$\sigma_{3j}^{film}(x_3 = 0) = \sigma_{3j}^{sub}(x_3 = 0) \quad (2.49)$$

$$\mathbf{u}^{film}(x_3 = 0) = \mathbf{u}^{sub}(x_3 = 0) \quad (2.50)$$

$$\sigma_{3j}^{film}(x_3 = h) = 0 \quad (2.51)$$

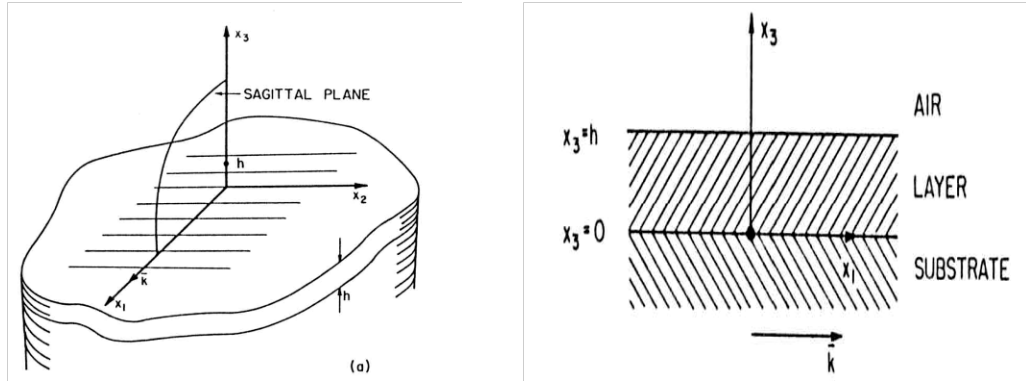


Figura 2.8 Sistema di coordinate di riferimento nel caso di film deposto su substrato [8].

Ipotizzando allora isotropia di film e substrato e soluzioni del tipo esponenziale complesso con ampiezza modulata similmente alla (2.35) si arriva a studiare numericamente i vari tipi di onde che possono propagarsi poste le condizioni dette. Nel caso analizzato in questa tesi si ha un film lento deposto su un substrato più veloce per cui si ha

$$v_t^{film} < v_t^{sub} \quad (2.52)$$

Graficando la velocità di fase delle onde in funzione del vettore d'onda parallelo alla superficie si ottiene la cosiddetta relazione di dispersione

come mostra la figura 2.9 relativa a tungsteno nominale depositato su substrato di silicio. Si può vedere in tale caso che vi è una prima branca rappresentante l'onda di Rayleigh impropria. Le altre branche rappresentano le onde Sezawa che sono onde superficiali guidate formate dall'accoppiamento con onde provenienti dal substrato.

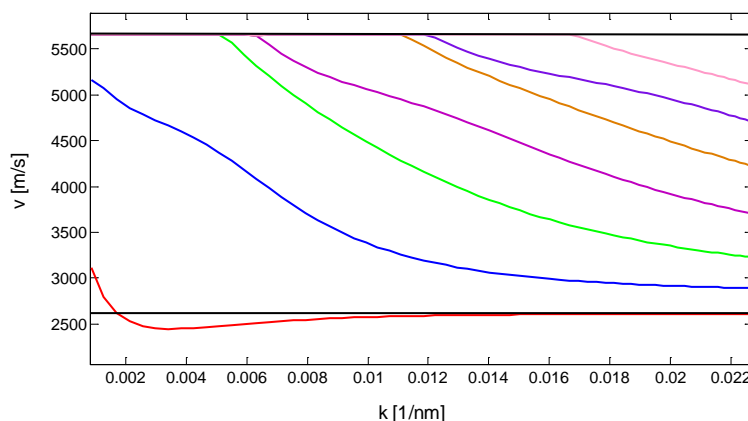


Figura 2.9 Relazione di dispersione teorica di un film di tungsteno con (500nm) depositato su silicio.

Per lunghezze d'onda molto maggiori dello spessore del film h l'onda superficiale di Rayleigh impropria in pratica non risente del film

$$\lim_{h \ll \lambda} v = v_{rayleigh}^{sub} \quad (2.53)$$

mentre per lunghezze d'onda molto minori di h essa non riesce a penetrare nel substrato e quindi

$$\lim_{h \gg \lambda} v = v_{rayleigh}^{film} \quad (2.54)$$

Per i modi di Sezawa a grandi spessori, se comparati con la lunghezza d'onda, tutti i modi diventano il continuo dei modi di bulk del film mentre per ciascun modo si ha una diversa soglia ovvero un valore di k_{\parallel} al di sotto del quale non si ha propagazione di quel modo guidato come

si vede in figura 2.9. I valori soglia sono raggiunti da tutte le branche in corrispondenza della velocità trasversale del substrato.

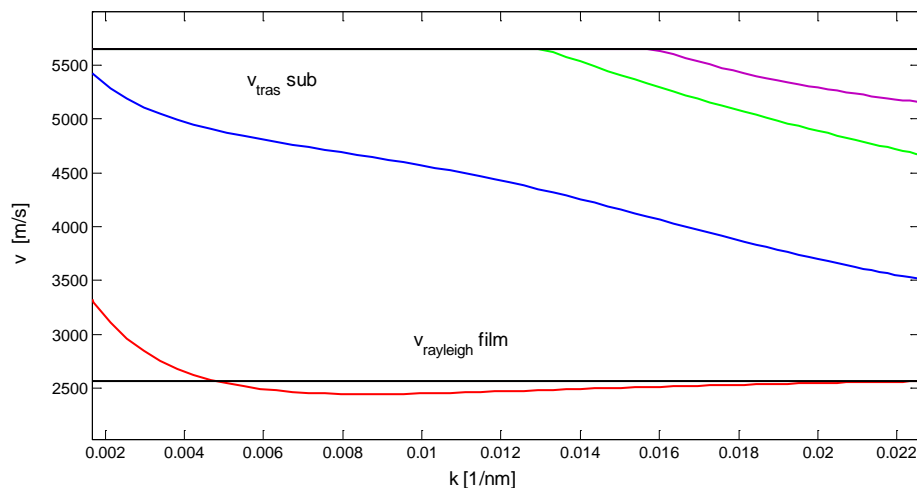


Figura 2.10 Relazione di dispersione teorica di un film di tungsteno (200nm) depositato su silicio (2000nm).

Come si vede dal confronto tra la figura 2.9 e la figura 2.10, nelle quali si è utilizzato lo stesso intervallo di k , aumentando lo spessore del film da 200 a 500 nanometri aumenta il numero di modi sagittali. Entrambe le relazioni di dispersione sono state ricavate con i valori riportati in tabella 2.3 in cui sono presenti anche i valori nominali relativi all'altro materiale argomento di questa tesi vale a dire il tantalio. Esistono altri tipi di modi che si possono propagare come i già citati modi di Love. Tuttavia, nei metalli, come i campioni analizzati in questa tesi, i modi di Love non causano un corrugamento della superficie libera e non causano alcun scattering di luce. Essi quindi non sono osservabili con la spettroscopia Brillouin e quindi non saranno ulteriormente considerati.

Materiale	$c_{11}(GPa)$	$c_{12}(GPa)$	$v_l(\frac{m}{s})$	$v_t(\frac{m}{s})$	$v_r(\frac{m}{s})$	$\rho(\frac{Kg}{m^3})$
TANTALIO	286	147	4144	2043	1912	16650
TUNGSTENO	523	203	5231	2860	2646	19250
SILICIO	166	63.9	8945	5341	4890	2330

Tabella 2.3 Valori nominali delle proprietà elastiche e della densità usati per il calcolo delle relazioni di dispersione [16].

Spettroscopia Brillouin

3.1 Introduzione

In questo capitolo si analizzerà la teoria che sta alla base della spettroscopia Brillouin. Si discuterà quindi la diffusione della luce in un materiale con particolare attenzione alla componente elastica e a quella anelastica dandone una spiegazione dal punto di vista classico e quantistico. Le leggi che si otterranno saranno sfruttate e verificate nel capitolo sull'analisi ed elaborazione dei dati. Lo studio della diffusione della luce ha radici antiche[11]. Nel 1899 Lord Rayleigh notò che la luce diffusa da particelle sferiche con lunghezza d'onda minore della distanza media tra loro (in modo da avere un comportamento diffusivo indipendente di ciascuna particella) e maggiore del loro raggio aveva un intensità proporzionale a λ^{-4} . Nel 1922 Brillouin si accorse che le onde elastiche di lunghezza d'onda confrontabile con quella della luce incidente potevano diffonderla. Negli anni 20 gli studi di Raman diedero importanti contributi all'analisi delle eccitazioni in strutture molecolari. Le difficoltà sperimentali incontrate prima degli anni '60 erano legate al non avere una strumentazione atta a misurare fenomeni di diffusione anelastica che hanno una bassa probabilità di accadimento. Con l'introduzione della tecnologia dei laser nel mondo scientifico si sono avuti notevoli progressi nella spettroscopia per diffusione della luce grazie alla loro ottima monocromaticità, alla coerenza, alla collimazione e potenza. Tipicamente la luce diffusa da un campione è in gran parte elastica con energia quindi pari a quella incidente. Tale componente elastica è rappresentata negli spettri come quello in figura 3.1 dal picco centrale detto anche di Rayleigh. Gli altri picchi sono dovuti a diffusione

anelastica con spostamenti in energia o frequenza dal picco centrale. Nei picchi di diffusione anelastica Raman si hanno spostamenti in termini di numero d'onda tipicamente da 100cm^{-1} a 1000cm^{-1} rispetto al picco elastico. Essi sono dovuti all'interazione della luce con le vibrazioni interne delle molecole o ottiche nei cristalli. Argomento di studio di tale tesi sono invece i picchi anelastici Brillouin che hanno invece spostamenti relativi dell'ordine 1cm^{-1} ° anche meno.

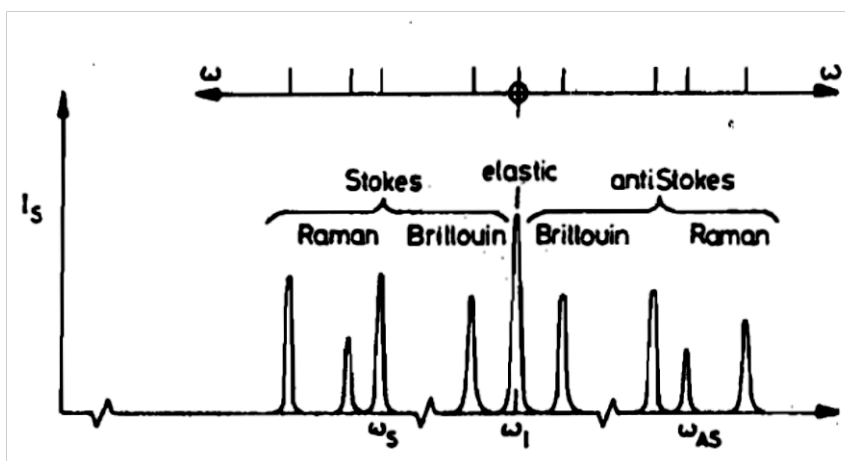


Figura 3.1 Tipico spettro che mostra l'intensità di luce diffusa in funzione della frequenza dove si nota il picco elastico al centro e i picchi Raman e Brillouin [11].

A sinistra nello spettro in figura notiamo un primo picco denominato Stokes ad energia minore del picco elastico centrale, a destra si nota il picco Anti-Stokes ad energia maggiore. Daremo in seguito un'interpretazione quantistica di tali picchi che rappresentano dei contributi all'intensità anelastica di diffusione della luce.

3.2 Teoria classica dello scattering Brillouin

Consideriamo ora una luce laser di lunghezza d'onda λ_0 che incide su una superficie con angolo θ rispetto alla normale come si nota dalla figura 3.2 in cui sono presenti 2 geometrie di scattering molto usate [5].

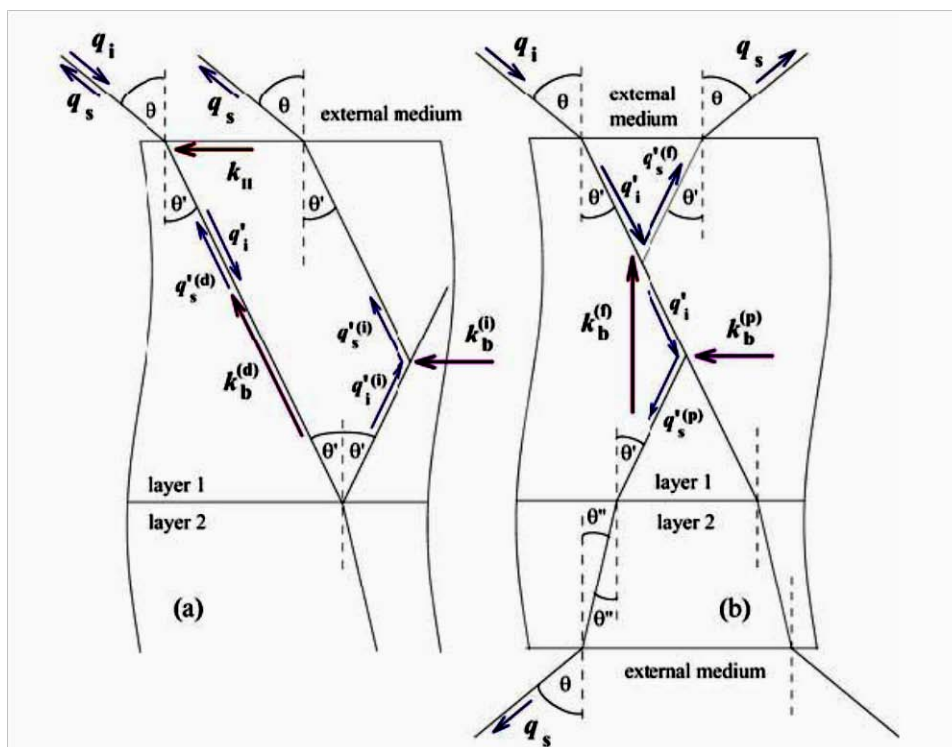


Figura 3.2 Due tipi di geometria di scattering di luce da parte di onde acustiche : a) backscattering b) forward scattering [5].

Il processo di scattering anelastico è legato ai moti vibrazionali del materiale a livello microscopico originati dall'agitazione termica degli atomi che lo compongono. Tali vibrazioni generano classicamente delle onde acustiche. Al passaggio di un'onda luminosa con determinate caratteristiche si può avere una variazione modulata, dinamica e periodica dell'indice di rifrazione del materiale. Tale fenomeno è comparabile con la diffrazione alla Bragg di raggi X in un cristallo ed è denominato effetto elasto-ottico. Le onde acustiche formano quindi un reticolo di diffrazione dinamico e ciò è alla base dello scattering Brillouin. Se ϕ è l'angolo di scattering come si nota dalla figura 3.3 per avere interferenza costruttiva tra un elevato numero di onde bisogna imporre la condizione di Bragg :

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

dove $\lambda_{acustica}$ è la lunghezza d'onda delle onde acustiche e n è l'indice di rifrazione del mezzo.

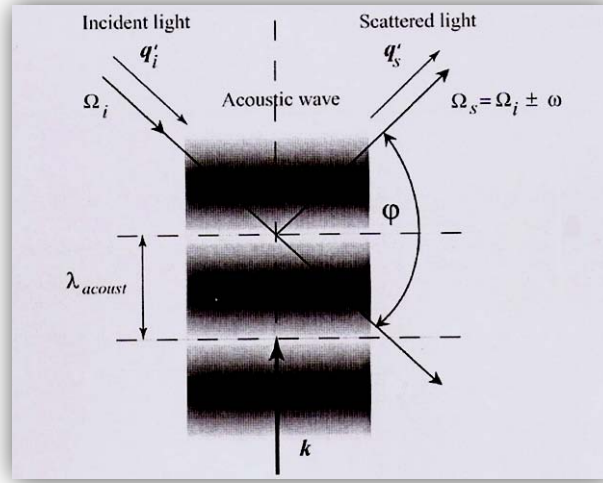


Figura 3.3 Visualizzazione della geometria e dei parametri di scattering [5].

Poiché il reticolo di diffrazione dinamico si muove con una certa velocità $c_{acustica}$, si ha l'effetto Doppler sia in assorbimento che in riemissione dell'onda che implica uno shift in frequenza delle onde luminose diffuse rispetto alle onde riflesse elasticamente pari a

$$\Delta f = \frac{2nc_{acustica} \sin\left(\frac{\phi}{2}\right)}{\lambda_0} \quad (3.2)$$

Tale equazione può essere riscritta sfruttando la (3.1) :

$$\Delta f = \frac{c_{acustica}}{\lambda_{acustica}} = f_{acustica} \quad (3.3)$$

Nella spettroscopia Brillouin si misurano proprio tali shift in frequenza per risalire alle frequenze delle onde acustiche. Le equazioni scritte sono tratte dalla fisica ondulatoria classica. Si può far vedere che un approccio quantitativo quantistico è indispensabile a energie termiche basse se comparate con le energie dei modi acustici. Anche se negli esperimenti trattati in questa tesi non siamo in tali condizioni viene ora trattata la teoria quantistica dello scattering Brillouin. Ciò permetterà di far vedere che, sotto alcune ipotesi, si ritornerà alla legge di Bragg ricavata classicamente e si daranno inoltre informazioni sull'intensità dei picchi Stokes e Anti-Stokes e sulla loro forma.

3.3 Teoria quantistica dello scattering Brillouin

Le onde elettromagnetiche vengono viste nella teoria quantistica come un insieme di pacchetti energetici chiamati fotoni, mentre le onde acustiche vengono viste come un insieme di fononi ovvero i quanti di vibrazione reticolare riferendosi ad esempio ad un solido cristallino [5]. Analizziamo dunque lo scattering anelastico di fotoni da parte di fononi di bulk. Imponiamo quindi il principio di conservazione della quantità di moto :

$$\mathbf{q}_s' - \mathbf{q}_i' = \pm \mathbf{k} \quad (3.4)$$

dove $\mathbf{q}_s' = n\mathbf{q}_s$ è il vettore d'onda del fotone scatterato nel mezzo e $\mathbf{q}_i' = n\mathbf{q}_i$ è il vettore d'onda del fotone incidente nel mezzo legati ai rispettivi vettori d'onda nel vuoto dall'indice di rifrazione medio del mezzo mentre \mathbf{k} è il vettore d'onda del fonone. Si noti come il più

nell'equazione 3.4 sia riferito all'evento Anti-Stokes quindi al fotone diffuso ad energia maggiore di quella incidente e il meno all'evento Stokes per cui il fotone diffuso ha energia minore di quella incidente. Imponiamo anche il principio di conservazione dell'energia :

$$\Omega_s - \Omega_i = \pm \omega(\mathbf{k}) \quad (3.5)$$

dove Ω_s è la frequenza del fotone diffuso e Ω_i è la frequenza del fotone incidente. Le equazioni 3.4 e 3.5, unitamente alla grande differenza tra le velocità ottiche e quelle acustiche, implicano che

$$\Omega_s \simeq \Omega_i \quad (3.6)$$

e se conseguentemente assumiamo che fotone diffuso ed incidente vedano lo stesso indice di rifrazione si ha inoltre :

$$\begin{aligned} q_i' c &= n \Omega_i \\ q_s' c &= n \Omega_s \end{aligned} \quad (3.7)$$

e come si nota dalla figura 3.3 applicando il teorema di Carnot

$$k^2 = q_i'^2 + q_s'^2 - 2q_i' q_s' \cos \phi \quad (3.8)$$

e utilizzando ad esempio l'evento Stokes si arriva a

$$\frac{k^2 c^2}{n^2} = \omega^2 + 4\Omega_i^2 \left(1 - \frac{\omega}{\Omega_i}\right) \sin^2 \left(\frac{\phi}{2}\right) \quad (3.9)$$

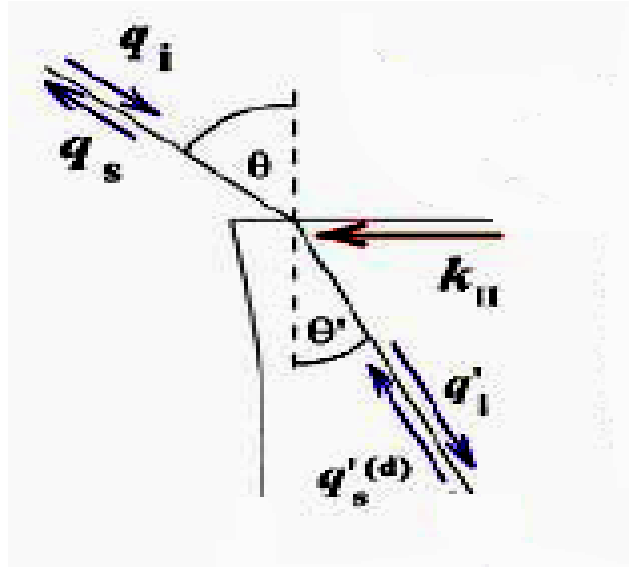


Figura 3.4 Visualizzazione del vettore d'onda del fotone incidente e diffuso nel vuoto e nel mezzo [5].

Lo shift in frequenza $\Delta f = \frac{\omega}{2\pi}$ è molto piccolo (valori tipici sono $\sim 10^{10} \text{ Hz}$) comparato con la frequenza dei fotoni incidenti (valori tipici sono $\sim 10^{14} \text{ Hz}$). Inoltre $\Omega_s \simeq \Omega_i$ e $|\mathbf{q}_s'| \simeq |\mathbf{q}_i'| = \frac{2\pi}{\lambda_0}$ per cui si ottiene infine

$$|k| = \frac{2\pi}{\lambda_{acustica}} = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \sin\left(\frac{\phi}{2}\right) \quad (3.10)$$

L'equazione 3.10 nelle approssimazioni dette non è altro che la relazione di Bragg ricavata dalla teoria classica.

Diamo ora un'interpretazione quantistica ai picchi dei fotoni diffusi in modo anelastico. Il picco Stokes, che si nota a sinistra nello spettro in figura 3.5 è spiegabile con la creazione di un fonone da parte di un fotone che quindi scatterando ha un'energia degradata rispetto al fotone incidente. Il picco Anti-Stokes a destra nello spettro corrisponde invece all'assorbimento da parte del fotone di energia dal fonone che scompare. Il fotone diffuso in tal caso ha un'energia maggiore rispetto a quello incidente.

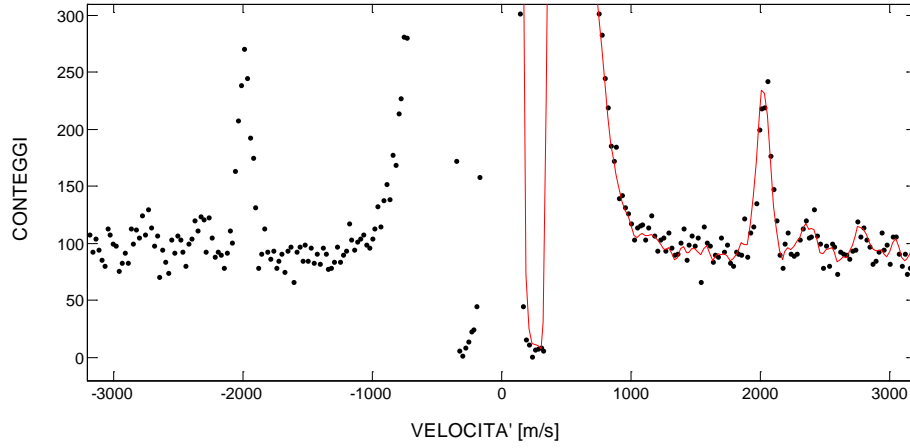


Figura 3.5 Tipico spettro di luce diffusa in cui si notano il picco elastico centrale e i picchi Stokes e anti-Stokes.

In generale infatti il numero di fononi non si conserva. In un reticolo cristallino, dal punto di vista quantistico, in prima approssimazione, la vibrazione termica degli atomi attorno alle loro posizioni di equilibrio è descritta da un sistema di tanti oscillatori indipendenti con energia $h\nu$ dove h è la costante di Planck e ν è la frequenza di oscillazione dell'oscillatore [11]. Tale vibrazione termica origina dei modi collettivi fononici. Se n_q è la popolazione iniziale del modo fononico l'intensità dei picchi rispettivamente Stokes e anti-Stokes è legata agli elementi di matrice:

$$I_- \propto | \langle n_q + 1 | u | n_q \rangle |^2 \propto n_q + 1 \quad (3.11)$$

$$I_+ \propto | \langle n_q - 1 | u | n_q \rangle |^2 \propto n_q \quad (3.12)$$

dove u è l'energia potenziale. Il numero medio di occupazione fononica è dato dalla distribuzione di Planck

$$\langle n_q \rangle = \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{k_b T}} - 1} \quad (3.13)$$

dove k_b è la costante di Boltzmann e T è la temperatura in Kelvin del materiale. Perciò si può notare che il rapporto tra le 2 intensità è

$$\frac{I_+}{I_-} = \frac{\langle n_q \rangle}{\langle n_q \rangle + 1} = e^{-\frac{h\nu}{k_b T}} \quad (3.14)$$

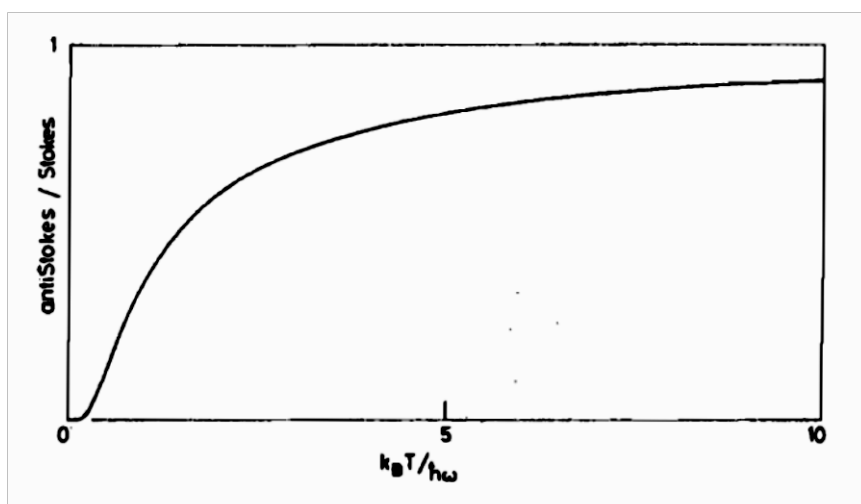


Figura 3.6 Andamento del rapporto delle intensità tra i picchi anti-Stokes e Stokes [11].

Come si nota dalla figura 3.6 a temperature basse tale rapporto diventa sempre più piccolo in quanto i fononi termici disponibili per l'annichilamento sono sempre meno. Per quanto riguarda gli esperimenti condotti in questa tesi il confronto tra energie di vibrazione termica e le energie delle onde generate nel solido permette di dire con buona approssimazione che i due picchi hanno quasi la stessa intensità, infatti posto $T = T_{ambiente}$ si ha $k_b T \cong 25 \text{ meV}$ e $\lambda \cong 1 \text{ cm}$ e quindi si ottiene

$$\frac{I_+}{I_-} = e^{-\frac{h\nu}{k_b T}} \cong 0,995 \quad (3.15)$$

Lo stesso discorso non vale per la spettroscopia Raman per cui in termini di numero d'onda si ha un intervallo che va da 100 cm^{-1} a 1000 cm^{-1} .

Considerando una luce laser in prima approssimazione monocromatica che incide su un cristallo trasparente la forma dei picchi Brillouin è

legata a vari parametri tra cui la risoluzione strumentale sperimentale, la geometria di scattering, l'anisotropia delle velocità dei modi fononici e il tempo di vita dei fononi. Si può far vedere che la forma di riga spettrale è ben approssimata da una lorentziana

$$S(\omega + q) = \frac{\Gamma_q}{\pi} [(\omega \pm \omega_i \mp \omega)^2 + \Gamma_q^2] \quad (3.16)$$

$$\Gamma_q = \tau_q^{-1} = \alpha_q v \quad (3.17)$$

dove α_q è il coefficiente di attenuazione del suono e τ_q è il tempo di vita dei fononi.

3.4 Geometria utilizzata e tipo di interazioni

Negli esperimenti fatti nel lavoro di tesi si è utilizzata la configurazione in backscattering. Con tale tipo di geometria l'angolo di incidenza è uguale a quello di diffusione per cui, riferendoci alla figura 3.3, si ha $\phi = \pi$. Considerando quindi il passaggio di fotoni dal vuoto ad un mezzo con tale geometria l'equazione (3.10) si riduce allora a

$$|k| = \frac{2\pi}{\lambda_{acustica}} = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \quad (3.18)$$

o, in termini di velocità dell'onda acustica, a

$$c_{acustica} = |\Delta\omega| \frac{\lambda_0}{4\pi n} \quad (3.19)$$

dove si nota indipendenza dall'angolo di incidenza. Consideriamo ora il caso in cui si ha un film deposto su substrato e la superficie di separazione riflette il fotone inviato dal fascio laser riferendoci alla figura 3.7, anche se nei campioni metallici, come quelli analizzati in questa tesi, lo scattering secondo questa geometria non avviene.

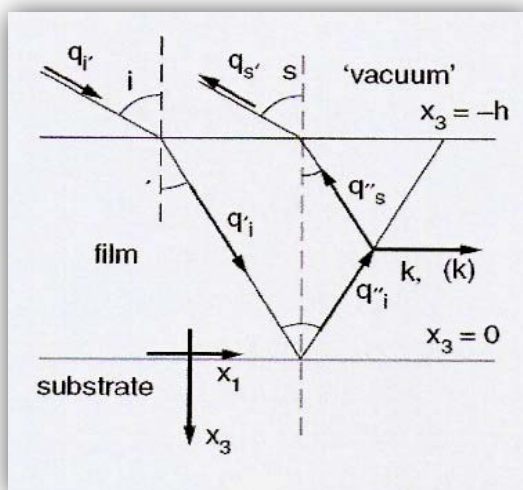


Figura 3.7 Geometria di backscattering con film supportato [4].

Dopo la riflessione il fotone interagisce con un fonone di bulk viaggiante in direzione parallela alla superficie. In termini di vettori d'onda del fotone incidente e diffuso si ha una variazione pari a

$$\Delta k = 2k \sin \alpha \quad (3.20)$$

dove α è l'angolo di incidenza e di riflessione all'interfaccia. Applicando la legge di Snell con θ angolo di incidenza del laser rispetto alla normale alla superficie

$$\sin \theta = n \sin \alpha \quad (3.21)$$

si arriva alla seguente relazione per la velocità dell'onda acustica

$$c_{acustica} = |\Delta\omega| \frac{\lambda_0}{4\pi \sin \theta} \quad (3.22)$$

Supponendo che non vi siano effetti di anisotropia imponendo l'indipendenza della velocità dei fononi di bulk dall'angolo di incidenza θ si deve avere

$$|\Delta\omega| \propto \sin \theta \quad (3.23)$$

Analizziamo infine il caso sempre in condizioni di backscattering di interazione dei fotoni inviati con fononi che viaggiano parallelamente alla superficie in una zona limitrofa ad essa come mostra la figura 3.8.

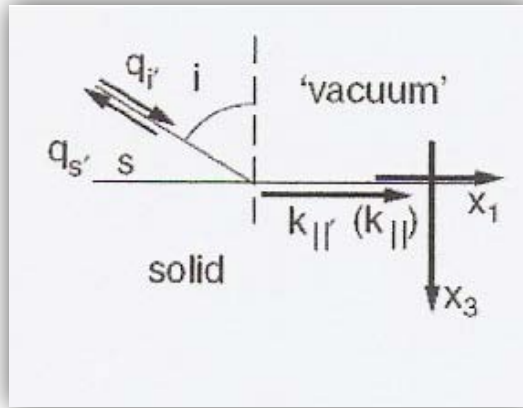


Figura 3.8 Geometria di backscattering con film opaco [4].

Anche in tal caso, usando la lunghezza d'onda del vuoto, si arriva ad un'equazione per la velocità dei fononi acustici :

$$c_{acustica} = |\Delta\omega| \frac{\lambda_0}{4\pi \sin \theta} \quad (3.24)$$

Per spessori del film molto maggiori della lunghezza d'onda si ha la condizione (3.23) per cui tale velocità non dipende da θ . Nel caso in cui invece le 2 grandezze siano comparabili la velocità dipende da θ .

Set up sperimentale

4.1 Introduzione

L'apparato sperimentale utilizzato è costituito in primo luogo da un laser con un sistema di raffreddamento ad acqua ed un alimentatore. Quindi vi è un sistema ottico, formato da lenti, specchi ed obiettivi, atto a convogliare la luce laser prima sul campione e poi al pinhole di ingresso di un interferometro Fabry-Perot tandem. Tale interferometro è poi collegato ad un fototubo e ad un preamplificatore. Tramite un sistema di acquisizione della misura in forma digitale quindi si riesce ad avere uno spettro su una piattaforma grafica con vari comandi di visualizzazione e gestione dell'informazione ottenuta. Sono presenti anche degli oscilloscopi utili nell'allineamento degli specchi dell'interferometro, delle viti finemente regolabili che agiscono sulla posizione del campione e una leva ottica a monte del pinhole di ingresso dell'interferometro utili per fare lo zero degli angoli, per la messa a fuoco dell'ottica esterna al Fabry-Perot e per all'allineamento del fascio. E' presente anche un sistema antivibrante e un motorino per la rotazione del supporto che contiene il campione dotato di elevata precisione nella determinazione dell'angolo di rotazione (di 0.006° ogni grado). La rotazione del campione avviene su un intervallo che va da 0 a 70 gradi oltre cui le sezioni d'urto di scattering anelastico si riducono molto. Gli esperimenti sono stati fatti in atmosfera controllata tramite un condizionatore in quanto la bontà della misura e dell'allineamento del fascio dipende molto dall'avere condizioni di temperatura e pressione il più possibile costanti. Al variare di tali parametri le dimensioni, in particolare lo spessore delle lenti ad esempio, varia sensibilmente. In figura 4.1 è mostrata una schematizzazione grafica dei componenti principali del set-up sperimentale utilizzato, mentre la figura 4.2 evidenzia in foto alcuni particolari. Dalla figura 4.1 si può notare che a valle del laser c'è un beam

spletter che divide il fascio in 2 componenti : una principale che è inviata al campione e una ausiliaria, una decina di volte meno intensa, che è inviata all'interferometro ed è usata, vista l'elevata intensità del picco elastico, per l'allineamento degli specchi dell'interferometro. Inoltre si nota una lamina a $\lambda/2$ che modifica la polarizzazione del fascio massimizzando la probabilità di interazione fotone e fonone acustico ponendola, nel nostro caso, nel piano sagittale del campione.

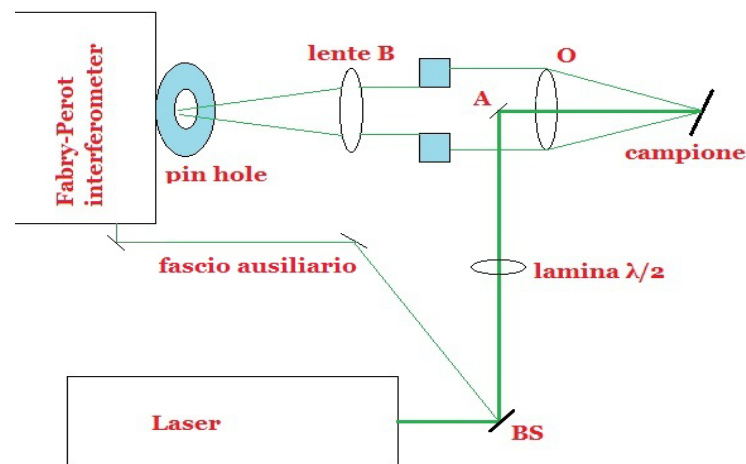


Figura 4.1 Schematizzazione dell'apparato sperimentale con i componenti principali



Figura 4.2 Alcuni particolari dell'apparato sperimentale

4.2 Laser

Il laser utilizzato è un Coherent Innova 304, di classe 4, che opera in continua con una potenza complessiva massima pari a 4 W. Il principio di funzionamento fisico è l'eccitazione elettronica dell'Ar attraverso scariche elettriche su livelli energetici eccitati di Ar^{++} . La diseccitazione avviene su molte lunghezze d'onda come mostra lo schema a livelli in figura 4.3 e in particolare le massime potenze si hanno nel blu (488 nm) e nel verde (514,5 nm). Attraverso un prisma di Newton si seleziona quest'ultima riga spettrale allontanandosi dalle lunghezze d'onda di assorbimento del silicio che costituisce il substrato dei nostri film.

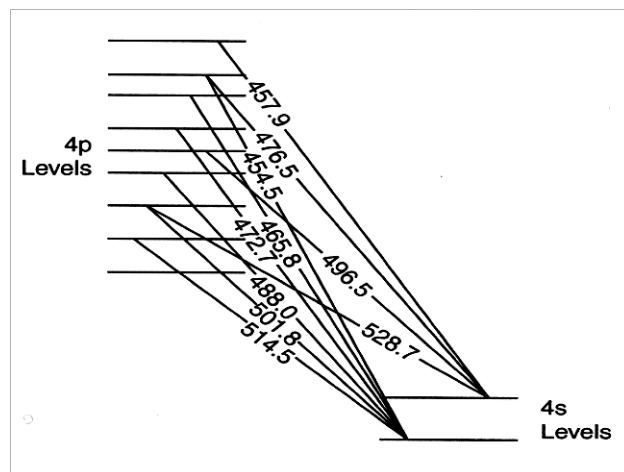


Figura 4.3 Schema dei livelli energetici del laser ad Argon [12]

Tale prisma è contenuto nella cavità risonante che costituisce il laser. Essa è delimitata da degli specchi, uno dei quali semiriflettente, che permettono, attraverso la presenza del materiale attivo, l'amplificazione della radiazione. Come si nota in figura 4.5 per il nostro laser il guadagno supera le perdite in una banda di 6 GHz che corrispondono, vista la lunghezza della cavità, ad una cinquantina di modi stazionari oscillanti [13]. La necessità di misurare shift di frequenza dell'ordine del GHz però impone una monocromaticità ancora più spinta. Per tale scopo come si nota dalla figura 4.4 è presente un disco semitrasparente di etalon che seleziona ulteriormente una banda molto stretta, al limite formata da un solo modo, tramite il processo di sovrapposizione

costruttiva delle onde che si riflettono e vengono infine trasmesse con intensità massima per

$$d = m \frac{\lambda}{2}$$

(4.1)

con d spessore dell'etalon, $\lambda = \frac{\lambda_0}{n}$ la lunghezza d'onda della radiazione nell'etalon e m un numero intero. Naturalmente cambiando la temperatura cambia d poiché cambia l'indice di rifrazione n ed è per questo che, per evitare il salto da un modo all'altro, una funzione automatica di inseguimento di modo regola la temperatura dell'etalon fissando una determinata lunghezza d'onda.

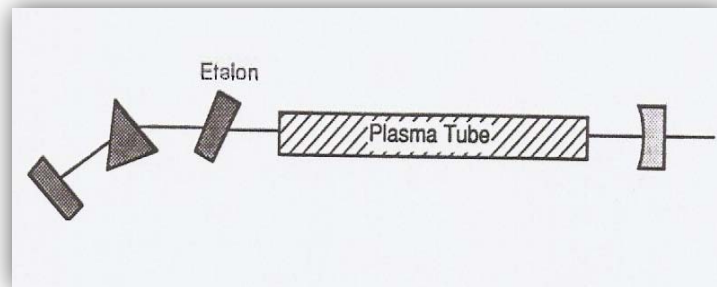


Figura 4.4 Componenti del laser : si notano gli specchi, il prisma di Newton e l'etalon.

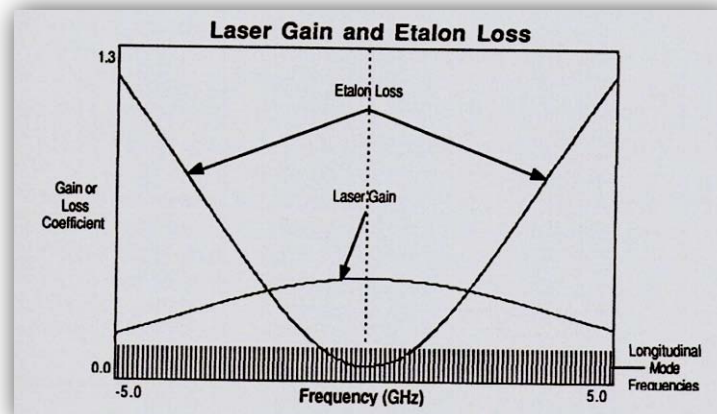


Figura 4.5 Curva del guadagno del laser con e senza etalon in funzione della frequenza [13].

4.3 Interferometro Fabry-Perot tandem

Come accennato nel capitolo precedente vi è la necessità di risolvere shift in frequenza dell'ordine dei GHz. Questo comporta come visto l'uso dell'etalon e anche l'utilizzo di un interferometro Fabry-Perot multipasso in versione tandem. L'interferometro Fabry-Perot, similmente al laser, è formato da una cavità risonante contenuta tra una coppia di specchi semiriflettenti [14]. All'uscita, come si nota dalla figura 4.6 si ha una sovrapposizioni costruttiva di onde se

$$2d = m\lambda \quad (4.2)$$

con d distanza tra gli specchi λ la lunghezza d'onda e m numero intero.

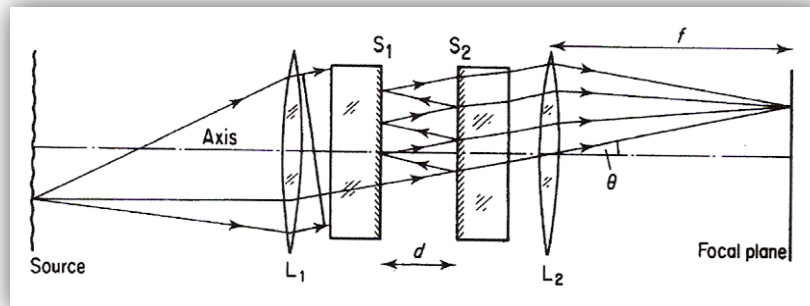


Figura 4.6 Schematizzazione di un interferometro Fabry-Perot [14].

La condizione imposta dall'equazione 4.2 mostra che esistono m valori di frequenza per cui si hanno i massimi di trasmissione :

$$v_m = m \frac{c}{2d} \quad (4.3)$$

Si definisce perciò FSR ovvero Free Spectral Range la spaziatura tra una di queste frequenze e l'altra :

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

Si riesce inoltre a pervenire ad una formula per l'intensità trasmessa data dalla funzione di Airy per l'intensità massima I_{max}

$$I = \frac{I_{max}}{(1 - R^2) + 4R \sin^2\left(\frac{\varphi}{2}\right)} \quad (4.5)$$

dove φ è lo sfasamento dell'onda in 2 passate nella cavità risonante. Un altro parametro importante da definire, detto finesse, è il rapporto tra la distanza tra 2 massimi consecutivi e la larghezza a metà altezza dei massimi :

$$F = \pi \frac{\sqrt{R}}{1 - R} \quad (4.6)$$

dove R rappresenta l'intensità di riflessione degli specchi considerata uguale per entrambi. Nella figura 4.6 è mostrato l'andamento della funzione di Airy in scala logaritmica e lineare al variare della finesse.

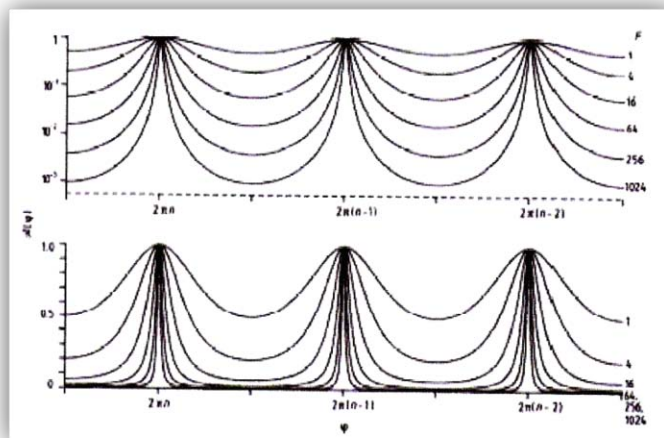


Figura 4.7 Funzione di Airy al variare della finesse [14].

Si nota che i massimi di trasmissione si hanno per $\varphi = 2m\pi$ e all'aumentare della finesse sono sempre più definiti e questo rappresenta naturalmente la situazione ottimale da ricercare. Si definisce inoltre contrasto la quantità

$$C = \frac{1 + R^2}{1 - R^2} \quad (4.7)$$

Per il nostro interferometro $C \cong 40,3$ poiché $R \cong 0,94$ vale a dir che le perdite ad esempio per non idealità degli specchi si aggirano al 6%. Il contrasto ottenibile con un singolo Fabry-Perot è insufficiente a risolvere i picchi anelastici della spettroscopia Brillouin dal rumore naturalmente presente soprattutto per lo scattering di superficie vista la vicinanza al picco elastico e le basse sezione d'urto. Ciò che si può fare allora è far passare più volte il fascio nell'interferometro migliorando il contrasto e la finesse. Questo processo è detto multi-pass. Oltre le 5 passate però non è più conveniente visto che si fanno sentire troppo le perdite relative alla non idealità degli specchi che comportano un'attenuazione del segnale che aumenta all'aumentare del numero di passate. Inoltre nello spettro ottenuto sono presenti picchi spuri, avendo una banda maggiore del FSR, in quanto la funzione di Airy ha infiniti massimi. Si può pensare allora di mettere in serie 2 o più interferometri con distanze tra gli specchi diverse. Anche in tal caso sorge il problema di picchi strumentali che nascono dalla sovrapposizione di minimi secondari della funzione di Airy relativi ad interferometri diversi. Per tale motivo nel 1980 Sandercock propose la configurazione con 2 interferometri in serie rappresentata in figura 4.8.

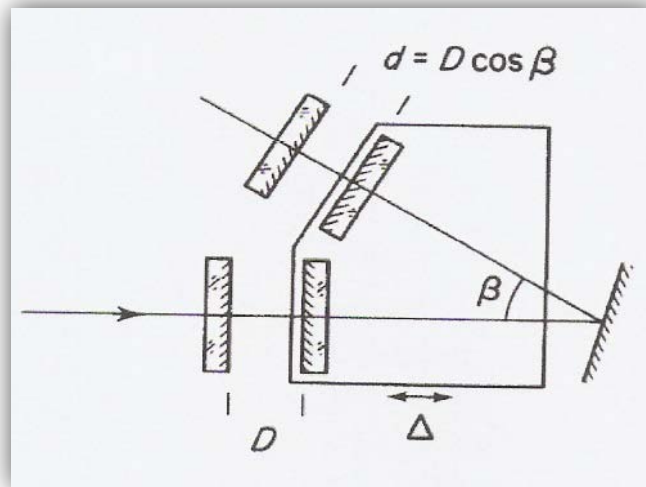


Figura 4.8 Geometria dell'interferometro Fabry-Perot tandem utilizzato [9].

Tale geometria prevede il legame tra le 2 distanze degli specchi d e D dato dalla seguente relazione :

$$\frac{D}{d} = \frac{D}{D \cos \beta} = \frac{1}{\cos \beta} \quad (4.8)$$

dove β è l'angolo tra gli assi dei 2 interferometri. Tramite tale geometria se varia la distanza tra gli specchi di un interferometro, anche per errore, cambia proporzionalmente anche quella relativa al secondo interferometro e si mantiene costante il rapporto identificato dalla 4.8. Dal punto di vista operativo dopo aver acceso il sistema di raffreddamento, il laser, e il resto della strumentazione si posiziona il campione, si fa lo zero degli angoli e si mette a fuoco l'ottica esterna, ovvero a monte del pinhole di ingresso all'interferometro, agendo sulla leva ottica e sul carrello del supporto del campione. E' necessario poi fissare il FSR (con un valore dell'ordine delle decine di GHz) ovvero la distanza tra gli specchi (con un valore di alcuni mm) secondo la definizione 4.4. Tale distanza viene posta in modo da avere un massimo di trasmissione relativamente ai 514 nm della luce laser incidente che rappresenta anche la lunghezza d'onda del picco elastico diffuso. Tale distanza viene fatta quindi variare di un ordine di interferenza (o meno)

per scansionare il FSR imposto, spostando il massimo di trasmissione all'interno di tale intervallo. Questa variazione chiaramente modifica la distanza tra i massimi della funzione di Airy e anche il FSR ma solo di pochi MHz e quindi di una quantità ininfluyente. La scansione è a passi uguali e discreti e il FSR si può pensare quindi diviso in canali. Il numero di canali in cui è suddivisa la banda è legato alla larghezza dei massimi della funzione di Airy ovvero alla Finesse e da ciò dipende la risoluzione della misura. Un giusto compromesso tra perdita di informazione e perdita di tempo è impostare un numero di canali di poco maggiore a due volte la Finesse. Nel nostro caso avendo un interferometro tandem e multi-pass con $F \cong 100$ si utilizzano 256 canali.

Nascita e morfologia di film nanostrutturati di tungsteno e tantalio

5.1 Introduzione

Il tungsteno e il tantalio sono metalli refrattari con alta temperatura di fusione e buona conducibilità termica (170 W/mK per il tungsteno a temperatura ambiente) che presenta una debole decrescita con l'aumento della temperatura. Il tungsteno prevalentemente ha una struttura cristallina nella fase α di tipo cubico a corpo centrato e, a livello superficiale, vi è la formazione di uno strato di ossido che oppone resistenza agli attacchi acidi. L'ossido di tungsteno ha una struttura di tipo perovskite per cui ogni atomo di tungsteno è legato ad altri 6 tramite 6 atomi di ossigeno e può assumere diverse fasi con la stessa base (WO_3) dipendenti dalla modalità di crescita. Quando tale ossido adsorbe gas quali NO e H_2 subisce un cambiamento di conducibilità elettrica e quindi è usato per la costruzione di sensori. Il tantalio cristallizza per lo più nella fase α con simmetria cubica a corpo centrato. Le proprietà di questi 2 materiali sono riassunte nelle tabelle 5.1 e 5.2. La lega tungsteno tantalio che costituisce i campioni analizzati è creata per ablazione laser attraverso la tecnica PLD (pulsed laser deposition) descritta nel capitolo successivo.

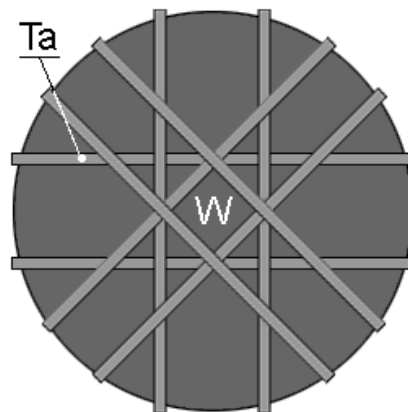


Figura 5.1 Rete di tantalio su disco di tungsteno [15].

A differenza della lega tungsteno renio che ha maggiori pregi dal punto di vista delle proprietà meccaniche tali leghe hanno un costo contenuto. Inoltre rispetto al tungsteno puro si ha un miglioramento delle proprietà meccaniche come ad esempio duttilità e malleabilità, l'aumento del coefficiente di Poisson ed anche un miglioramento per quanto riguarda la ritenzione di idrogeno. Mentre il tungsteno, soprattutto se ha pochi difetti, ha un'interazione endotermica con l'idrogeno per cui la sua solubilità aumenta all'aumentare della temperatura, il tantalio presenta invece affinità chimica con questo elemento. Esso ha un'interazione di tipo esotermica con solubilità che diminuisce all'aumentare della temperatura.

Simbolo chimico e numero atomico	W 75
Punto di ebollizione	5555 °C
Punto di fusione	3422 °C
Calore specifico	132 J/kgK
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
Conduttività termica	170 W/mK
Modulo di Young	411 Gpa
Modulo di bulk	310 Gpa
Resistività	5·10 ⁻⁸ Ωm

Tabella 5.1 Alcune proprietà del tungsteno cristallino [16].

Simbolo chimico e numero atomico	Ta 73
Punto di ebollizione	5458 °C
Punto di fusione	3017 °C
Calore specifico	140 J/kgK
Densità	16650 kg/m ³
Durezza di Mohs	6,5
Modulo di Poisson	0,34
Modulo di taglio	69 Gpa
Velocità del suono	3400 m/s
Conduttività termica	57 W/mK
Modulo di Young	186 Gpa
Modulo di bulk	200 Gpa
Resistività	13,5·10 ⁻⁸ Ωm

Tabella 5.2 Alcune proprietà del tantalio cristallino [16].

5.2 Tecnica di deposizione e tipi di crescita del film

La tecnica usata prevede l'uso di un fascio laser che impatta su un bersaglio formando una piuma che permette la deposizione del film sul substrato. Tale scopo si ottiene tramite impulsi laser del ns ad elevata energia. Il laser utilizzato (Powerline II 8010) è allo stato solido con Nd:YAG come mezzo attivo e ogni impulso generato con il metodo del Q-switching dura 5-7 ns con un energia massima di 180 mJ e una lunghezza d'onda di 1064 nm che attraverso 2 cristalli non lineari viene portata a 266 nm. Vi è inoltre un sistema di focalizzazione del fascio laser sul bersaglio. Il bersaglio è contenuto in una camera a vuoto in acciaio con la possibilità di inserimento di un gas ad una certa pressione. I campioni analizzati in tale tesi sono stati realizzati in vuoto con pressioni tra $10^{-3} - 10^{-6} Pa$ attraverso una pompa scroll e una pompa turbomolecolare. Per fare in modo di depositare un film sottile (del μm o meno) si pone davanti al bersaglio un substrato che nel nostro caso è costituito da silicio. L'apparato sperimentale di deposizione è mostrato

schematicamente in figura 5.2 dove si può notare che il bersaglio viene ruotato per garantire l'uniformità del processo di ablazione del laser attraverso dei motorini elettrici. La figura 5.3 rappresenta una fotografia della camera di deposizione.

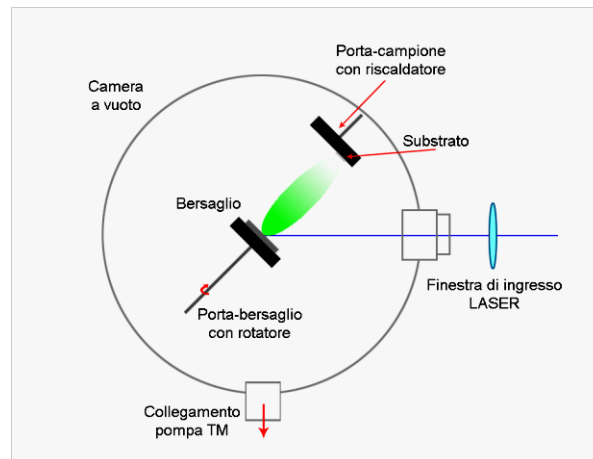


Figura 5.2 Schematizzazione dell'apparato di deposizione dei film [15].

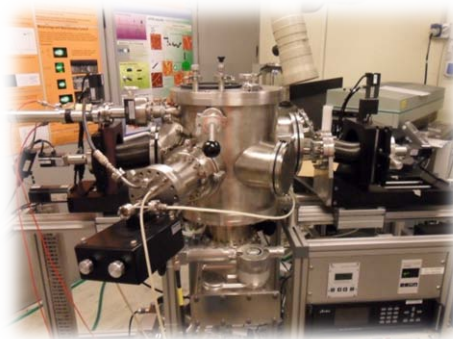


Figura 5.3 Fotografia della camera di deposizione [10].

I parametri di controllo della struttura del film depositato sono molteplici come la frequenza di ripetizione degli impulsi laser che regola la sua velocità di crescita, la temperatura del substrato, la fluenza energetica dei fotoni del laser. Aumentando quest'ultima ad esempio è chiaro che aumenta l'energia delle specie ablate e la densità ionica del plasma. Un parametro importante è la distanza tra target e substrato. Nel caso di deposizioni fatte in assenza di gas ambientale la morfologia del

film non ne è influenzata ma l'energia delle specie che arrivano al substrato, a parità di altri parametri, diminuisce all'aumentare di tale distanza. Inoltre, in tal caso la densità e lo spessore al centro del film diminuisce mentre la sua area di distribuzione aumenta. Inoltre si ha una dipendenza del massimo spessore centrale del film anche dalla forma della piuma laser del tipo d^{-n} dove d è la distanza tra target e substrato e $n = 0$ per piume perfettamente direzionate e $n = 2$ per piume perfettamente sferiche. La forma funzionale del profilo del film può essere ben espressa da una gaussiana.

Per quanto concerne invece i meccanismi di crescita del film sul substrato se ne distinguono 3 tipi, per ciascuno dei quali si hanno diversi parametri controllabili di deposizione e una diversa interazione con il substrato e struttura morfologica. Nel caso in cui l'energia di coesione tra gli atomi della specie depositata è maggiore di quella tra quest'ultimi e gli atomi del substrato si ottiene un film irregolare e con elevata rugosità superficiale. In tale caso si ha la formazione di grossi agglomerati sull'interfaccia substrato-film che, all'aumentare del tempo di deposizione si allargano e formano legami tra loro. Tale meccanismo è detto crescita a isole o di Wolmer-Weber. Nel caso in cui la coesione tra atomi del film e atomi del substrato è maggiore rispetto alla coesione tra atomi della specie depositata si ottengono film lisci e uniformi. Essi formano uno strato uniforme all'interfaccia. Tale meccanismo è detto crescita stratificata o di Frank-Van der Merwe. Esiste poi una crescita di tipo misto o di Stranski-Krastanov in cui inizialmente il film cresce a strati poi in modo granulare.

5.3 Strumenti di indagine : SEM, EDSX e XRD

Per analizzare la morfologia del film e il suo spessore nel punto di misura Brillouin si è utilizzato un microscopio a scansione elettronica



Figura 5.4 Fotografia del SEM [15].

(SEM) di modello Supra-40 prodotto dalla Zeiss. La conoscenza dello spessore del film nel punto di misura della spettroscopia Brillouin è di fondamentale importanza per la sua caratterizzazione meccanica. Tale strumento accelera elettroni sino a 30 kV indirizzandoli sul film e, analizzando gli elettroni secondari generati a seguito dell'eccitazione degli atomi del film, ne forma un'immagine. Per avere immagini di qualità è necessario che film e substrato non abbiano un accumulo di cariche ovvero siano conduttivi. Inoltre vi è un rivelatore di elettroni sensibile alla loro intensità che è utile per lo studio della composizione superficiale poiché l'energia di arrivo di tali elettroni dipende dal tipo di atomi del film incontrati.

Un'altra tecnica detta EDSX (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) rivela, tramite un semiconduttore al germanio ad alta purezza (HPGE), l'intensità dei raggi X prodotti sempre in seguito all'eccitazione degli elettroni del film dovuta agli elettroni primari inviati sul campione. Tale tecnica permette di analizzare quindi il tipo di composizione del campione.

Infine attraverso la tecnica XRD (X-ray Diffraction) si manda un fascio collimato di raggi X sul campione e si rivelano e si rivelano quindi i raggi X che subiscono diffrazione da parte dei piani cristallini del campione. Tramite questa tecnica si traggono informazioni sulle dimensioni caratteristiche dei grani cristallini, sulle orientazioni preferenziali di crescita del film e sulla presenza di difetti. Le misure sulla composizione dei vari campioni non sono state eseguite direttamente da me ma sono tratte da un altro lavoro di tesi [15].

5.4 Caratteristiche dei film analizzati

Come detto i film utilizzati in tale tesi sono leghe in tungsteno e tantalio in soluzione solida sostituzionale depositate su un substrato di silicio. Dalla figura 5.5 si può notare la differenza nella morfologia dei film da questo tipo di crescita rispetto alla creazione di una struttura multilayer. A differenza dei campioni deposti in presenza di gas ambientale che hanno una struttura quasi amorfa, i film analizzati in tale tesi presentano una struttura colonnare con una crescita di tipo Volmer-Weber e una struttura compatta e liscia.

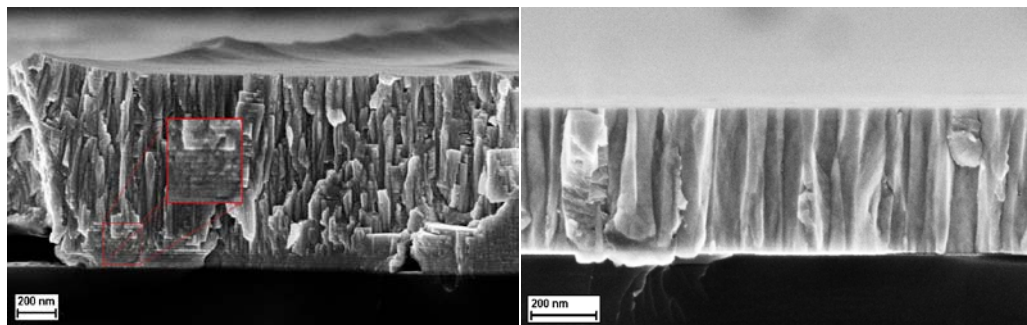


Figura 5.5 Immagini SEM di film in lega tungsteno tantalio rispettivamente con crescita a multilayer e in soluzione solida sostituzionale [15].

Si è utilizzato un tasso di ripetizione degli impulsi di 10 Hz, una distanza focale di 10 mm e la camera di deposizione non presentava gas ambientali. Gli altri dati di deposizione sono raccolti in tabella 5.3.

Nome campione	% Ta (XRD-EDSX)	Distanza Target Substrato (cm)	Energia (mJ)	Fluenza (J/cm ²)	Area Spot (mm ²)
TaW15	4-n.d.	6	770	6,42	12
TaW17	7-7	6	760	6,33	12
TaW09	10-9,5	6	740	6,17	12
TaW02	14-15	6	800	6,67	12
TaW05	23,5-20	6	800	6,67	12
Ta004	100	6	600	6,67	12

Tabella 5.3 Film analizzati e principali parametri di deposizione.

Come detto le percentuali di tantalio all'interno della lega sono state misurate tramite le tecniche EDSX e XRD in un altro lavoro di tesi [15]. La tecnica EDSX già discussa nel capitolo 5.3 permette tra l'altro di valutare l'omogeneità superficiale della composizione. Per i campioni analizzati si riscontra disomogeneità forse dovuta alla diversa modalità di ablazione degli atomi di tungsteno e tantalio. Quindi scegliendo un punto di misura Brillouin piuttosto che un altro si possono avere delle variazioni di composizione. Inoltre la vicinanza tra i 2 numeri atomici crea problemi nella distinzione tra i picchi di emissione dei raggi X soprattutto a basse percentuali di tantalio. Infatti come si nota dalla tabella 5.3 non è stato possibile determinare la percentuale di tantalio per il campione TaW15. Nella stessa tabella la misurazione della composizione del campione indicata con XRD è stata ottenuta rivelando i raggi X che subiscono diffrazione e ottenendo il passo reticolare nella direzione (110). Per stabilire la percentuale di tantalio è stato sfruttato un lavoro di letteratura in cui si ha un legame tra rapporto stechiometrico (ottenuto tramite la tecnica XPS) e la posizione del piano di diffrazione (110) [15]. Quindi si hanno delle incertezze nella determinazione della percentuale di tantalio per entrambe le tecniche di misura.

5.5 Applicazione nella fusione nucleare

Le leghe di tungsteno e tantalio che costituiscono il film depositato su un substrato di silicio in questo lavoro di tesi hanno varie applicazioni. Un'applicazione importante a livello sperimentale è la possibilità di costruire la prima parete della camera dentro cui avviene la fusione nucleare [15]. Nel prototipo Tokamak la fusione avviene su un target di

deuterio e trizio attraverso l'uso di un laser generando le condizioni di alta temperatura necessarie per il suo avvenimento. Il contenimento del materiale avviene tramite confinamento magnetico e la prima parete è sottoposta al fenomeno di erosione, detto sputtering, che è tanto maggiore quanto maggiore è la fluenza delle particelle. L'uso di materiali a basso numero atomico porta ad avere molta erosione e quindi minor tempo di vita del componente, sebbene il confinamento sia più controllabile e l'inquinamento del plasma termonucleare sia meno stringente. Come si nota dalla figura 5.1 vi è una soglia di attivazione della resa di sputtering e oltre una certa energia la profondità di penetrazione delle particelle aumenta e si ha il fenomeno delle collisioni a cascata.

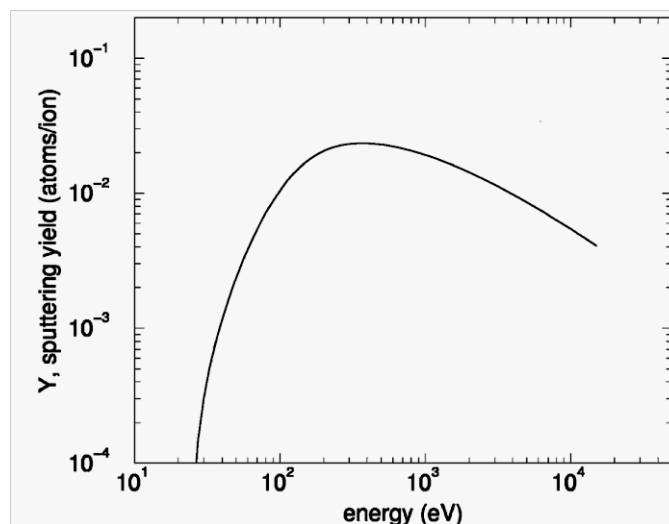


Figura 5.6 Andamento della resa di sputtering in funzione dell'energia delle particelle che impattano il film [15].

A differenza dei materiali a basso numero atomico quindi il tungsteno e il tantalio subiscono minore erosione ma, in tale caso, l'inquinamento del plasma termonucleare con particelle della prima parete deve essere molto ridotto per le perdite di Bremsstrahlung che inducono un raffreddamento del plasma. Per il reattore della classe ITER è stato calcolato come limite superiore un atomo di tungsteno ogni miliardo di particelle nel plasma, usando carbonio invece tale valore scende al centinaio. Inoltre la DBTT (Ductile-Brittle Transition Temperature) del tungsteno è compresa tra 420 e 670 K e in tale regione c'è da aspettarsi problemi dal punto di vista termomeccanico. Rispetto al tungsteno puro

in una lega $W - Ta$ vi è un abbassamento della DBTT anche di centinaia di gradi e questo porta ad un miglioramento delle proprietà meccaniche in quanto il materiale diventa duttile anche per temperature minori. Altre problematiche relative alla prima parete sono l'infragilimento da irraggiamento neutronico e per l'inglobamento di atomi di H e He nei vuoti e nelle zone interstiziali del reticolo cristallino.

Osservazione e analisi dei dati sperimentali

6.1 Introduzione

In questo capitolo si presenteranno gli spettri ottenuti dai campioni cominciando con il tantalio puro per poi scendere a percentuali sempre inferiori di tale elemento in lega con il tungsteno. Le misure sono state fatte nel Laboratorio Materiali Micro e Nanostrutturati del Dipartimento di Energia del Politecnico di Milano. Per avere un buon rapporto segnale rumore, a seconda del tipo di spettro ottenuto, è stato necessario un tempo di misura della durata di 4-6 ore ciascuna per l'accumulazione dei dati. Un esempio di spettro ottenuto su tantalio puro ad un angolo di incidenza di 70 gradi è mostrato in figura 6.1 che rappresenta il numero di conteggi in scala logaritmica in funzione della frequenza da cui si può notare il campo di frequenze scansionate che va da poco più di -20 GHz a meno di +20 GHz.

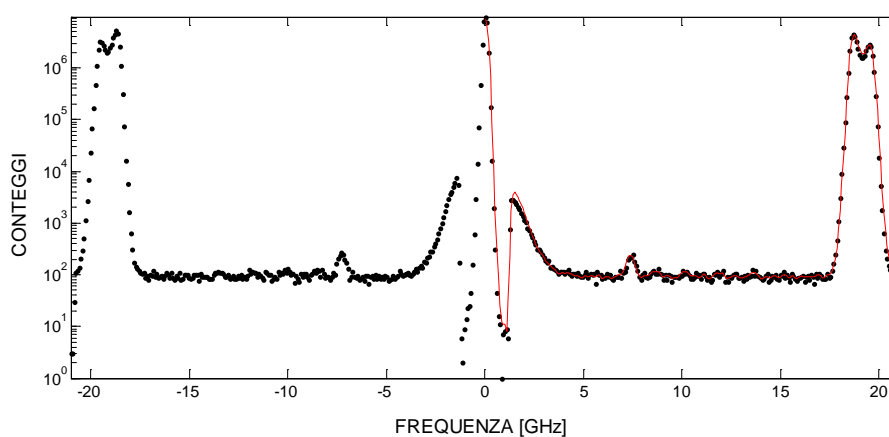


Figura 6.1 Esempio di spettro Brillouin in funzione della frequenza.

In figura 6.2 è mostrato lo stesso spettro ottenuto su un campione metallico per cui si notano solo modi di superficie e teoricamente la velocità in funzione della frequenza e dell'angolo è data dall'equazione 3.22. Lo spettro in figura 6.2 mostra i conteggi in funzione della velocità per cui è possibile dare una prima stima visiva delle velocità dei vari modi.

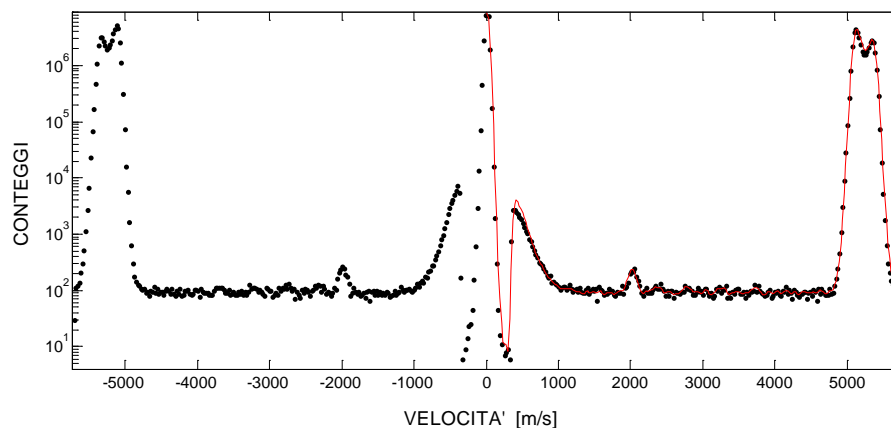


Figura 6.2 Esempio di spettro Brillouin in funzione della velocità.

Gli spettri analizzati mostrano naturalmente il picco elastico centrale e molto intenso detto di Rayleigh, il picco dovuto all'onda di Rayleigh e quindi, a frequenze più alte eventuali picchi Sezawa legati all'interazione anelastica tra fotone e fonone. Tali picchi Sezawa in generale hanno una minore sezione d'urto ovvero minore probabilità di avvenire rispetto al picco Rayleigh che quindi risulta più marcato. Inoltre, come detto, si può notare nello spettro la delimitazione del campo di misura segnalata da picchi di natura strumentale detti ghost legati ai massimi secondari della funzione di Airy. Tra l'altro in caso di distorsione della forma di tali picchi o del picco centrale si può segnalare il disallineamento del fascio e quindi essi sono utili per un controllo della bontà della misura. La linea continua in rosso mostrata nella figura 6.1 è creata da un'operazione di filtraggio del rumore presente attraverso una media mobile e una media geometrica che tiene conto di entrambe le parti dello spettro (prima e dopo il picco elastico centrale) e sfrutta la loro simmetria. Gli spettri presentati, a vari angoli di incidenza, generalmente 30,40,50,60 e 70 gradi sono raccolti in un unico grafico in cui l'asse delle ascisse può essere la velocità o la frequenza. Ciò permette un primo controllo visivo delle

informazioni che si possono trarre. Va sottolineato che tali campioni, essendo metallici, presentano soli modi di superficie in quanto la profondità di penetrazione del campo elettromagnetico non è tale da fare notare onde di bulk. Si mostreranno anche le relative immagini SEM del film nel punto di misura Brillouin. Tramite tali immagini sarà possibile vedere se la struttura è più o meno compatta o colonnare e fare una stima dello spessore del film utile per la parte di elaborazione dei dati descritta nel capitolo 7. I sottocapitoli successivi sono indicati con la percentuale di tantalio stimate rispettivamente con le misure EDSX e XRD. Al fine di descrivere i procedimenti usati si prenderà come esempio il campione con tantalio puro, per poi mostrare l'osservazione ed analisi dei dati in maniera più sintetica per gli altri campioni.

6.2 Campione con il 100 % di tantalio

Tale campione è composto da un film di tantalio puro depositato su un substrato di silicio. E' stata fatta la scelta di prendere come punto di misura Brillouin uno degli spigoli pensando in tal modo di essere distanti dalla zona in cui è partita la piuma laser e quindi di essere in un punto meno spesso. Questo fatto in genere permette di vedere nello spettro più picchi con miglior rapporto segnale rumore e quindi di compiere uno studio più completo delle proprietà della struttura del film. Ogni campione è montato su una lastrina dotata di scala graduata. Ciò permette di identificare il punto di misura Brillouin per determinare con sufficiente precisione lo spessore più o meno nello stesso punto attraverso il SEM. Nella figura 6.3 è rappresentata appunto questa immagine SEM in cui è stata fatta una media di 3 misure dello spessore rispettivamente di 438, 420 e 438 nm spostandosi ogni volta di mezzo millimetro. La media ottenuta è di 432 nm. Confrontando tale numero con i 512 nm della lunghezza d'onda del laser incidente (che corrispondono con buona approssimazione alla profondità di penetrazione dell'onda superficiale nel materiale) il substrato di silicio quindi dovrebbe farsi sentire poco e l'onda di Rayleigh dovrebbe essere abbastanza confinata all'interno del film. Tuttavia la penetrazione del campo di spostamenti dell'onda nel substrato è sufficiente a dare una dipendenza della velocità dei modi del vettore d'onda, cioè dall'angolo

di incidenza. Se i modi acustici fossero completamente confinati nel film le loro velocità sarebbero indipendenti dal vettore d'onda.

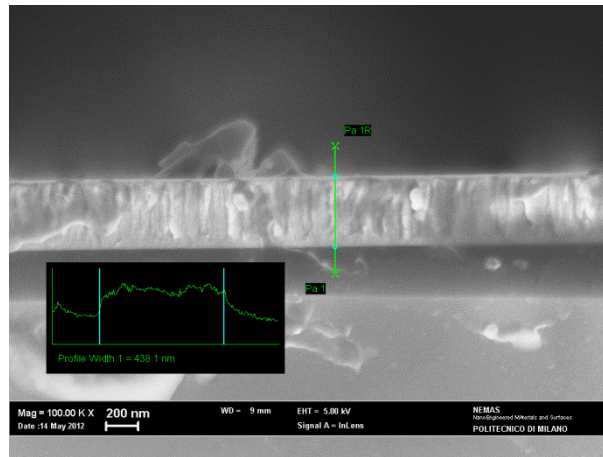


Figura 6.3 Immagine SEM per il campione Ta004.

Si noti come il film sia compatto e liscio, caratteristiche queste che accompagnano tutti i campioni analizzati in questa tesi. Questo fatto è legato all'avere dei film depositi tutti in vuoto per cui la piuma è libera di espandersi senza interagire con le molecole di un eventuale atmosfera. In tal modo le particelle ablate arrivano al substrato con energia maggiore rispetto alla deposizione in presenza di gas ambientale in cui invece si formano strutture amorfe, vuoti e disomogeneità. Il fatto di avere film depositi in vuoto e compatti ci permette anche di dire che le loro densità saranno di non molto inferiori alle densità nominali della struttura metallica cristallina nominale. Come per le altre misure su tutti i campioni il laser è stato impostato a 200 mW e la misura è stata fatta in configurazione di backscattering con geometria di orientazione del campione tale da avere il piano sagittale, contenente il fascio laser, coincidente con un piano [100] del substrato di silicio. I campioni sono montati su una lastrina fissata sul supporto rotante, su cui si è indicato il nome del campione ed una scala graduata in modo da individuare la posizione del punto di misura. Al fine di prendere nota di tutti i dati caratterizzanti la misura Brillouin è compilata una scheda tecnica in cui è presente ad esempio la potenza del laser, la configurazione geometrica, la distanza tra gli specchi del Fabry-Perot (che per tale campione è stata

fissata a 8 mm), l'apertura del pinhole di ingresso all'interferometro (fissata a $200\ \mu\text{m}$), la direzione del piano sagittale (ovvero come detto la direzione [100] del silicio) e l'angolo di misura. Nelle figure 6.4 e 6.5 si possono notare i vari spettri a 30, 40, 50, 60 e 70 gradi in funzione rispettivamente di frequenza e velocità parallela alla superficie secondo l'equazione 3.22.

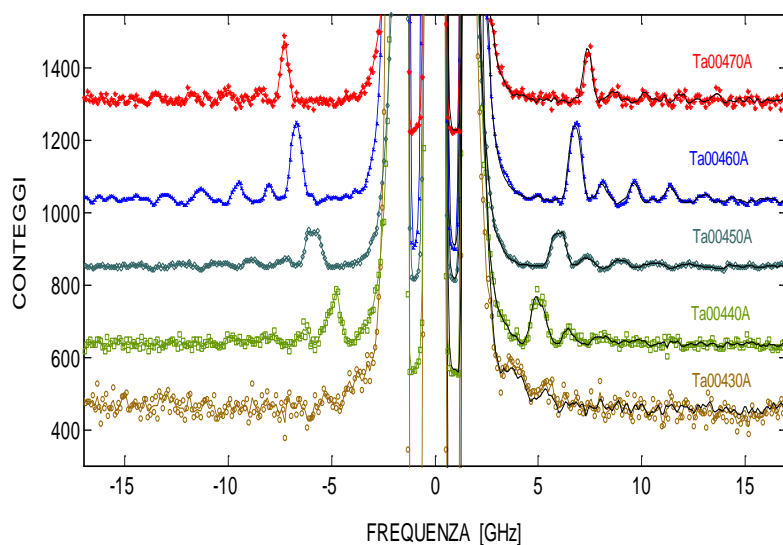


Figura 6.4 Spettri ottenuti per il campione Ta004 rappresentanti il numero di conteggi in funzione dell'angolo e della frequenza.

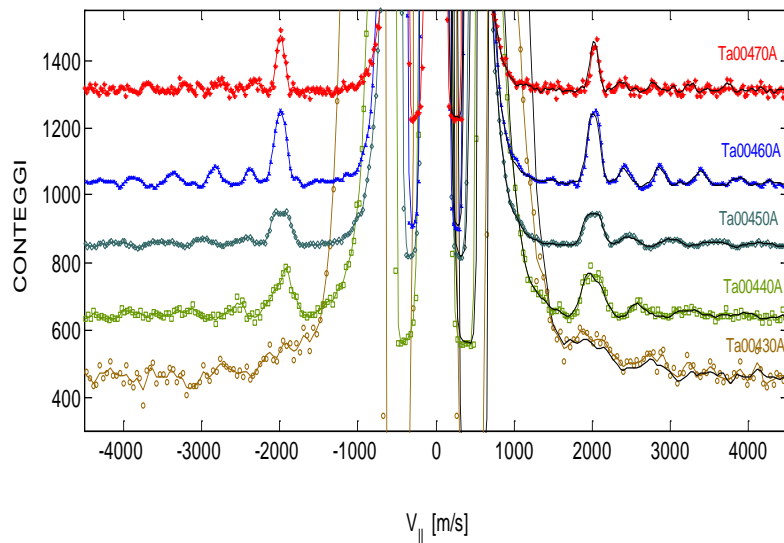


Figura 6.5 Spettri ottenuti per il campione Ta004 rappresentanti il numero di conteggi in funzione dell'angolo e della velocità.

Si può notare come la velocità del modo di Rayleigh si aggiri attorno ai 2000 metri al secondo, circa 100 metri al secondo in più della velocità di Rayleigh nominale di bulk per il tantalio cristallino. Come si nota questo modo è il primo visibile, ovvero quello a velocità minore. La frequenza di tale modo aumenta proporzionalmente al seno dell'angolo come si vede se si grafica il numero di conteggi in funzione della frequenza. Infatti nella figura che rappresenta il numero di conteggi in funzione della proiezione della velocità lungo la superficie del film si vede che il picco di Rayleigh non varia apprezzabilmente con l'angolo di incidenza del laser. Ciò è corente con l'avere un film abbastanza spesso che risente poco del substrato. Inoltre si può notare come per angoli minori lo spettro è maggiormente degradato e vi sono sempre meno picchi Sezawa al calare dell'angolo. Questo è legato al fatto che ad angoli minori il cono di luce raccolta è tale da avere maggior luce diffusa elasticamente e le sezioni d'urto ovvero le probabilità di avvento e di rilevazione di tali picchi rispetto al fondo si abbassano. Ad angoli maggiori si ha minore luce diffusa e minore rumore nella misura. E' da sottolineare che queste caratteristiche dipendono fortemente dalla scelta del punto di incidenza che deve essere meno diffusivo possibile ovvero liscio con una rugosità superficiale minima.

Una volta acquisiti gli spettri si è fatto un fit dei picchi presenti attraverso l'adattamento ad una curva teorica dei dati sperimentali minimizzando gli scarti quadratici medi. In figura 6.6 ad esempio è mostrato il fit in rosso del picco Rayleigh e dei primi 3 Sezawa sul campione Ta004 ad un angolo di 50 gradi. Come si nota non sempre si ha un ottimo adattamento.

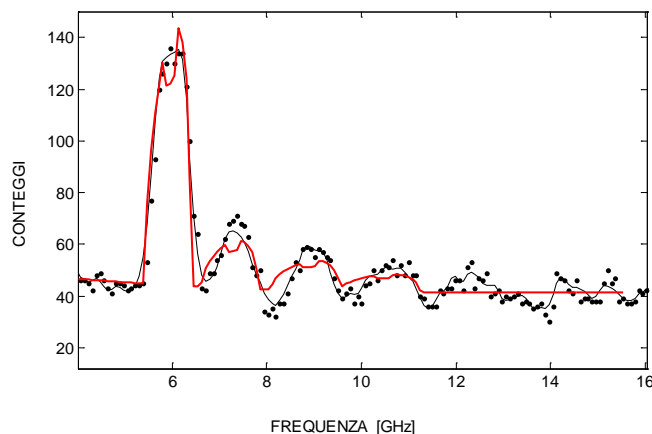


Figura 6.6 Esempio di fittaggio dei picchi sperimentali.

Avendo a che fare con campioni metallici la sezione d'urto è calcolabile. Fissato l'angolo di incidenza del laser quindi la forma e in particolare la larghezza dei picchi non è un parametro di fit. La forma dei picchi è legata a vari parametri tra cui la risoluzione strumentale sperimentale, la geometria di scattering, l'anisotropia delle velocità dei modi fononici e il tempo di vita medio dei fononi dopo di cui mediamente si annichilano. Maggiore è il tempo di vita fononico minore sarà l'allargamento del picco. Comunque si può far vedere che il peso dominante non è tanto relativo alla finitezza di tale parametro ma al contributo sperimentale. Inoltre si può far vedere che teoricamente la forma di riga spettrale è ben approssimata da una lorentziana. E' chiaro quindi che questa operazione è molto delicata e si può avere indicazioni dello scostamento dal modello teorico della forma funzionale dei picchi dalla forma dei picchi sperimentali anche, ad esempio, al variare dell'angolo di incidenza del laser. Attraverso l'operazione di fit dei picchi si arriva a ricavare le

velocità dei modi in funzione dell'angolo e della branca a cui dovrebbero appartenere. Per il campione Ta004 si è quindi creata la tabella 6.1 che mostra le velocità dei modi con le relative incertezze in funzione dell'angolo e della branca di appartenenza nella relazione di dispersione.

Angolo	Rayleigh	1 Sezawa	2 Sezawa	3 Sezawa	4 Sezawa
30	1973.6 +/- 29.2	2596.4 +/- 70.7			
40	1994.1 +/- 7.2	2514.6 +/- 37.9	3208.9 +/- 72.4		
50	2005.0 +/- 3.1	2447.9 +/- 16.4	2989.7 +/- 29.5	3520.14 +/- 50.6	4147.1 +/- 105.9
60	2018.6 +/- 2.0	2394.3 +/- 16.6	2839.5 +/- 18.0	6,67 +/-	12 +/-
70	2011.3 +/- 1.7	2379.31 +/- 10.9	2776.4 +/- 14.8	3242.7 +/- 31.7	3693.9 +/- 30.4

Tabella 6.1 Velocità con relative incertezze per il campione Ta004.

Per quanto riguarda l'andamento dei modi Sezawa, tenendo in considerazione le velocità con le relative incertezze raccolte in tabella 6.1, si nota che, all'aumentare dell'angolo, le velocità sperimentali diminuiscono. Intuitivamente ad angoli maggiori il vettore d'onda parallelo alla superficie interrogato dalla spettroscopia Brillouin è maggiore e quindi diminuisce la profondità di penetrazione dell'onda. Ad angoli maggiori quindi ci si aspetta una minor influenza del substrato di silicio (acusticamente più veloce del tantalio e del tungsteno) e una velocità dei modi Sezawa minore. Per il modo di Rayleigh si ha un comportamento diverso con una mancanza di monotonia nelle velocità, imputabile con tutta probabilità ad una particolare combinazione di parametri che nello specifico si verifica tra i 50 e 70 gradi e alla forte differenza di densità tra tantalio e silicio. Dopo aver ricavato le velocità si è fatto un primo confronto di queste velocità sperimentali con le relative incertezze e quelle previste dal modello teorico rappresentate dalla relazione di dispersione imponendo simmetria isotropa, densità e costanti elastiche del tantalio cristallino di bulk con lo spessore misurato al SEM. In particolare per il tantalio si ha

$$\rho = 16650 \frac{Kg}{m^3}, C_{11} = 286 GPa, C_{12} = 147 GPa, C_{44} = 69.5 GPa \quad (6.1)$$

con uno spessore del film come detto di 432 nm . Si è posto anche il substrato di silicio come semi-infinito (con le relative costanti elastiche e densità nominali del silicio cristallino)

$$\rho = 2330 \frac{Kg}{m^3}, C_{11} = 166 GPa, C_{12} = 63.9 GPa, C_{44} = 79.6 GPa . \quad (6.2)$$

Il calcolo effettuato considera l'anisotropia cubica del silicio e proprietà del film isotrope. La relazione di dispersione mostrata in figura 6.7 mostra le velocità dei modi acustici di superficie in funzione dell'angolo.

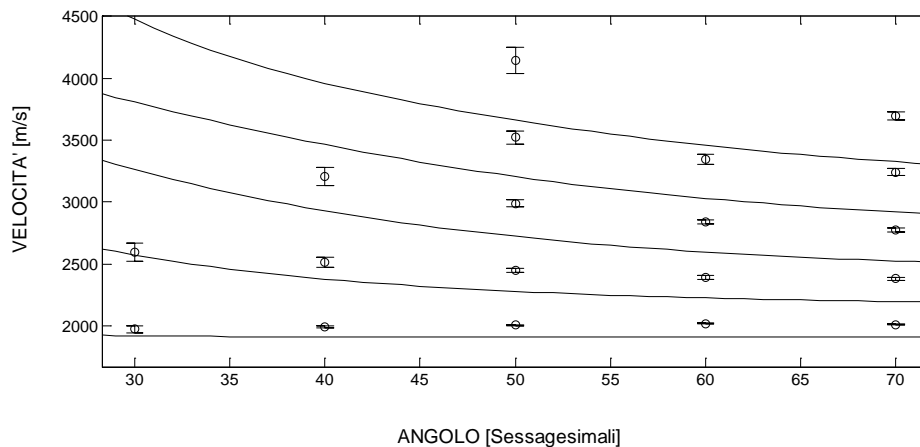


Figura 6.7 Adattamento dei dati sperimentali alla relazione di dispersione teorica con i valori nominali del tantalio cristallino.

Tale relazione è stata costruita a partire dalla ricerca manuale degli zeri del determinante di Christoffel in funzione della frequenza rappresentato in figura 6.8. Per un fissato k gli zeri del determinante di Christoffel rappresentano i modi che si possono propagare nel film e nel substrato. Si notano le soglie rispettivamente in rosso quella trasversale del tantalio, in blu quella trasversale del silicio, in verde quella

longitudinale del tantalio e in giallo quella longitudinale del silicio. L'esistenza di queste soglie è legata al fatto che le onde di Bulk non possono avere un k perfettamente parallelo alla superficie e questa condizione è imposta dall'avere una superficie libera da sforzi. Solo onde con un k non parallelo alla superficie in parte si riflettono in una componente longitudinale e una trasversale verificando la condizione di superficie libera da sforzi. La soglia trasversale del tantalio è quella a frequenza e quindi velocità più bassa.

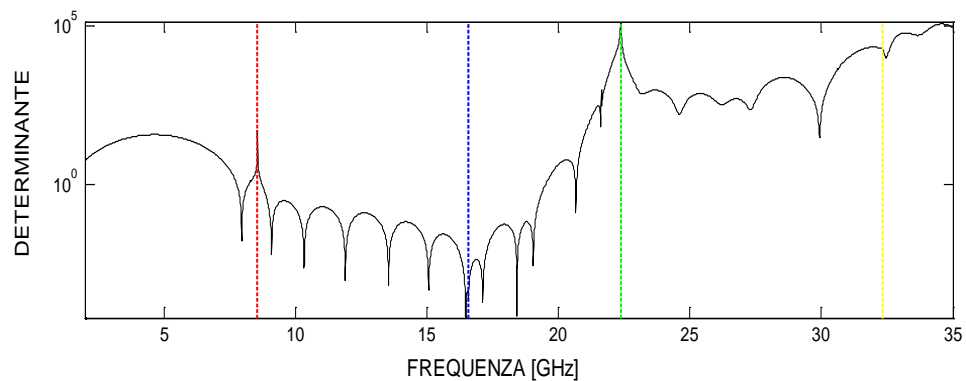


Figura 6.8 Esempio di determinante di Christoffel.

Come si nota dalla figura 6.7 l'adattamento dei dati sperimentali con la relazione di dispersione teorica del tantalio nominale non è buona e questo non deve stupire altrimenti tale tesi non avrebbe senso perché si prefigge appunto di studiare la variazione delle proprietà di strutture micro o nano strutturate rispetto alle strutture cristalline macroscopiche. Fissando le costanti elastiche ai valori nominali detti e diminuendo la densità sino ad esempio a $14000 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}$, che corrisponde ad un decremento relativo del 16%, le relazioni di dispersione teoriche alzandosi verso velocità più elevate permettono un miglior accordo con i dati sperimentali.

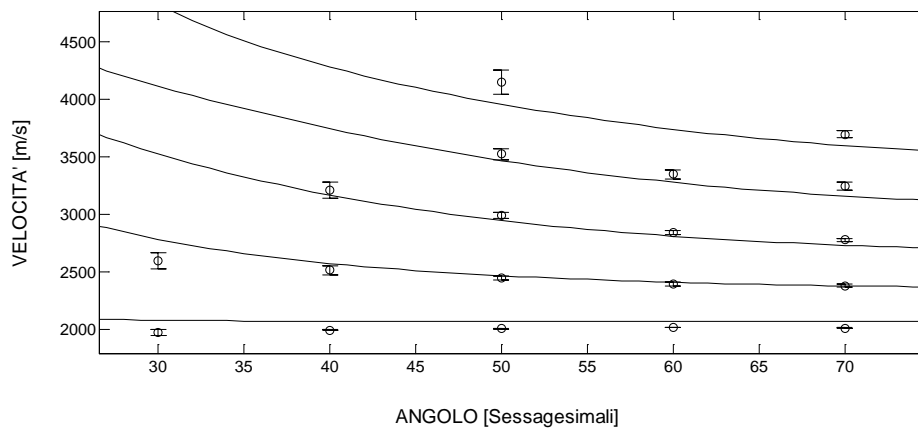


Figura 6.9 Adattamento dei dati sperimentali alla relazione di dispersione teorica con i valori nominali delle costanti elastiche del tantalio cristallino e con una densità di $14000 \frac{Kg}{m^3}$.

Questo risultato è in parziale accordo con il fatto che il film, per quanto sia compatto a livello morfologico, avrà densità minore rispetto al valore nominale. Infatti va sottolineato che i film analizzati in questa tesi sono abbastanza compatti da ritenere che ci sia uno scostamento della loro densità dai valori nominali di bulk minore rispetto al 16 % usato per l'adattamento in figura 6.9 e intorno al 5 % o meno. Il cambiamento dei parametri quindi non è ottimale e nel capitolo 7 tramite un metodo computazionale numerico si agirà oltre che sulla densità anche sulle costanti elastiche per ottenere l'adattamento ottimale e quindi dare informazioni sulle proprietà meccaniche ed elastiche del film.

6.3 Campione con il 23,5 - 20 % di tantalio

Passiamo ora al campione TaW05 che è formato da una lega tungsteno tantalio con una percentuale di tantalio del 23,5 % con l'analisi XRD e del 20 % con l'analisi EDSX. Anche tale film è stato depositato in vuoto e ha una struttura colonnare e compatta come rivela l'immagine SEM di figura 6.9. Lo spessore medio nel punto in cui è stata fatta la misura è di 374 nm.

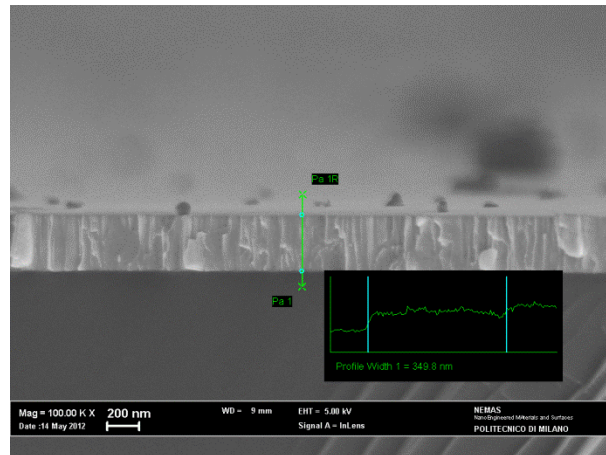


Figura 6.10 Immagine SEM per il campione TaW05.

Sono state eseguite le misure Brillouin a 30, 40, 50, 60, e 65 gradi. Come si nota dalla figura 6.10 sono state eseguite 4 misure a 50 per ricavare un maggior numero di picchi. Queste 4 misure permettono di apprezzare una considerazione che rende le misure Brillouin delicate. L'intensità dei picchi misurati è sensibile a piccoli dettagli della superficie nel punto di misura, così che misure effettuate in condizioni nominalmente identiche presentano picchi che hanno le stesse frequenze ma intensità anche sensibilmente diverse, al punto che alcuni picchi possono essere visibili oppure no.

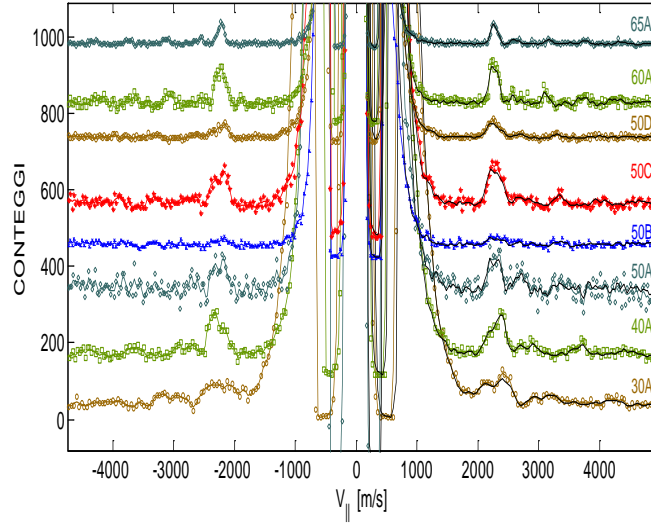


Figura 6.11 Spettri ottenuti per il campione TaW05 rappresentanti il numero di conteggi in funzione dell'angolo e della velocità.

Si nota una velocità del modo di Rayleigh intorno ai 2250 metri al secondo con una buona proporzionalità della sua frequenza dal seno dell'angolo.

Volendo fare un primo adattamento delle velocità sperimentali sulla relazione di dispersione teorica con dei valori nominali mediati sulla percentuale dell'elemento presente nella lega usiamo la regola della leva. Quindi considerando una struttura isotropa e considerando i parametri per il tantalio cristallino dati dalle relazioni 6.1 e quelli del tungsteno cristallino

$$\rho = 19250 \frac{Kg}{m^3}, C_{11} = 523 GPa, C_{12} = 203 GPa, C_{44} = 160 GPa \quad (6.3)$$

con una percentuale di tantalio del 20% si ha

$$\rho = 0.2 * 16650 \frac{Kg}{m^3} + 0.8 * 19250 \frac{Kg}{m^3} = 18730 \frac{Kg}{m^3}$$

$$C_{11} = 476 GPa, C_{12} = 192 GPa, C_{44} = 142 GPa$$

dove si è supposto proporzionalità lineare tra tali proprietà e la percentuale di tantalio. Va sottolineato che tale ipotesi non è affatto verificata ed è uno degli obiettivi di questa tesi.

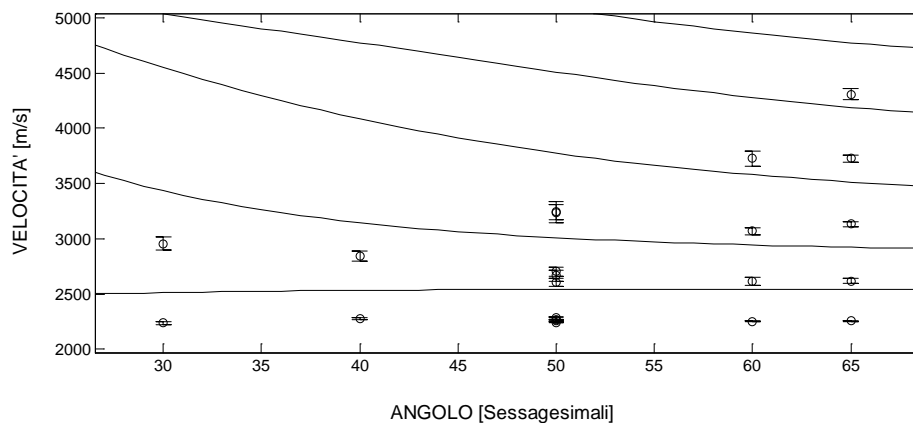


Figura 6.12 Adattamento dei dati sperimentali alla relazione di dispersione teorica con i valori nominali per il campione TaW05.

Come si nota dalla figura 6.11 l'adattamento dei dati sperimentali sulla relazione di dispersione teorica calcolata non è buona. In particolare il modo di Rayleigh teorico ha una velocità maggiore di 200-300 metri al secondo rispetto ai valori sperimentali e in generale si ha uno sfasamento di una branca tra la curva teorica e i dati sperimentali. Ciò significa che la regola della leva è applicata partendo da valori inesatti. Il motivo risiede nel fatto che si ha un cambiamento delle proprietà del materiale dato dalla variazione della struttura e della morfologia del film rispetto alla lega solida sostituzionale cristallina macroscopica. D'altra parte, come visto, non si ha un ottimo adattamento neppure nel caso di tantalio puro. Inoltre il fatto che il film sia spesso 374 nm nel punto di misura Brillouin deve essere tenuto in conto. Infatti tanto più lo spessore è piccolo, confrontato con la profondità di penetrazione dell'onda superficiale, ovvero circa 500 nm, tanto più il substrato di silicio si farà sentire. In particolare essendo il silicio piuttosto rigido, meno denso, meno pesante sia del tantalio che del tungsteno e quindi più veloce dal punto di vista acustico, a spessori minori la velocità dei modi dovrebbe aumentare.

6.4 Campione con il 14 - 15 % di tantalio

Il campione TaW02 è formato da una lega di tungsteno tantalio con una percentuale di tantalio del 14 % rivelata dall'analisi XRD e del 15 % rivelata dall'analisi EDSX. Su tale campione sono state effettuate misure a 30,40,50 e 60 gradi in due punti diversi. In un primo punto lo spessore medio è di 615 nm e la relativa immagine SEM, riportata in figura 6.13, mostra una struttura compatta e colonnare. Nel secondo punto la morfologia del film non cambia e lo spessore medio dall'immagine SEM rappresentata in figura 6.14 è di 260 nm.

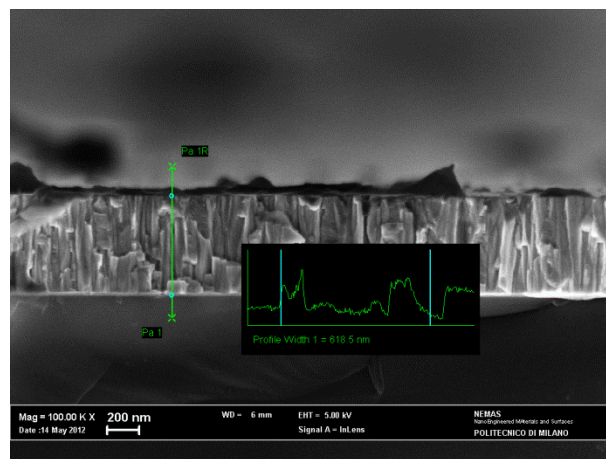


Figura 6.13 Immagine SEM per il campione TaW02 nel punto più spesso.

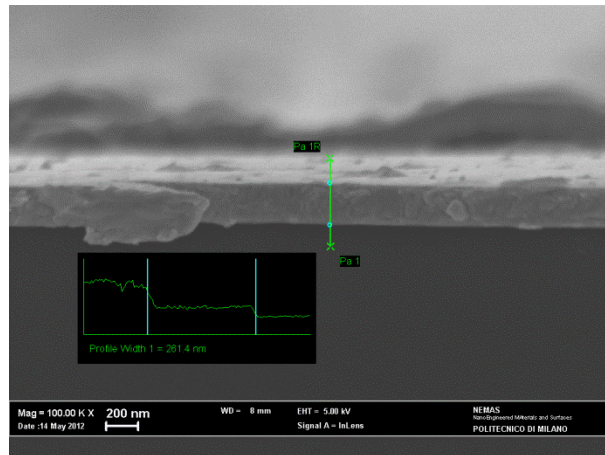


Figura 6.14 Immagine SEM per il campione TaW02 nel punto meno spesso.

Vediamo ora gli spettri ottenuti mostrati in funzione della velocità in figura 6.15 nel punto in cui il film è più spesso e in figura 6.16 nel punto in cui il film è più sottile.

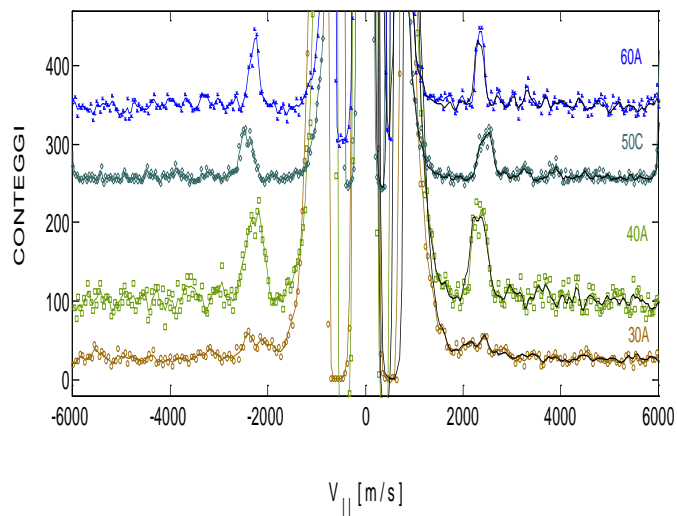


Figura 6.15 Spettri ottenuti per il campione TaW02 nel punto a 615 nm rappresentanti il numero di conteggi in funzione dell'angolo e della velocità.

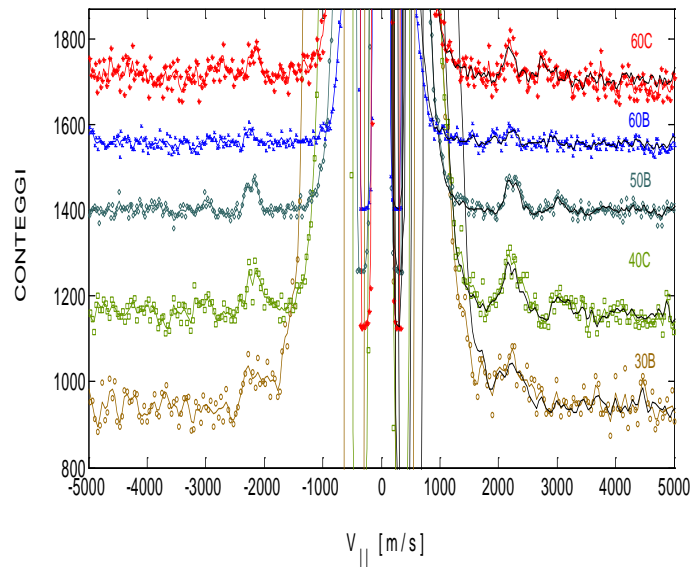


Figura 6.16 Spettri ottenuti per il campione TaW02 nel punto a 260 nm rappresentanti il numero di conteggi in funzione dell'angolo e della velocità.

Facciamo ora un primo adattamento delle velocità sperimentali sulla relazione di dispersione teorica costruita con i valori nominali delle costanti elastiche e della densità riferiti al materiale cristallino con struttura isotropa cubica e mediati sulla percentuale dell'elemento presente nella lega tramite la regola della leva :

$$\rho = 0.15 * 16650 \frac{Kg}{m^3} + 0.85 * 19250 \frac{Kg}{m^3} = 18860 \frac{Kg}{m^3}$$

$$C_{11} = 487 \text{ GPa}, C_{12} = 195 \text{ GPa}, C_{44} = 146 \text{ GPa}.$$

Si ottiene quindi la figura 6.17.

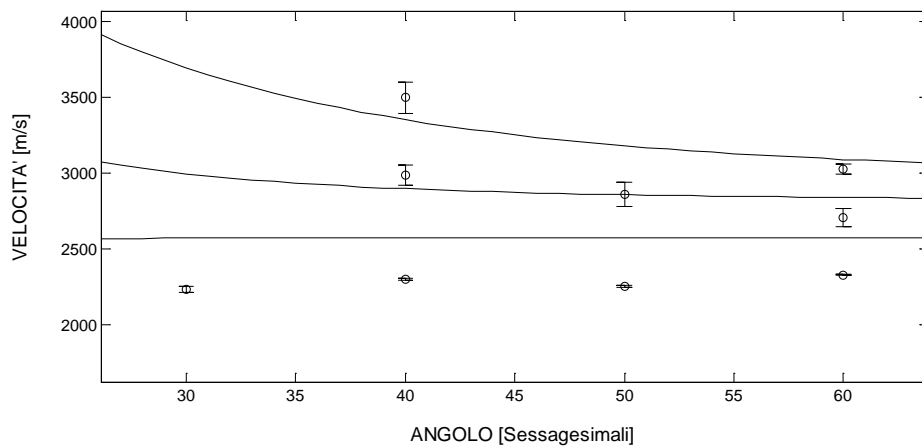


Figura 6.17 Primo adattamento dei dati sperimentali alla relazione di dispersione teorica con i valori nominali per il campione TaW02 nel punto a 615 nm.

Dalla figura 6.17 si evince che probabilmente vi è un Sezawa più vicino al Rayleigh rispetto a quello che si ipotizzava essere il primo Sezawa. Infatti abbassando la prima branca teorica, in modo che si adatti meglio alle velocità del modo di Rayleigh, si abbassa anche la prima branca Sezawa teorica e le velocità sperimentali dei modi Sezawa si adagiano a branche di ordine superiore al primo ramo Sezawa teorico. Questa supposizione è confermata dagli spettri di potenza ai vari angoli ricavati a partire dalle costanti elastiche e densità usate per la figura 6.17 e ottenuti con un software in dotazione presso il Laboratorio Materiali Micro e Nanostrutturati del Dipartimento di Energia del Politecnico di Milano. Tali spettri di potenza mostrano l'intensità dei picchi, che è proporzionale al modulo quadro dell'ampiezza della relativa onda, attraverso una mappa con curve di livello segnalate da una scala di diversi colori in funzione della profondità del punto in analisi. Ad esempio negli spettri di potenza a 70 e 60 gradi di figura 6.18 e 6.19 sono rappresentate le componenti trasversali dell'ampiezza dello spostamento dei modi in basso e quelle longitudinali in alto. Queste componenti sono funzione della frequenza e della profondità dalla superficie. Nei grafici sull'asse delle ascisse vi è la frequenza, sull'asse delle ordinate invece è rappresentata la distanza dalla superficie per le componenti trasversali e longitudinali dell'ampiezza dello spostamento secondo 2 assi con verso opposto. Sulla stessa scala delle frequenze è mostrato il determinante di Christoffel. In figura 6.18 poco sopra gli 8 GHz si nota che la componente trasversale dell'ampiezza del modo di Rayleigh in superficie risulta

molto intensa. Infatti vi sono molte curve concentriche con crescita di intensità passando dal blu all'azzurro, al giallo e infine al rosso. Questo significa che il modo di Rayleigh dà una forte corrugazione della superficie e quindi un'elevata probabilità di scattering. Alla stessa frequenza vi è anche una componente longitudinale che risulta però molto confinata sulla superficie e non dà corrugazione superficiale. Si può notare inoltre che il modo di Rayleigh è confinato all'interno del film che è spesso 615 nm nel primo punto di misura Brillouin. Sotto questa profondità vi è il substrato che quindi in questo caso non influenza il modo di Rayleigh. La parte degli spettri di potenza relativa alle componenti trasversali dell'ampiezza dei modi Sezawa rivelano una distribuzione di intensità che penetra molto di più internamente alla superficie mentre in superficie è modesta. Ciò è coerente con il fatto di avere picchi Sezawa meno intensi rispetto al Rayleigh. Il primo Sezawa, a differenza del secondo e del terzo ha uno spettro molto debole per quanto riguarda la componente trasversale dell'ampiezza del modo in superficie. Questo significa che, nonostante l'alto numero di conteggi fatti su queste misure, è più sommerso dal rumore rispetto agli altri.

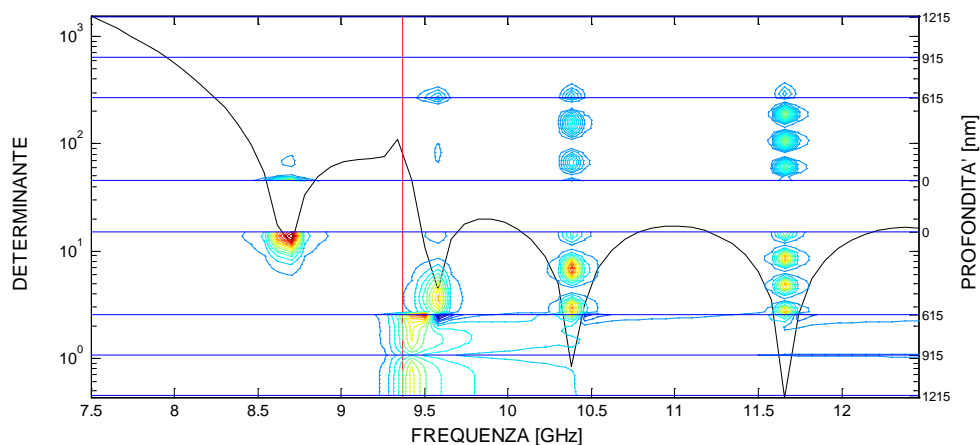


Figura 6.18 Spettro di potenza a 60 gradi.

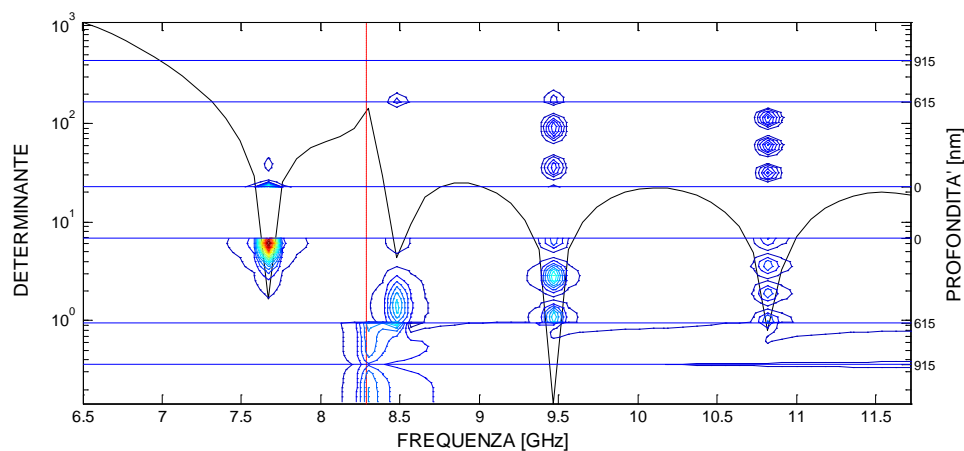


Figura 6.19 Spettro di potenza a 50 gradi.

Riprendendo quindi gli spettri non si nota neppure la presenza di un debole picco a velocità non molto superiore al picco di Rayleigh. Aggiungendo una branca alla relazione di dispersione teorica si ottiene la figura 6.20 in cui si vede che le velocità sperimentali sono minori di quelle teoriche ricavate con i parametri suddetti.

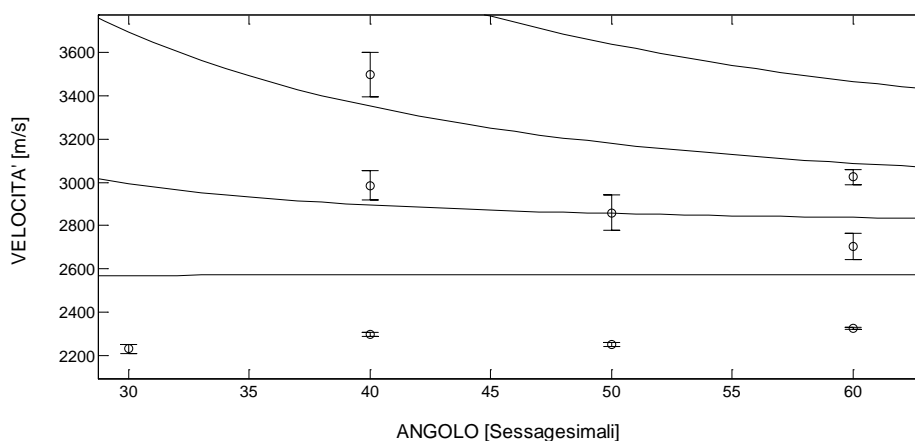


Figura 6.20 Secondo adattamento dei dati sperimentali alla relazione di dispersione teorica con i valori nominali per il campione TaW02 nel punto a 615 nm.

La figura 6.21 mostra un miglior adattamento, fissato lo spessore del film nel punto di misura Brillouin, attraverso la variazione manuale e reiterata delle costanti elastiche e della densità. In particolare tale adattamento è stato ottenuto imponendo

$$\rho = 17800 \frac{Kg}{m^3}, C_{11} = 420 \text{ GPa}, C_{12} = 200 \text{ GPa} \text{ e } C_{44} = 110 \text{ GPa}.$$

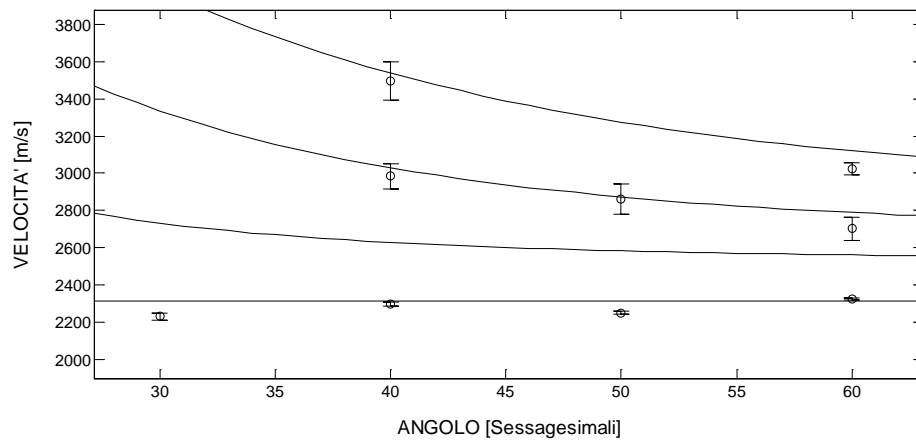


Figura 6.21 Adattamento manuale dei dati sperimentali alla relazione di dispersione teorica per il campione TaW02 nel punto a 615 nm.

Consideriamo ora il punto in cui lo spessore medio è di 260 nm. In tal caso il primo adattamento dei dati sperimentali alla relazione di dispersione teorica nominale è mostrato in figura 6.22.

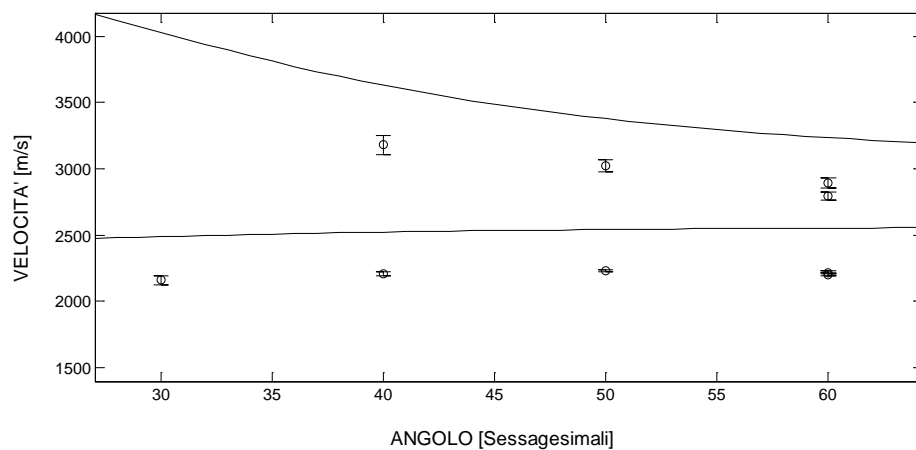


Figura 6.22 Adattamento dei dati sperimentali alla relazione di dispersione teorica con i valori nominali per il campione TaW02 nel punto a 260 nm.

L'adattamento ottenuto usando gli stessi parametri del punto in cui lo spessore è maggiore risulta migliore ed è raffigurato in figura 6.23.

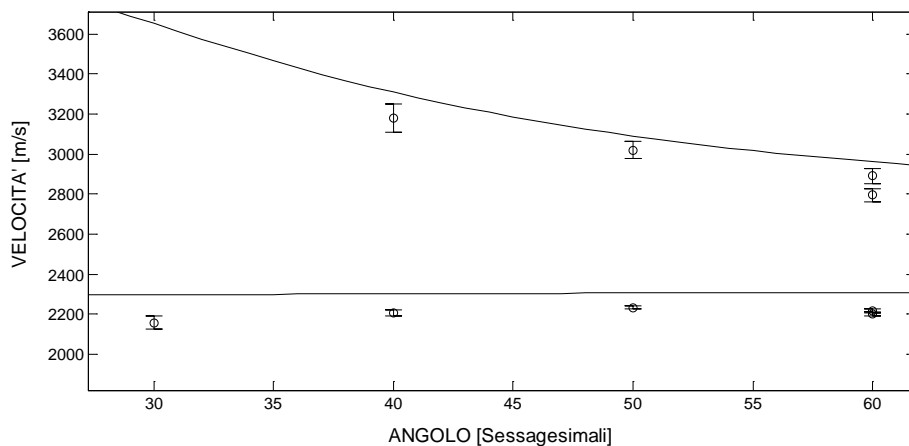


Figura 6.23 Adattamento manuale dei dati sperimentali alla relazione di dispersione teorica per il campione TaW02 nel punto a 260 nm.

Il modo di Rayleigh ha una velocità che si aggira attorno ai 2200 metri al secondo sia a 615 nm che a 260 nm. Questo significa che non risente quasi dello spessore del film e quindi della presenza del substrato. Il primo modo Sezawa invece ha una velocità teorica tra i 2550 e i 2700 metri al secondo nel punto più spesso passando da 30 a 60 gradi, mentre nel punto meno spesso la sua velocità è tra i 2800 e i 3000 metri al secondo. Ciò è coerente e confortante visto che a 260 nm vi è maggiore influenza del substrato in silicio che essendo molto meno denso è acusticamente più veloce. Inoltre va sottolineata l'importanza di un confronto tra la figura 6.21 e la figura 6.23. Tale confronto mette in luce che le proprietà del film, nei limiti delle approssimazioni fatte e delle incertezze sperimentali, sono abbastanza indipendenti dallo spessore del film. Infatti i 2 adattamenti dei dati sperimentali riferiti a 2 spessori diversi sono stati compiuti su delle relazioni di dispersione teoriche che, oltre a contenere naturalmente l'informazione sullo spessore del film nei 2 punti, sono state costruite usando le stesse proprietà meccaniche ed elastiche ovvero la densità e le costanti elastiche nell'assunzione di struttura isotropa.

6.5 Campione con il 10 – 9.5 % di tantalio

Il campione TaW09 è formato da una lega di tungsteno tantalio con una percentuale di tantalio del 10 % rivelata dall'analisi XRD e del 9.5 % rivelata dall'analisi EDSX. Su tale campione sono state effettuate misure a 30, 40, 50, 60 e 65 gradi. Lo spessore medio nel punto di misura Brillouin è di 351 nm e la relativa immagine SEM, riportata in figura 6.24, mostra una struttura compatta e colonnare.

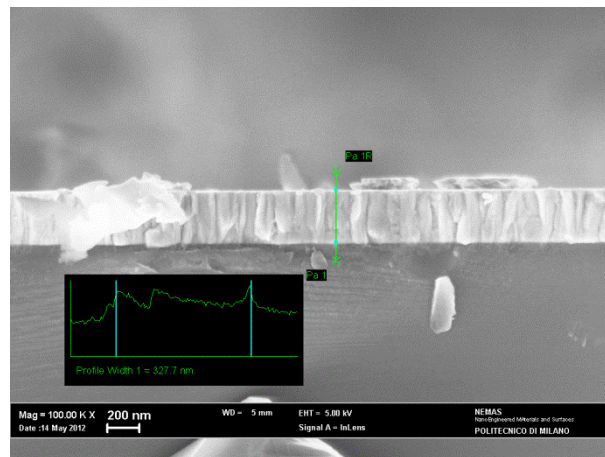


Figura 6.24 Immagine SEM per il campione TaW09.

La figura 6.25 mostra invece gli spettri in velocità ottenuti.

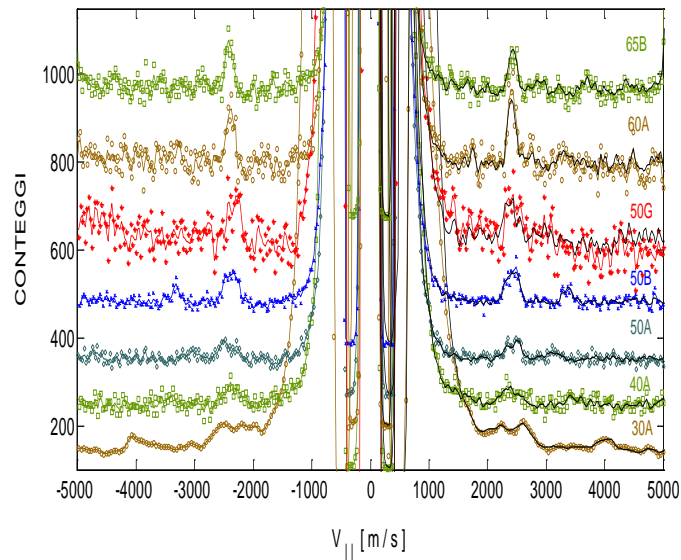


Figura 6.25 Spettri ottenuti per il campione TaW09 rappresentanti il numero di conteggi in funzione dell'angolo e della velocità.

La velocità dell'onda di Rayleigh si aggira attorno ai 2400 metri al secondo. Proviamo a fare un primo adattamento dei dati sperimentali raccolti sulle branche della relazione di dispersione teorica con dei valori nominali. Usando la regola della leva si ha :

$$\rho = 0.1 * 16650 \frac{Kg}{m^3} + 0.9 * 19250 \frac{Kg}{m^3} = 18950 \frac{Kg}{m^3}$$

$$C_{11} = 500 \text{ GPa}, C_{12} = 197 \text{ GPa}, C_{44} = 151.5 \text{ GPa}.$$

Con tali valori si ottiene la figura 6.26.

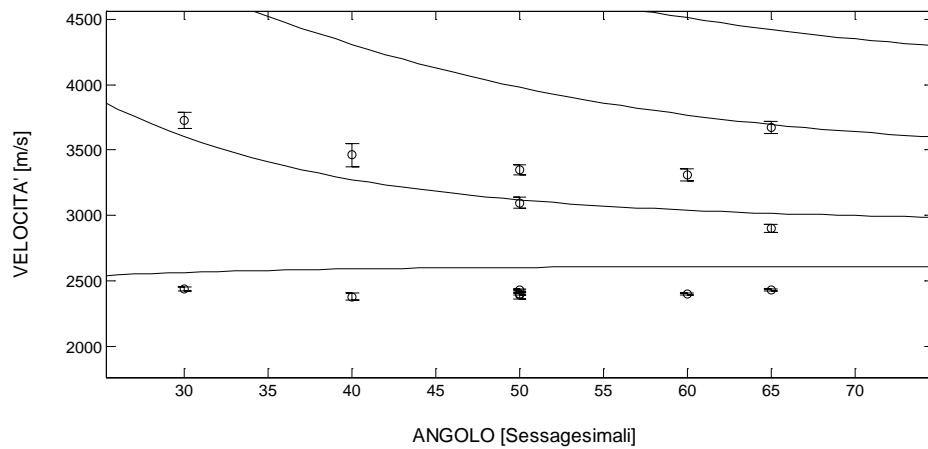


Figura 6.26 Adattamento dei dati sperimentali alla relazione di dispersione teorica con i valori nominali per il campione TaW09.

La figura 6.27 mostra un diverso adattamento, fissato lo spessore del film nel punto di misura Brillouin, attraverso la variazione manuale e reiterata delle costanti elastiche e della densità. La figura 6.22 è ricavata con

$$\rho = 19000 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}, C_{11} = 440 \text{ GPa}, C_{12} = 208 \text{ GPa} \text{ e } C_{44} = 116 \text{ GPa}.$$

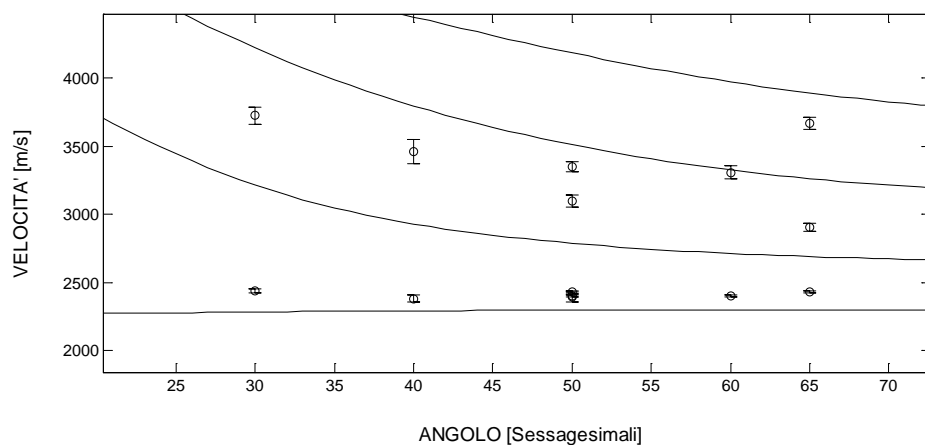


Figura 6.27 Adattamento manuale dei dati sperimentali alla relazione di dispersione teorica per il campione TaW09.

Dalla figura 6.27 si nota un miglioramento nell'adattamento delle velocità di Rayleigh sperimentali ma un peggioramento per i modi Sezawa.

6.6 Campione con il 7 %

Il campione TaW017 è formato da una lega tungsteno tantalio con una percentuale di tantalio del 7% rivelata dall'analisi XRD e da quella EDSX. Su tale campione sono state effettuate misure a 30, 40, 50, 60 e 70 gradi. Lo spessore mediato nel punto di misura è di 472 nm. Questo ci dice che il film è abbastanza spesso in tale punto e l'onda superficiale penetra poco nel substrato. L'immagine SEM, riportata in figura 6.28, mostra una struttura compatta e colonnare.

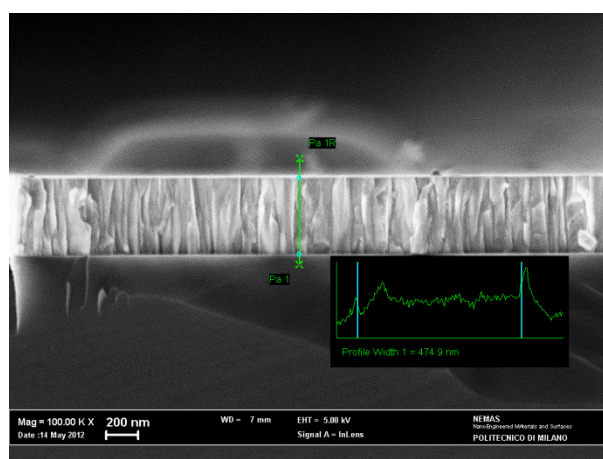


Figura 6.28 Immagine SEM per il campione TaW17.

Gli spettri ottenuti dalla spettroscopia Brillouin sono riportati in figura 6.29.

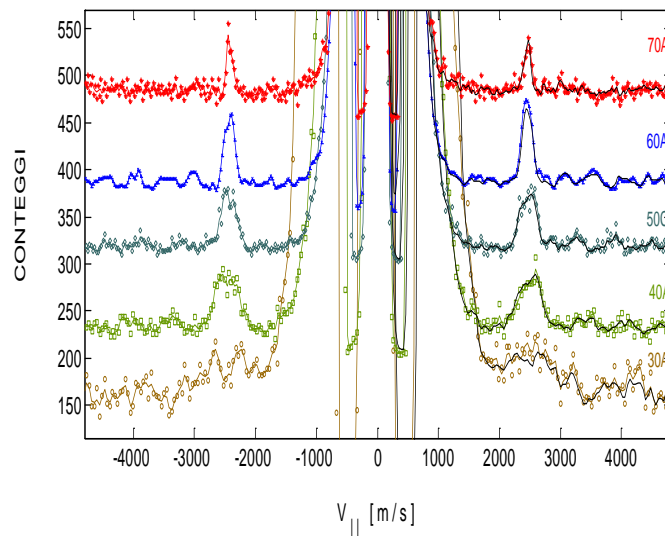


Figura 6.29 Spettri ottenuti per il campione TaW17 rappresentanti il numero di conteggi in funzione dell'angolo e della velocità.

Come si nota dalla figura 6.29 il picco di Rayleigh è ben definito e la relativa velocità si aggira sui 2500 metri al secondo. Proviamo a fare un primo adattamento dei dati sperimentali raccolti sulle branche della relazione di dispersione teorica con dei valori nominali. Usando al solito la regola della leva si ha :

$$\rho = 0.07 * 16650 \frac{Kg}{m^3} + 0.93 * 19250 \frac{Kg}{m^3} = 19068 \frac{Kg}{m^3}$$

$$C_{11} = 508 \text{ GPa}, C_{12} = 200 \text{ GPa}, C_{44} = 154 \text{ GPa}$$

pervenendo alla figura 6.30.

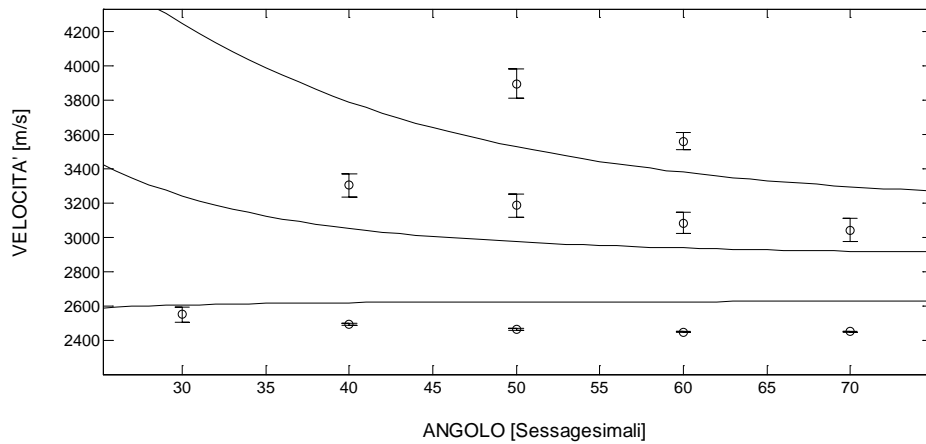


Figura 6.30 Adattamento dei dati sperimentali alla relazione di dispersione teorica con i valori nominali per il campione TaW17.

Similmente a quanto visto per il campione TaW02, dalla figura 6.30 si vede che probabilmente vi è un Sezawa più vicino al Rayleigh. Questa supposizione è confermata dagli spettri di potenza ai vari angoli. Come si nota ad esempio dagli spettri di potenza a 70 e 60 gradi, rappresentati rispettivamente in figura 6.31 e 6.32, in superficie il picco di Rayleigh è molto intenso. Il primo Sezawa, a differenza del secondo e del terzo ha uno spettro molto debole. Questo significa che, nonostante l'alto numero di conteggi fatti su queste misure, è più sommerso dal rumore rispetto agli altri e non è stato possibile vederlo nella misura sperimentale.

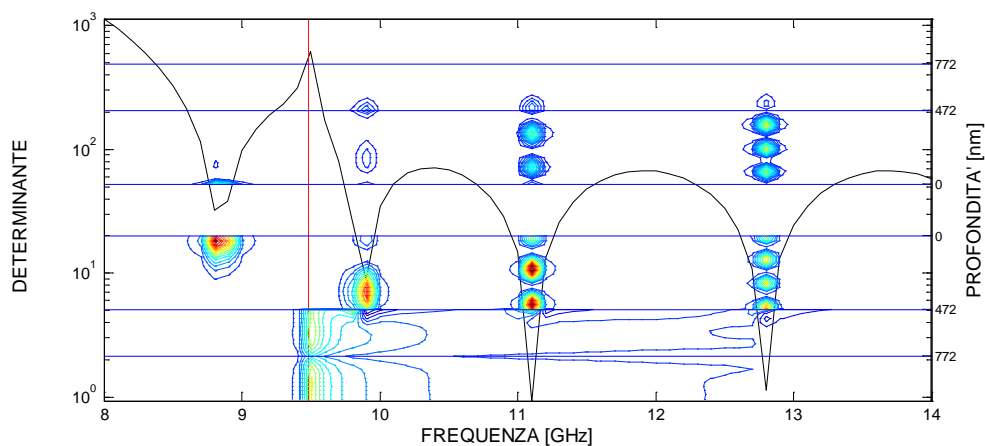


Figura 6.31 Spettro di potenza a 70 gradi.

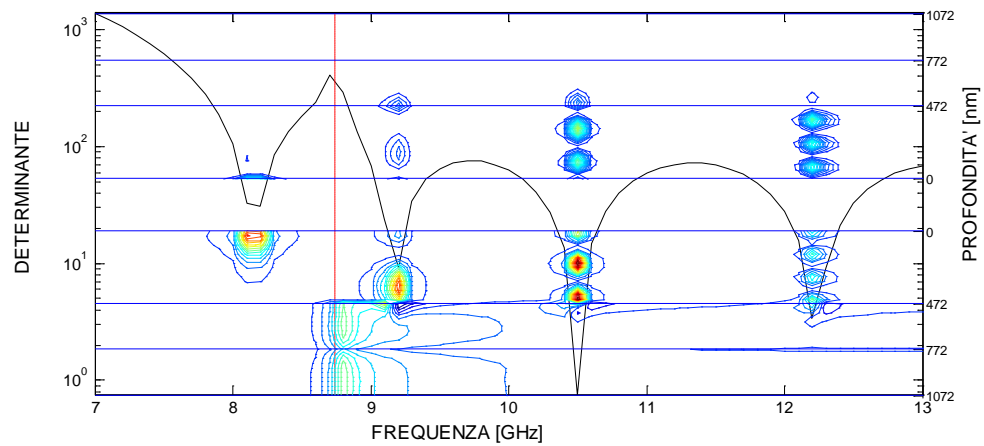


Figura 6.32 Spettro di potenza a 60 gradi.

Riprendendo quindi gli spettri in effetti si nota un debole picco a velocità non molto superiore al picco di Rayleigh. Attraverso queste nuove informazioni in definitiva si notano il solo picco Rayleigh per la misura a 30 gradi e 2 picchi Sezawa per tutte le altre misure, di cui uno molto vicino al Rayleigh, e un terzo picco Sezawa nelle misure a 50 e 60 gradi. Quindi, con i nuovi dati sperimentali e aggiungendo una branca alla relazione di dispersione teorica si ottiene la figura 6.33 in cui si vede che le velocità sperimentali sono minori di quelle teoriche ricavate con i parametri suddetti. Tale differenza aumenta considerando i modi di Sezawa.

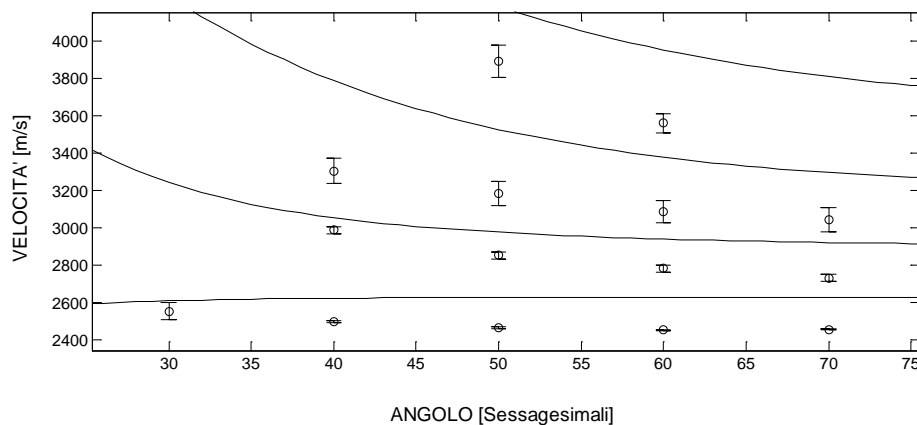


Figura 6.33 Adattamento dei nuovi dati sperimentali alla relazione di dispersione teorica con i valori nominali per il campione TaW17.

La figura 6.34 mostra un miglior adattamento, fissato lo spessore del film nel punto di misura Brillouin, attraverso la variazione manuale e reiterata delle costanti elastiche e della densità. La figura 6.34 è ricavata con

$$\rho = 17800 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}, C_{11} = 480 \text{ GPa}, C_{12} = 240 \text{ GPa}, C_{44} = 120 \text{ GPa}.$$

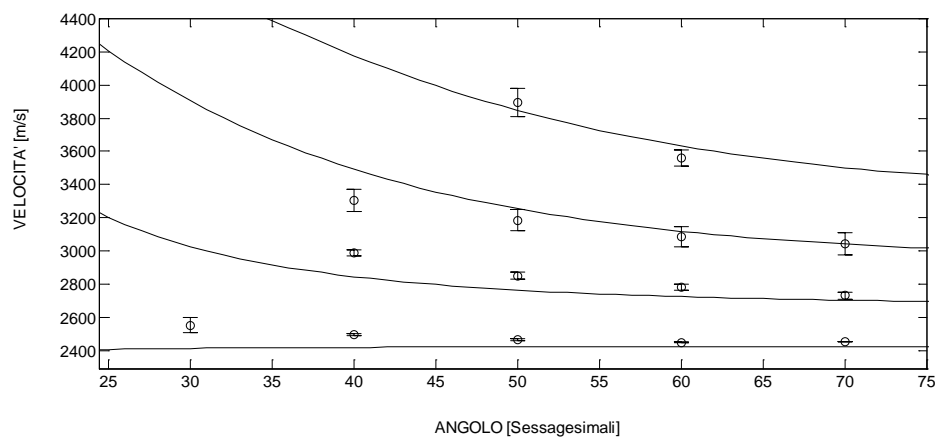


Figura 6.34 Adattamento manuale dei dati sperimentali alla relazione di dispersione teorica per il campione TaW17.

6.7 Campione con il 4 % di tantalio

Il campione TaW015 è formato da una lega tungsteno tantalio con una percentuale di tantalio del 4% rivelata dall'analisi XRD. L'analisi EDSX non ha saputo rilevare nessuna significativa percentuale di tantalio. Su tale campione sono state effettuate misure a 30, 40, 50, 60 e 70 gradi. Lo spessore mediato nel punto di misura è di 185 nm. Quindi il film è molto sottile e in tale punto l'onda superficiale penetra per la maggior parte nel substrato. L'immagine SEM, riportata in figura 6.35, mostra una struttura compatta e colonnare.

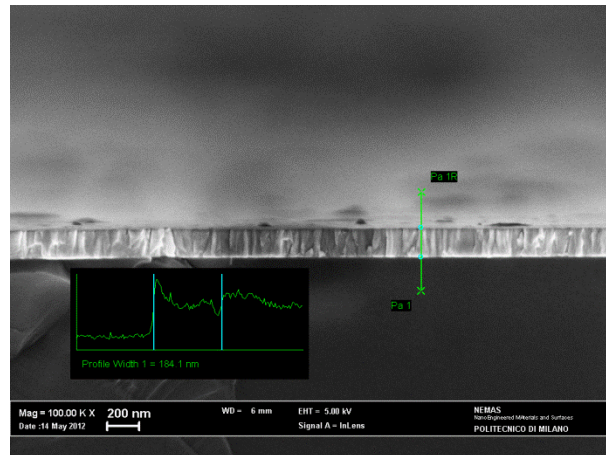


Figura 6.35 Immagine SEM per il campione TaW15.

Gli spettri ottenuti dalla spettroscopia Brillouin sono riportati in figura 6.36.

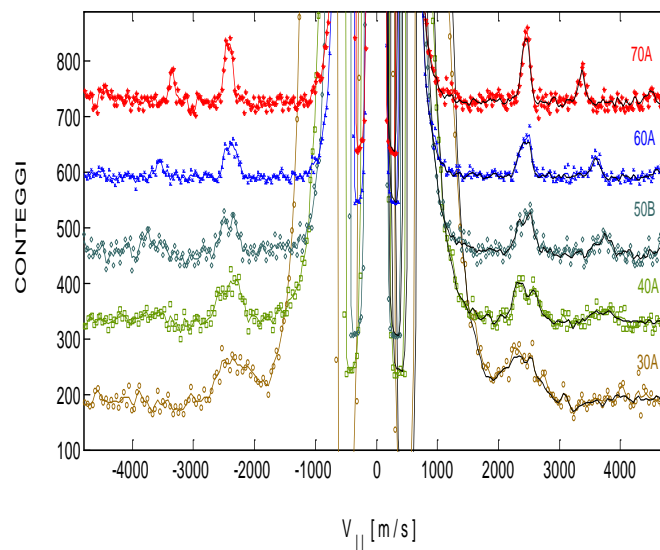


Figura 6.36 Spettri ottenuti per il campione TaW15 rappresentanti il numero di conteggi in funzione dell'angolo e della velocità.

Dalla figura 6.36 si può vedere che la velocità del modo di Rayleigh è attorno a poco più di 2400 metri al secondo. Si ricordi che, per confronto, la velocità di Rayleigh per il tungsteno puro nominale è di 2646 metri al

secondo. Proviamo a fare un primo adattamento dei dati sperimentali raccolti sulle branche della relazione di dispersione teorica con dei valori nominali. Usando al solito la regola della leva si ha :

$$\rho = 0.04 * 16650 \frac{Kg}{m^3} + 0.96 * 19250 \frac{Kg}{m^3} = 19118 \frac{Kg}{m^3}$$

$$C_{11} = 513 \text{ GPa}, C_{12} = 201 \text{ GPa}, C_{44} = 156 \text{ GPa}.$$

Si ottiene quindi la figura 6.37 in cui si vede che i dati sperimentali hanno velocità minori di quelli teorici ricavati con i parametri suddetti.

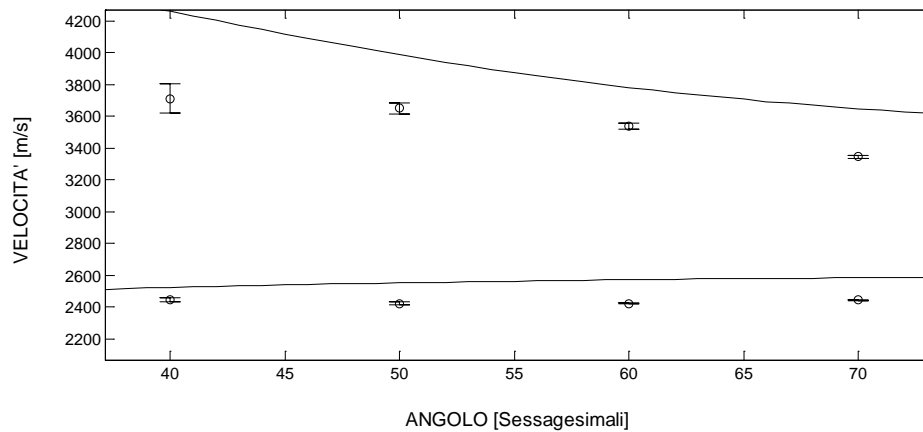


Figura 6.37 Adattamento dei dati sperimentali alla relazione di dispersione teorica con i valori nominali per il campione TaW15.

Abbiamo a disposizione, attraverso un lavoro precedente [10], i risultati ottenuti attraverso una simulazione con struttura isotropa su un film di tungsteno puro depositato nelle stesse condizioni. Poiché la percentuale di tantalio in lega è solo del 4% proviamo a vedere se l'adattamento migliora utilizzando i parametri ottimali relativi a tale simulazione

$$\rho = 18600 \frac{Kg}{m^3}, C_{11} = 400 \text{ GPa}, C_{12} = 110 \text{ GPa}, C_{44} = 145 \text{ GPa}.$$

Attraverso tali parametri otteniamo la figura 6.38. Dal confronto con la figura 6.37 si nota un miglior adattamento dei dati sul modo di Rayleigh teorico mentre c'è ancora uno scostamento consistente per quanto riguarda il primo e unico ramo Sezawa.

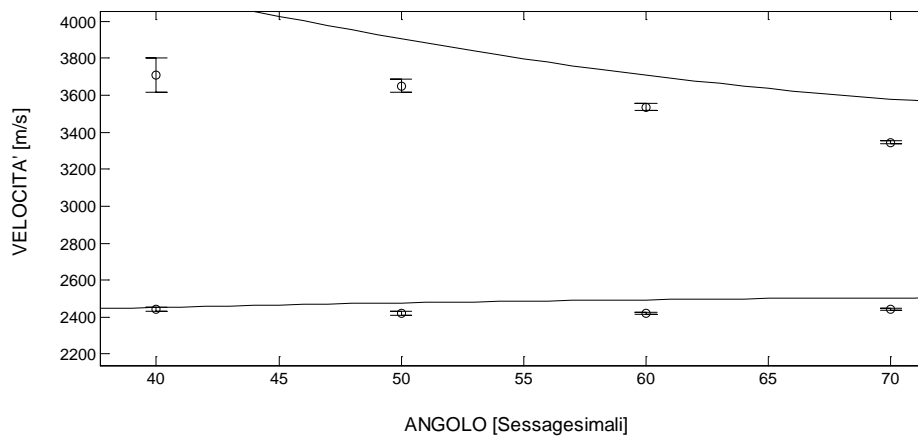


Figura 6.38 Adattamento dei dati sperimentali alla relazione di dispersione teorica ottenuta con i parametri ottimali della simulazione con modello isotropo cubico su tungsteno puro per il campione TaW15.

Elaborazione dei dati sperimentali

7.1 Introduzione

L'obiettivo di questo capitolo è di trovare dei valori delle costanti elastiche e della densità del film ottimali per costruire delle relazioni di dispersione teoriche che si adattino al meglio ai risultati sperimentali. Ciò equivale alla caratterizzazione elasto-meccanica dei film analizzati. Questa operazione viene fatta in pratica minimizzando l'errore quadratico tra velocità sperimentali e teoriche al variare dell'angolo di incidenza della luce laser e della branca della relazione di dispersione ovvero dell'ordine del modo. Le velocità teoriche dei modi dipendono in generale dallo spessore del film, dalle costanti elastiche e dalla densità. Le costanti elastiche e la densità variano inoltre da campione a campione al variare della percentuale di tantalio presente nel film. Per tutti i campioni analizzati, fissato lo spessore del film dall'indagine con il SEM e considerato un modello di struttura isotropo, si otterranno quindi i parametri che minimizzano l'errore suddetto e si farà vedere come l'adattamento dei dati sperimentali sulla relazione di dispersione teorica migliori rispetto a quanto fatto nel capitolo precedente. Similmente a quanto fatto nel capitolo precedente si prenderà come esempio il tantalio puro per sviscerare i vari passaggi, le considerazioni e le diverse simulazioni che hanno condotto infine ai risultati ottimali. Le simulazioni compiute sugli altri campioni saranno quindi descritti in modo più sintetico. Si cercherà poi di valutare l'andamento delle costanti elastiche al variare della percentuale di tantalio all'interno della lega solida sostitutiva. Il capitolo si chiude con l'interpretazione dei risultati ottenuti con la simulazione isotropa con un modello di simmetria esagonale sul campione a tantalio puro. La scelta è ricaduta su tale campione perché ricco di picchi Sezawa e quindi meglio caratterizzabile dal punto di vista delle proprietà elastiche. Attraverso il

modello esagonale si tiene conto di una morfologia del film più vicina a quella reale mostrata dalle immagini SEM che rivela una struttura compatta e colonnare. Ci si aspetta perciò un adattamento dei dati sperimentali alla relazione di dispersione teorica migliore o comunque diverso rispetto a quello ottenuto con modello di struttura isotropo.

7.2 Campione con il 100 % di tantalio

Consideriamo un modello di struttura isotropa del film contenente tantalio puro con spessore fissato a 432 nm. Con tale assunzione i parametri che si possono fare variare sono le 2 costanti elastiche indipendenti C_{11} e C_{44} e la densità ρ . La simulazione produrrà delle mappe con curve di livello indicanti lo stesso errore quadratico medio tra velocità teoriche e velocità sperimentali. Numericamente l'operazione di ricerca del minimo in questo caso è

$$\min_{\rho, C_{11}, C_{44}} \varepsilon^2(C_{11}, C_{44}, \rho) = \min_{\rho, C_{11}, C_{44}} \sum_{n=1}^{Nb} \sum_{i=1}^{Na} \frac{(v_{n,i}^{sp} - v_{n,i}^{th}(C_{11}, C_{44}, \rho))^2}{e_{n,i}^2}$$

$$\forall \rho \in [\rho_{in}, \rho_{fin}] \quad \forall C_{11} \in [C_{11,in}, C_{44,fin}] \quad \forall C_{44} \in [C_{44,in}, C_{44,fin}]$$
(7.1)

dove i è un indice che scorre sui vari angoli, n è un indice che scorre sulle varie branche, $v_{n,i}^{sp}$ e $v_{n,i}^{th}$ sono rispettivamente la velocità sperimentale e teorica relative all'angolo i -esimo ed alla branca n -esima della relazione di dispersione, i pedici in e fin indicano gli estremi del campo di ricerca dei parametri, ed $e_{n,i}$ è l'incertezza sperimentale relativa alla velocità $v_{n,i}^{sp}$. Questa minimizzazione porta ad individuare regioni nello spazio dei parametri con un errore quadratico ben definito. Il campo di ricerca dei parametri è scelto in base a considerazioni relativamente ai valori dei parametri nominali di bulk, considerazioni termodinamiche e valori di riferimento dei film analizzati in precedenza con diversa percentuale di tantalio ma stesse condizioni di deposizione e simile struttura morfologica a livello mesoscopico. Ad esempio, per quanto riguarda il campione Ta004 si ha un limite superiore dato dalla densità nominale di bulk del tantalio cristallino ovvero $16650 \frac{Kg}{m^3}$.

Tenendo conto che il film per quanto compatto sia non raggiungerà tale valore impostiamo nella prima simulazione come limite superiore della densità $16000 \frac{Kg}{m^3}$, mentre come limite inferiore imponiamo $14000 \frac{Kg}{m^3}$ con passo 500. Inoltre considerazioni di carattere termodinamico impongono che deve essere

$$C_{11} \geq \frac{4}{3} C_{44} . \quad (7.2)$$

Ad eccezione di alcuni materiali nanostrutturati particolari vale la condizione più restrittiva

$$C_{11} \geq 2 C_{44} . \quad (7.3)$$

La mappa viene creata dal plot delle diverse relazioni di dispersione sui dati sperimentali. Fissati dei valori di densità e costanti elastiche ogni relazione di dispersione è costruita al solito a partire dalla ricerca degli zeri del determinante di Christoffel al variare dell'angolo. Si procede quindi alla scansione secondo i passi scelti di tutti gli intervalli dei parametri impostati. In tal modo si costruiscono tutte le relazioni di dispersione possibili all'interno dei limiti inferiori e superiori dei parametri. L'intervallo dei parametri e i relativi passi usati nella prima simulazione sono raccolti in tabella 7.1. In questa tabella sono presenti anche gli intervalli in cui cadono i primi 10 minimi relativi ad altrettanti nodi nella griglia attraverso cui si sono discretizzati i parametri.

	Intervallo	Passo	Minimi
$\rho [Kg/m^3]$	14000 – 16000	500	14000 – 16000
$C_{11} [GPa]$	300 – 400	20	300 – 360
$C_{44} [GPa]$	60 – 90	5	70 – 80

Tabella 7.1 Parametri della simulazione iniziale con modello isotropo per il campione Ta004.

Nella figura 7.1 si nota una mappa che mostra ad una densità fissa e pari a $16000 \frac{Kg}{m^3}$ l'errore quadratico in funzione delle 2 costanti elastiche indipendenti. In figura 7.2 è riportata la proiezione sul piano delle costanti elastiche dalla curva che rappresenta l'errore quadratico. Dalla figura si notano molto bene le curve di livello.

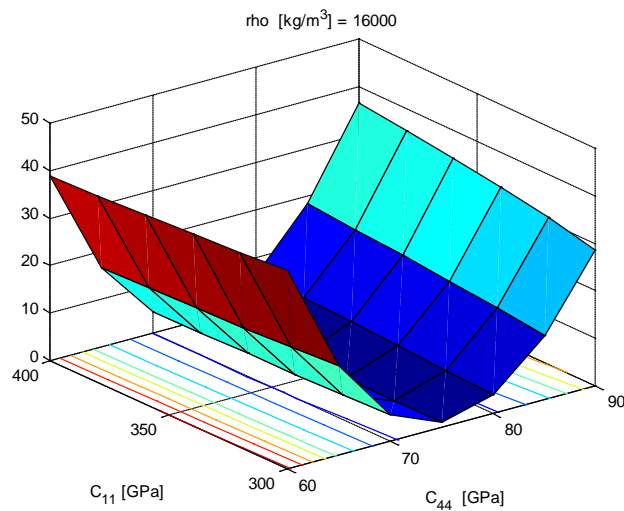


Figura 7.1 Mappa a densità fissa e pari a $16000 \frac{Kg}{m^3}$ per il campione Ta004 ricavata dai parametri riportati in tabella 7.1.

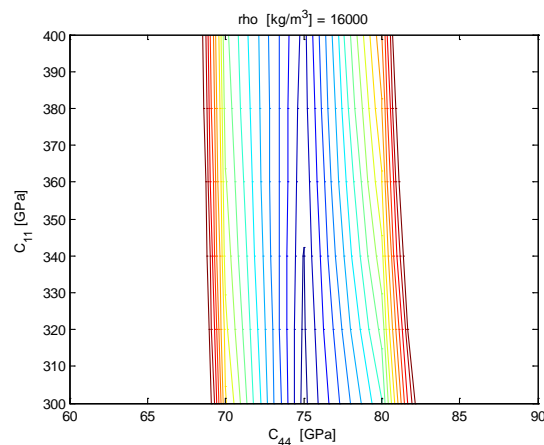


Figura 7.2 Visualizzazione delle curve di livello nel piano delle costanti elastiche a densità fissa e pari a $16000 \frac{Kg}{m^3}$ per il campione Ta004 ricavata dai parametri riportati in tabella 7.1.

Analizzando i minimi trovati e guardando le figure 7.1 e 7.2 si nota una maggiore sensibilità alla costante C_{44} rispetto a C_{11} . In particolare, per una densità vicina a quella nominale, si è notato fin dalla prima simulazione un intervallo di valori di C_{44} , entro cui l'errore quadratico è minimo, ben confinato tra i 70 e i 80 *GPa* con una tendenza all'aumento rispetto al valore di questa costante relativo al tantalio cristallino di bulk che è poco meno di 70 *GPa*. Questo risultato intuitivamente anomalo può essere legato all'aver usato un modello di struttura isotropo per descrivere la morfologia del film. La maggiore sensibilità alla C_{44} rispetto alla C_{11} è coerente con il fatto che i modi di Rayleigh e di Sezawa sono prevalentemente di taglio. Avere una fascia così stretta di valori di minimo per questa costante è utile per l'impostazione dei parametri nelle simulazioni successive. La sensibilità su ρ non è buona. Per tali campioni sappiamo però che la densità si avvicinerà molto ai valori nominali di bulk che nel caso del tantalio puro è $16650 \frac{Kg}{m^3}$. In seguito si farà la scelta quindi di considerare i primi 10 nodi in cui l'errore quadratico tra velocità sperimentali e teoriche è minimo nell'intervallo tra la densità nominale e la densità nominale detratta di un 5-7%. Questa scelta è ragionevole in quanto le immagini SEM dei vari campioni mostrano una struttura colonnare molto compatta. Dall'analisi XRD svolta in un'altra tesi [15] si nota che i grani cristallini sono di 10-20 nm e le colonne hanno diametro delle decine di nm. Possiamo ritenere le colonne formate da una struttura policristallina con poco materiale connettivo tra le varie colonne o comunque con proprietà simili al materiale che forma le colonne stesse. Inoltre si sceglierà di visualizzare delle mappe a densità fissa e vicina al valore nominale di bulk del solido cristallino. Per quanto riguarda il campione Ta004 si sono fatte altre simulazioni andando a diminuire il passo della C_{44} all'interno di un intervallo più ristretto rispetto a quello usato nella prima simulazione. Inoltre si è aumentato il limite superiore e diminuito il passo per quanto riguarda la densità. Il limite inferiore di C_{11} , visto l'andamento dei minimi ottenuti, è stato diminuito per vedere se i primi minimi cadessero a valori compresi nella zona a minori valori di questa costante elastica. In definitiva l'intervallo

dei parametri usati, i relativi passi e l'intervallo dove si hanno i primi dieci minimi, prodotti dall'ultima simulazione è raccolto in tabella 7.2.

	Intervallo	Passo	Minimi
ρ [Kg/m^3]	14400 - 16400	200	14400 - 16400
C_{11} [GPa]	180-380	20	180-200
C_{44} [GPa]	70-85	1	71-82

Tabella 7.2 Parametri della simulazione finale con modello isotropo per il campione Ta004.

Nella figura 7.3 si nota una mappa che mostra ad una densità fissa e pari a $16400 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}$ l'errore quadratico in funzione delle 2 costanti elastiche indipendenti. In figura 7.4 è riportata la proiezione sul piano delle costanti elastiche dalla curva che rappresenta l'errore quadratico.

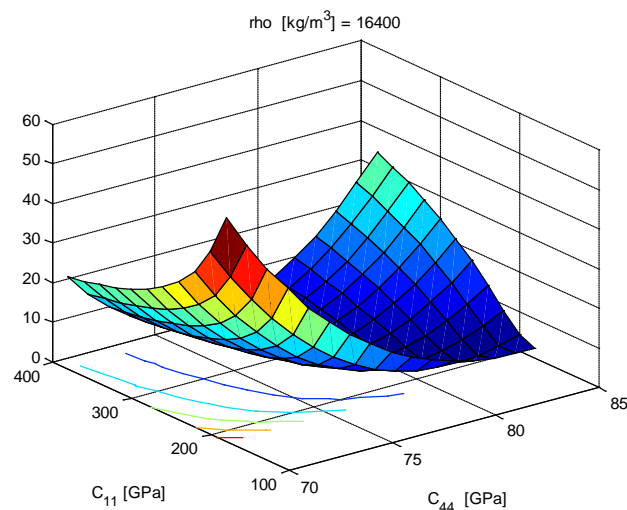


Figura 7.3 Mappa a densità fissa e pari a $16000 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}$ per il campione Ta004 ricavata dai parametri riportati in tabella 7.2.

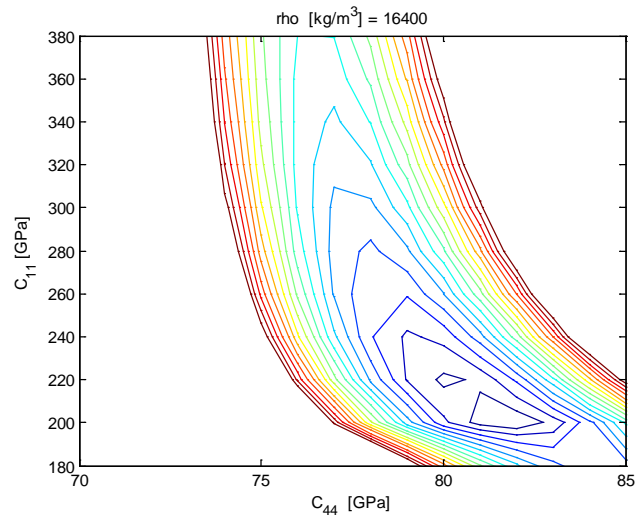


Figura 7.4 Visualizzazione delle curve di livello nel piano delle costanti elastiche a densità fissa e pari a $16400 \frac{Kg}{m^3}$ per il campione Ta004 ricavata dai parametri riportati in tabella 7.2.

Si noti dalle figure 7.3 e 7.4 come i minimi si hanno nella regione con $C_{11} = 200 - 220$ e $C_{44} = 78 - 81$. Il fatto che esistano 2 regioni di minimo probabilmente è da imputarsi alla finitezza dei passi di discretizzazione dei parametri. Nella tabella 7.3 sono rappresentati i primi 10 nodi di errore quadratico medio minimo in cui la densità è compresa tra il limite superiore della simulazione $16400 \frac{Kg}{m^3}$ e $15800 \frac{Kg}{m^3}$ che corrisponde alla densità nominale detratta del 5,1%.

Minimi	ρ [Kg/m^3]	C_{11} [GPa]	C_{44} [GPa]
1	15800	200	78
2	16000	200	79
3	16400	200	82
4	16200	200	80
5	16200	200	81
6	16000	200	80
7	16400	200	81
8	16400	220	80
9	15800	200	79
10	16200	220	79

Tabella 7.3 Primi 10 minimi nell'intervallo tra $16400 \frac{Kg}{m^3}$ e $15800 \frac{Kg}{m^3}$ per il campione Ta004.

Come si vede dalla tabella 7.3, nell'intervallo di densità scelto, la C_{44} risulta ancora più confinata tra 79 e 82 GPa . Inoltre la C_{11} spazia tra i 200 e i 220 GPa . Questi risultati confermano ciò che si è visto qualitativamente guardando le figure 7.3 e 7.4.

In figura 7.5 è mostrato l'adattamento dei dati sperimentali alle relazioni di dispersione teoriche ricavate impostando i parametri ottimali ottenuti dalla simulazione finale con modello isotropo ovvero

$$\rho = 16400 \frac{Kg}{m^3}, C_{11} = 200 \text{ } GPa, C_{12} = 40 \text{ } GPa, C_{44} = 80 \text{ } GPa.$$

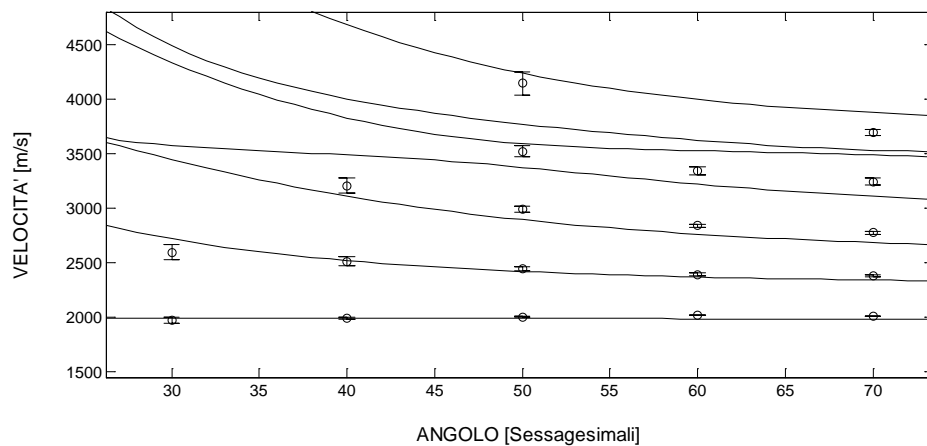


Figura 7.5 Adattamento dei dati sperimentali alla relazione di dispersione teorica ottenuta con i parametri ottimali dell'ultima simulazione con modello isotropo cubico per il campione Ta004.

Si vede un peggioramento nell'adattamento delle relazioni di dispersione teoriche agli ultimi modi che è legato ad avere pochi dati sperimentali e con incertezza maggiore e all'aver usato un modello di struttura isotropo per descrivere il film.

7.3 Campione con il 23.5 - 20 % di tantalio

Ricordiamo che la densità nominale per tale campione, calcolata tramite la regola della leva sulla % di tantalio è di $18700 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}$ che detratta del 5% porta al valore di circa $17800 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}$. L'intervallo dei parametri usati e i relativi passi usati nella simulazione finale sono raccolti in tabella 7.4. Si tenga presente che in questa simulazione finale l'intervallo in cui spazia la C_{44} è ridotto perché in simulazioni precedenti si è visto che i minimi cadevano proprio in questa ristretta regione.

	Intervallo	Passo
ρ [Kg/m ³]	16800 – 18800	200
C_{11} [GPa]	320 – 450	10
C_{44} [GPa]	100 – 116	2

Tabella 7.4 Parametri della simulazione con modello isotropo per il campione TaW05.

In figura 7.6 si nota una mappa con le relative curve di livello che plotta a una densità fissa e pari a $18800 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}$ l'errore quadratico in funzione delle 2 costanti elastiche indipendenti.

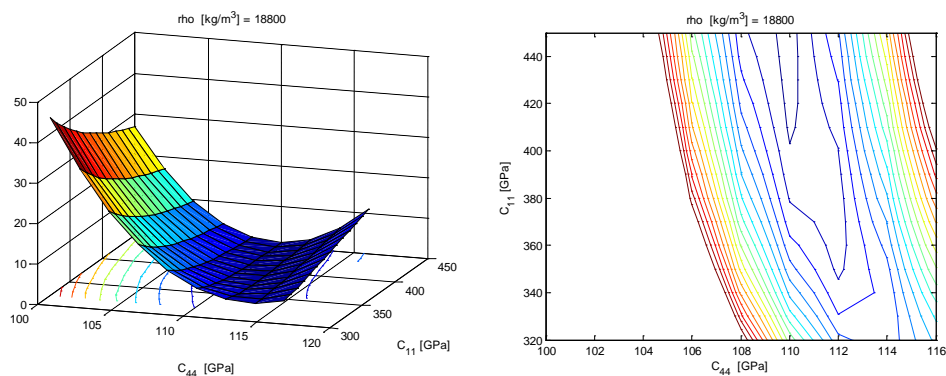


Figura 7.6 Mappa e curve di livello a densità fissa e pari a $18800 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}$ per il campione TaW05 ricavata dai parametri riportati in tabella 7.4.

Nella tabella 7.3 sono rappresentati i primi 10 nodi di errore quadratico medio minimo in cui la densità è compresa tra il limite superiore della simulazione $18800 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}$ e $17800 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}$.

Minimi	ρ [Kg/m^3]	C_{11} [GPa]	C_{44} [GPa]
1	18200	450	106
2	18800	450	110
3	18800	440	110
4	18200	400	106
5	18800	430	110
6	18600	450	108
7	18200	430	106
8	18800	420	110
9	18600	440	108
10	17800	430	104

Tabella 7.5 Primi 10 minimi nell'intervallo tra $18800 \frac{Kg}{m^3}$ e $17800 \frac{Kg}{m^3}$ per il campione TaW05.

Come si vede dalla figura 7.6 e dalla tabella 7.5, nell'intervallo di densità scelto, la C_{44} risulta confinata tra 104 e 110 GPa e la C_{11} spazia tra i 420 e i 450 GPa . L'andamento dei minimi verso valori della C_{11} alti è abbastanza ricorrente anche nelle altre simulazioni con modello di struttura isotropo e va preso con le dovute cautele vista la non buona sensibilità del metodo relativa a questa costante elastica. Tramite questa simulazione è possibile adattare le velocità sperimentali alle relazioni di dispersione teoriche costruite a partire proprio da una scelta dei parametri tra i nodi in cui l'errore quadratico medio è minimo. In particolare per la figura 7.7, relativa all'ultima simulazione, i parametri impostati sono

$$\rho = 18800 \frac{Kg}{m^3}, C_{11} = 440 \text{ GPa}, C_{12} = 226 \text{ GPa}, C_{44} = 107 \text{ GPa}.$$

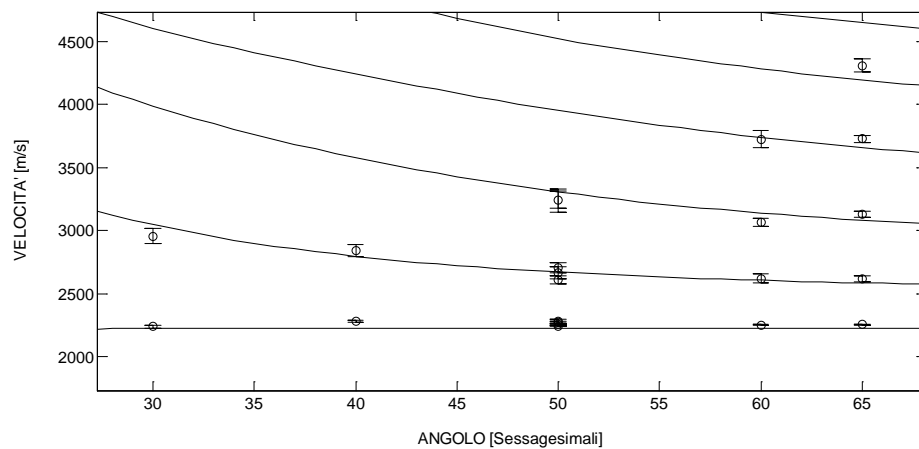


Figura 7.7 Adattamento dei dati sperimentali alla relazione di dispersione teorica ottenuta con i parametri ottimali dell'ultima simulazione con modello isotropo cubico per il campione TaW05.

Si vede un miglior adattamento rispetto all'adattamento ottenuto manualmente nel capitolo 6. All'aumentare dell'ordine dei modi Sezawa l'adattamento peggiora. Per i modi Sezawa del terzo e del quarto ordine si hanno velocità sperimentali solo per pochi angoli. Il peggioramento può essere imputato a questo fatto e all'avere un modello di struttura isotropo che non rispecchia la vera morfologia del film.

7.4 Campione con il 14 - 15 % di tantalio

La densità nominale per tale campione, calcolata tramite la regola della leva sulla % di tantalio è di $18860 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}$ che detratta del 5% porta al valore di circa $17920 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}$. L'intervallo dei parametri usati e i relativi passi usati nella simulazione finale nel punto più spesso ovvero quello con spessore pari a 615 nm sono raccolti in tabella 7.6.

	Intervallo	Passo
ρ [Kg/m ³]	16800 - 19000	200
C_{11} [GPa]	300 - 460	20
C_{44} [GPa]	94 - 124	2

Tabella 7.6 Parametri della simulazione con modello isotropo per il campione TaW02 nel punto con spessore 615 nm.

In figura 7.8 si nota una mappa che plotta a una densità fissa e pari a $18800 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}$ l'errore quadratico in funzione delle 2 costanti elastiche indipendenti.

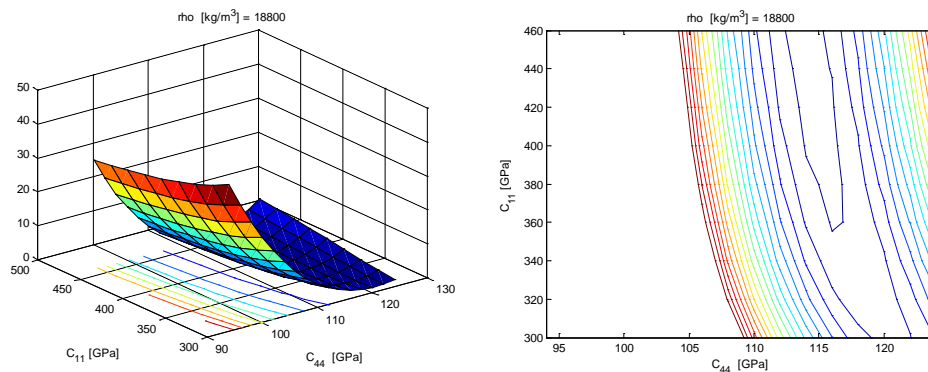


Figura 7.8 Mappa e curve di livello a densità fissa e pari a $18800 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}$ per il campione TaW02 nel punto con spessore 615 nm ricavata dai parametri riportati in tabella 7.6.

Nella tabella 7.3 sono rappresentati i primi 10 nodi di errore quadratico medio minimo in cui la densità è compresa tra il limite superiore della simulazione $18800 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}$ e $18000 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}$.

Minimi	ρ [Kg/m^3]	C_{11} [GPa]	C_{44} [GPa]
1	18200	460	110
2	18800	460	114
3	18800	440	114
4	18200	440	110
5	18400	440	112
6	18600	460	112
7	18400	420	112
8	18400	460	112
9	18000	460	108
10	18400	400	110

Tabella 7.7 Primi 10 minimi nell'intervallo tra $18800 \frac{Kg}{m^3}$ e $18000 \frac{Kg}{m^3}$ per il campione TaW02 nel punto con spessore 615 nm.

Come si vede dalla figura 7.8 e dalla tabella 7.7, nell'intervallo di densità scelto, la C_{44} risulta confinata tra 108 e 114 GPa e la C_{11} spazia tra i 430 e i 460 GPa . L'adattamento delle velocità sperimentali alle relazioni di dispersione teoriche mostrate in figura 7.9 è stato fatto con una densità prossima a quella nominale di bulk e con i minimi ottenuti nella simulazione, in particolare usando questi parametri :

$$\rho = 18800 \frac{Kg}{m^3}, C_{11} = 440 \text{ GPa}, C_{12} = 218 \text{ GPa}, C_{44} = 111 \text{ GPa}.$$

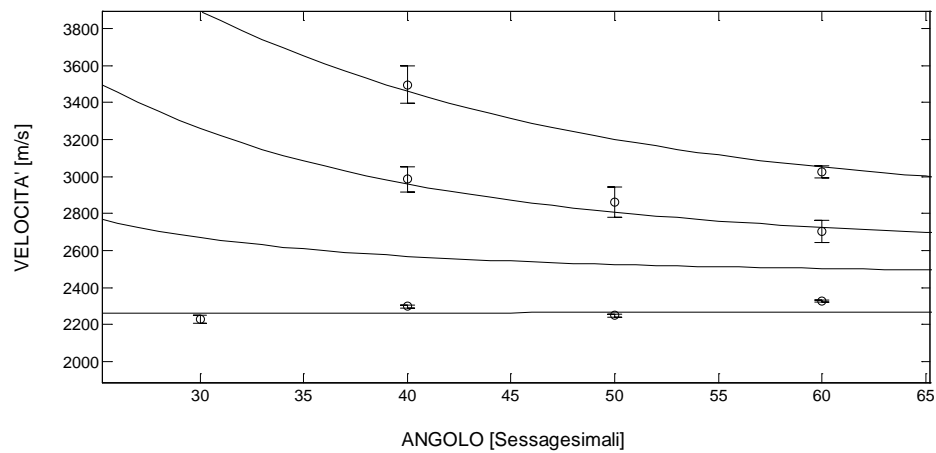


Figura 7.9 Adattamento dei dati sperimentali alla relazione di dispersione teorica ottenuta con i parametri ottimali dell'ultima simulazione con modello isotropo cubico per il campione TaW02 a 615 nm.

L'intervallo dei parametri usati e i relativi passi usati nella simulazione finale nel punto più spesso ovvero quello con spessore pari a 260 nm sono raccolti in tabella 7.8.

	Intervallo	Passo
ρ [Kg/m^3]	16800 – 19000	200
C_{11} [GPa]	300 – 460	20
C_{44} [GPa]	94 – 124	2

Tabella 7.8 Parametri della simulazione con modello isotropo per il campione TaW02 nel punto con spessore 260 nm.

In figura 7.10 si nota una mappa che mostra, a una densità fissa e pari a $18800 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}$, l'errore quadratico in funzione delle 2 costanti elastiche indipendenti.

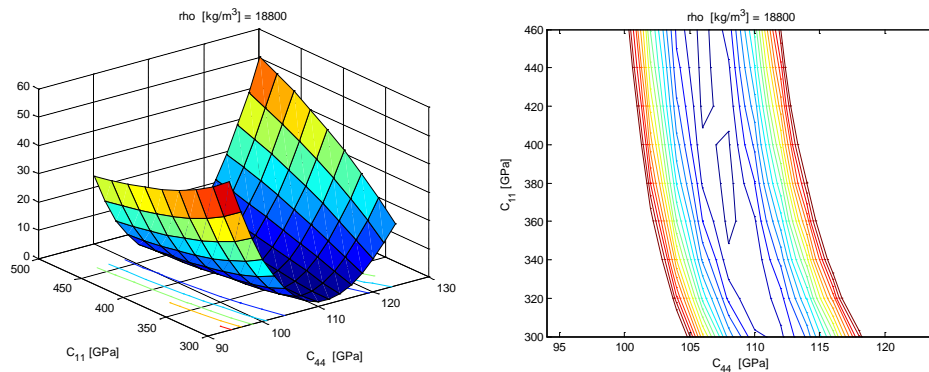


Figura 7.10 Mappa e curve di livello a densità fissa e pari a $18800 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}$ per il campione TaW02 nel punto con spessore 260 nm ricavata dai parametri riportati in tabella 7.8.

Nella tabella 7.9 sono rappresentati i primi 10 nodi di errore quadratico medio minimo in cui la densità è compresa tra il limite superiore della simulazione $16400 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}$ e $15800 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}$.

Minimi	$\rho [\text{Kg}/\text{m}^3]$	$C_{11} [\text{GPa}]$	$C_{44} [\text{GPa}]$
1	18600	400	106
2	18600	460	106
3	18400	420	104
4	18800	380	108
5	18800	440	106
6	18400	440	104
7	18600	380	106
8	18000	400	102
9	18800	360	108
10	18200	460	102

Tabella 7.9 Primi 10 minimi nell'intervallo tra $18800 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}$ e $18000 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}$ per il campione TaW02 nel punto con spessore 260 nm.

Come si vede dalla figura 7.10 e dalla tabella 7.9, nell'intervallo di densità scelto, la C_{44} risulta confinata tra 102 e 108 GPa e la C_{11} spazia tra i 380 e i 460 GPa. L'adattamento delle velocità sperimentali alle relazioni di dispersione teoriche mostrate in figura 7.11 è stato fatto con una densità prossima a quella nominale di bulk e con i minimi ottenuti nella simulazione, in particolare usando questi parametri :

$$\rho = 18800 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}, C_{11} = 440 \text{ GPa}, C_{12} = 230 \text{ GPa}, C_{44} = 105 \text{ GPa}.$$

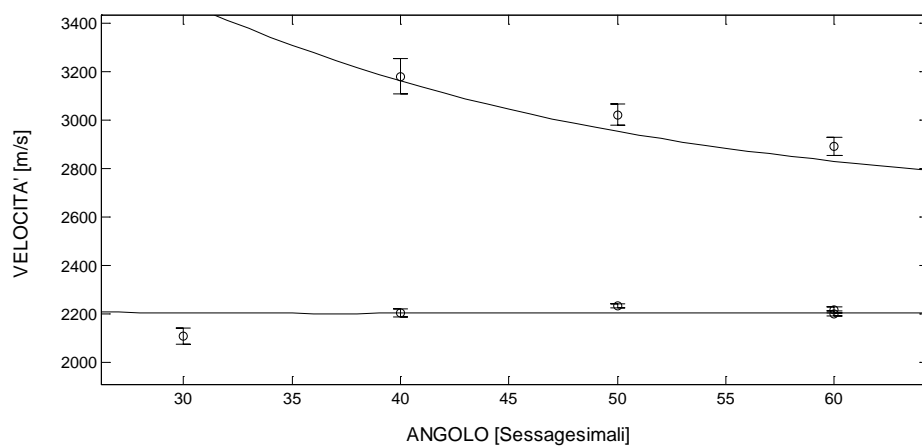


Figura 7.11 Adattamento dei dati sperimentali alla relazione di dispersione teorica ottenuta con i parametri ottimali dell'ultima simulazione con modello isotropo cubico per il campione TaW02 a 260 nm.

In entrambi i punti gli adattamenti tra velocità sperimentali e teoriche sono migliori rispetto ai corrispettivi adattamenti manuali fatti nel capitolo 6. La valutazione delle proprietà elastiche del film al variare del solo spessore è estremamente importante. Nei limiti delle incertezze sperimentali, nell'assunzione del modello isotropo cubico per la struttura del film e tenendo conto che a 260 nm si ha solo un modo Sezawa vi è un leggero aumento della C_{44} nel punto spesso 615 nm (108-114) rispetto al punto a 260 nm (102-108). Possiamo dire quindi di avere una buona costanza delle proprietà elastiche al variare dello spessore del film.

7.5 Campione con il 10 - 9.5 % di tantalio

La densità nominale per tale campione, calcolata tramite la regola della leva sulla % di tantalio è di $18950 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}$ che detratta del 5% porta al valore di circa $18000 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}$. L'intervallo dei parametri usati e i relativi passi usati nella simulazione finale sono raccolti in tabella 7.10.

	Intervallo	Passo
$\rho [\text{Kg}/\text{m}^3]$	17800 - 19000	200
$C_{11} [\text{GPa}]$	380 - 500	20
$C_{44} [\text{GPa}]$	110 - 150	2

Tabella 7.10 Parametri della simulazione con modello isotropo per il campione TaW09.

In figura 7.8 si nota una mappa che mostra, ad una densità fissa e pari a $18800 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}$, l'errore quadratico in funzione delle 2 costanti elastiche indipendenti.

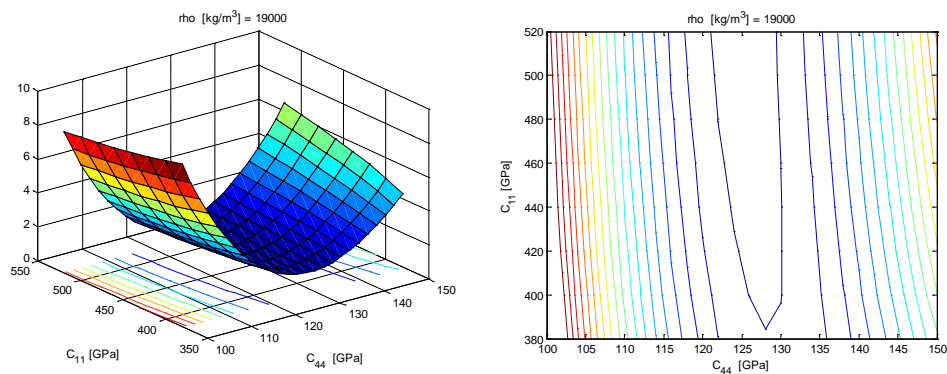


Figura 7.12 Mappa e curve di livello a densità fissa e pari a $19000 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}$ per il campione TaW09 ricavata dai parametri riportati in tabella 7.10.

Nella tabella 7.3 sono rappresentati i primi 10 nodi di errore quadratico medio minimo in cui la densità è compresa tra il limite superiore della

simulazione $18000 \frac{Kg}{m^3}$ e $19000 \frac{Kg}{m^3}$ che corrisponde alla densità nominale detratta del 5,1 %.

Minimi	$\rho [Kg/m^3]$	$C_{11} [GPa]$	$C_{44} [GPa]$
1	18000	520	118
2	18200	520	120
3	18600	520	122
4	18800	520	124
5	18000	500	118
6	18400	520	120
7	18200	500	120
8	18400	520	122
9	19000	520	126
10	18400	500	122

Tabella 7.11 Primi 10 minimi nell'intervallo tra $18000 \frac{Kg}{m^3}$ e $19000 \frac{Kg}{m^3}$ per il campione TaW09.

Come si vede dalla tabella 7.11, nell'intervallo di densità scelto, la C_{44} risulta confinata tra 118 e 126 GPa e la C_{11} spazia tra i 500 e i 520 GPa. L'adattamento delle velocità sperimentali alle relazioni di dispersione teoriche mostrate in figura 7.13 è stato fatto con una densità prossima a quella nominale di bulk e con i minimi ottenuti nella simulazione, in particolare usando questi parametri :

$$\rho = 19000 \frac{Kg}{m^3}, C_{11} = 520 \text{ GPa}, C_{12} = 280 \text{ GPa}, C_{44} = 120 \text{ GPa}.$$

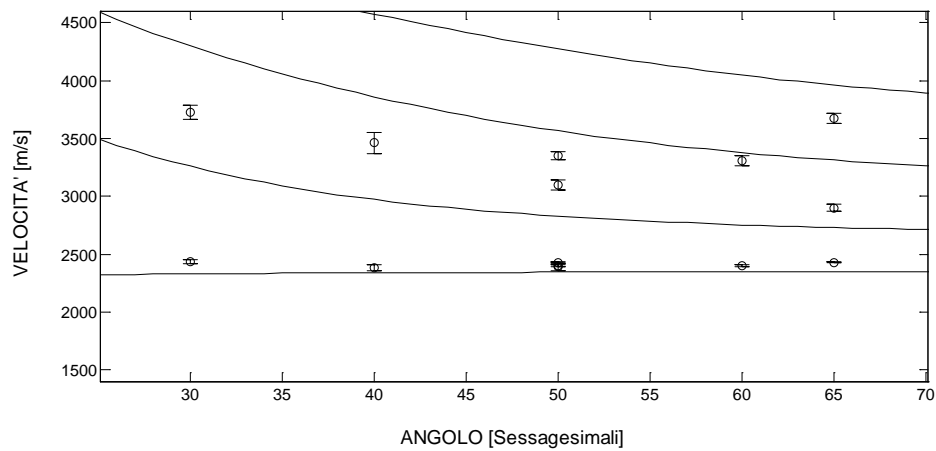


Figura 7.13 Adattamento dei dati sperimentali alla relazione di dispersione teorica ottenuta con i parametri ottimali dell'ultima simulazione con modello isotropo cubico per il campione TaW09.

Dalla figura 7.13 si nota un buon adattamento del modo di Rayleigh ed un pessimo adattamento del ramo Sezawa.

7.6 Campione con il 7 - 7 % di tantalio

La densità nominale per tale campione, calcolata tramite la regola della leva sulla % di tantalio è di $19068 \frac{Kg}{m^3}$ che detratta del 5% porta al valore di circa $18100 \frac{Kg}{m^3}$. L'intervallo dei parametri usati e i relativi passi usati nella simulazione finale sono raccolti in tabella 7.12.

	Intervallo	Passo
$\rho [Kg/m^3]$	16800 - 19000	200
$C_{11} [GPa]$	340 - 500	20
$C_{44} [GPa]$	100 - 150	2

Tabella 7.12 Parametri della simulazione con modello isotropo per il campione TaW17.

In figura 7.14 si nota una mappa che mostra, ad una densità fissa e pari a $19000 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}$, l'errore quadratico in funzione delle 2 costanti elastiche indipendenti.

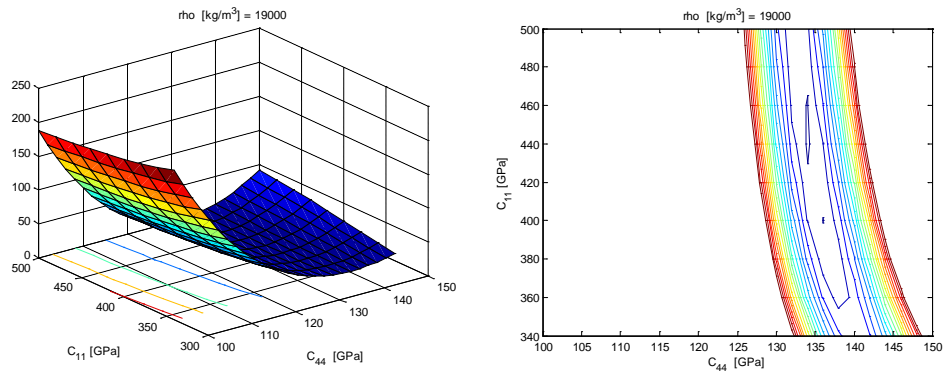


Figura 7.14 Mappa e curve di livello a densità fissa e pari a $19000 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}$ per il campione TaW17 ricavata dai parametri riportati in tabella 7.12.

Nella tabella 7.13 sono rappresentati i primi 10 nodi di errore quadratico medio minimo in cui la densità è compresa tra il limite superiore della simulazione $19000 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}$ e $18000 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}$.

Minimi	ρ [Kg/m^3]	C_{11} [GPa]	C_{44} [GPa]
1	18000	460	126
2	18000	440	126
3	18200	440	128
4	18400	420	130
5	18400	500	128
6	18600	480	130
7	18800	460	132
8	18200	420	128
9	18000	400	128
10	18400	480	128

Tabella 7.13 Primi 10 minimi nell'intervallo tra $19000 \frac{Kg}{m^3}$ e $18000 \frac{Kg}{m^3}$ per il campione TaW17.

Come si vede dalla tabella 7.13, nell'intervallo di densità scelto, la C_{44} risulta confinata tra 126 e 132 GPa e la C_{11} spazia tra i 420 e i 500 GPa . L'adattamento delle velocità sperimentali alle relazioni di dispersione teoriche mostrate in figura 7.15 è stato fatto con una densità prossima a quella nominale di bulk e con i minimi ottenuti nella simulazione, in particolare usando questi parametri :

$$\rho = 19000 \frac{Kg}{m^3}, C_{11} = 450 \text{ } GPa, C_{12} = 194 \text{ } GPa, C_{44} = 128 \text{ } GPa.$$

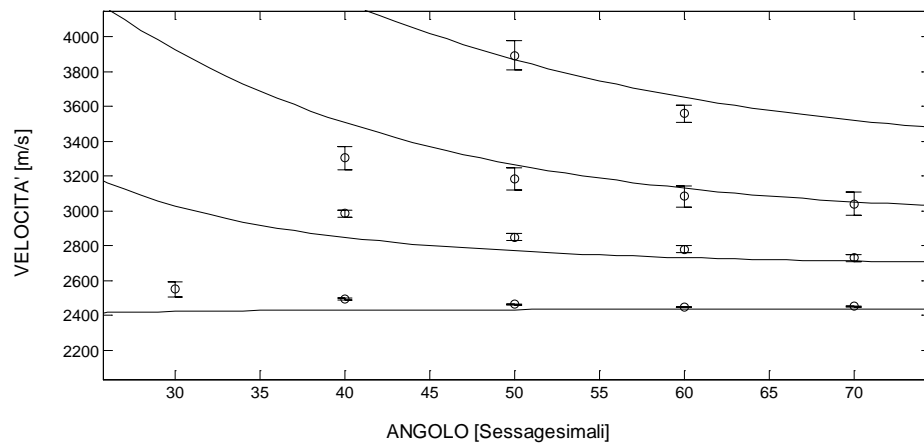


Figura 7.15 Adattamento dei dati sperimentali alla relazione di dispersione teorica ottenuta con i parametri ottimali dell'ultima simulazione con modello isotropo cubico per il campione TaW17.

7.7 Campione con il 4 % di tantalio

La densità nominale per tale campione, calcolata tramite la regola della leva sulla % di tantalio è di $19118 \frac{Kg}{m^3}$ che detratta del 5% porta al valore di circa $18200 \frac{Kg}{m^3}$. L'intervallo dei parametri usati e i relativi passi usati nella simulazione finale sono raccolti in tabella 7.14.

	Intervallo	Passo
$\rho [Kg/m^3]$	16800 – 19000	200
$C_{11} [GPa]$	360 – 520	20
$C_{44} [GPa]$	115 – 135	2

Tabella 7.14 Parametri della simulazione con modello isotropo per il campione TaW15.

In figura 7.16 si nota una mappa che mostra ad una densità fissa e pari a $18800 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}$ l'errore quadratico in funzione delle 2 costanti elastiche indipendenti.

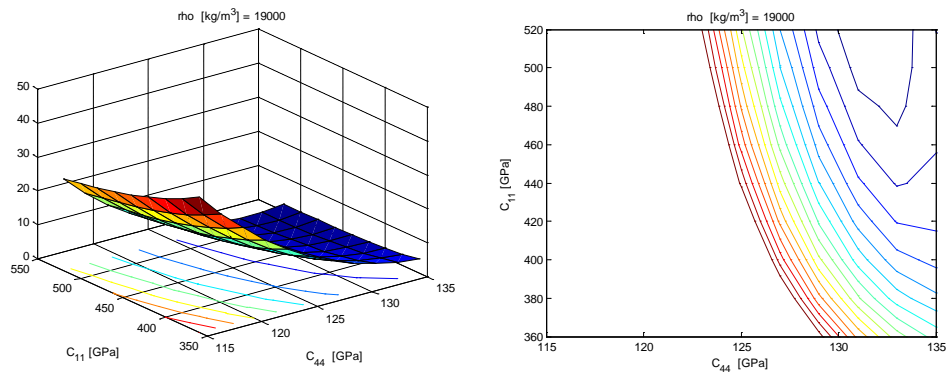


Figura 7.16 Mappa e curve di livello a densità fissa e pari a $19000 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}$ per il campione TaW15 ricavata dai parametri riportati in tabella 7.14.

Nella tabella 7.15 sono rappresentati i primi 10 nodi di errore quadratico medio minimo in cui la densità è compresa tra il limite superiore della simulazione $16400 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}$ e $15800 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}$.

Minimi	ρ [Kg/m^3]	C_{11} [GPa]	C_{44} [GPa]
1	18200	520	125
2	18400	520	127
3	18600	520	129
4	18200	500	125
5	18800	520	131
6	18400	500	127
7	18600	500	129
8	19000	520	131
9	18800	520	129
10	19000	520	133

Tabella 7.15 Primi 10 minimi nell'intervallo tra $19000 \frac{Kg}{m^3}$ e $18000 \frac{Kg}{m^3}$ per il campione TaW15.

Come si vede dalla figura 7.16 e dalla tabella 7.15, nell'intervallo di densità scelto, la C_{44} risulta confinata tra 125 e 133 GPa e la C_{11} spazia tra i 500 e i 520 GPa . L'adattamento delle velocità sperimentali alle relazioni di dispersione teoriche mostrate in figura 7.15 è stato fatto con una densità prossima a quella nominale di bulk e con i minimi ottenuti nella simulazione, in particolare usando questi parametri :

$$\rho = 19000 \frac{Kg}{m^3}, C_{11} = 520 \text{ } GPa, C_{12} = 264 \text{ } GPa, C_{44} = 128 \text{ } GPa.$$

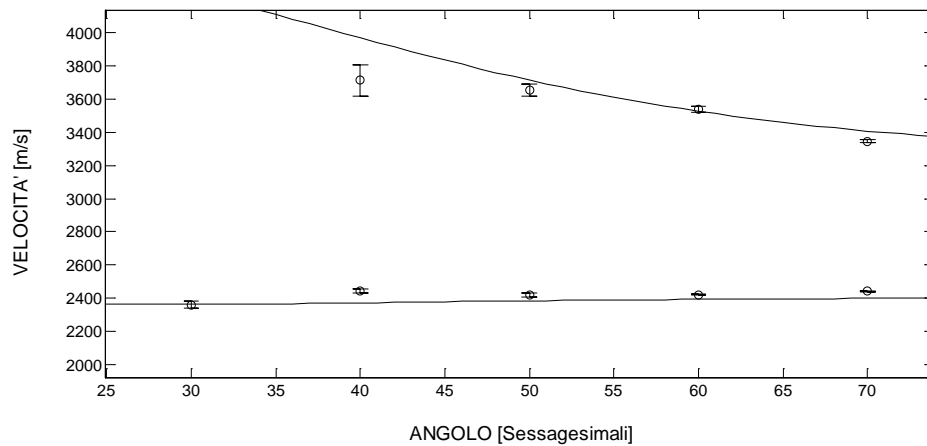


Figura 7.17 Adattamento dei dati sperimentali alla relazione di dispersione teorica ottenuta con i parametri ottimali dell'ultima simulazione con modello isotropo cubico per il campione TaW15.

Si nota un miglioramento rispetto all'adattamento manuale fatto nel capitolo 6. Dal confronto con i risultati ottenuti per questo film che contiene il 7% di tantalio e il campione TaW15 che ne contiene il 4% non si nota una differenza significativa della C_{44} nei primi 10 nodi di minimo che spazia rispettivamente da 126 a 132 GPa e da 125 a 133 GPa. D'altra parte vi sono molte possibili fonti di indeterminazione tra cui ad esempio anche la stima della percentuale di tantalio e il fatto di avere solo un modo Sezawa per il campione TaW15. Inoltre é possibile che, pur con identici parametri di deposizione nominali, vi possono essere piccole differenze che portano a variazioni delle proprietà e nella morfologia del film. Come spiegato nel capitolo 5, la deposizione avviene usando un disco di tungsteno e una rete di tantalio. La perfetta uniformità della percentuale di tantalio potrebbe non essere completamente garantita.

7.8 Valutazione delle variazioni di proprietà elastiche al variare della percentuale di tantalio.

Attraverso le simulazioni con modello di struttura isotropo ottenute nei capitoli precedenti vogliamo ora analizzare l'andamento delle proprietà elastiche dei film al variare della percentuale di tantalio contenuta nella lega. Per fare questo non ci si può riferire alla costante elastica C_{11} in quanto, come visto, non risulta determinata in una fascia ristretta di

valori tranne per il campione a tantalio puro in cui si osservano molti picchi dovuti ai modi Sezawa. La figura 7.18 mostra l'andamento della costante elastica C_{44} in funzione delle percentuali di tantalio stimate per i campioni analizzati.

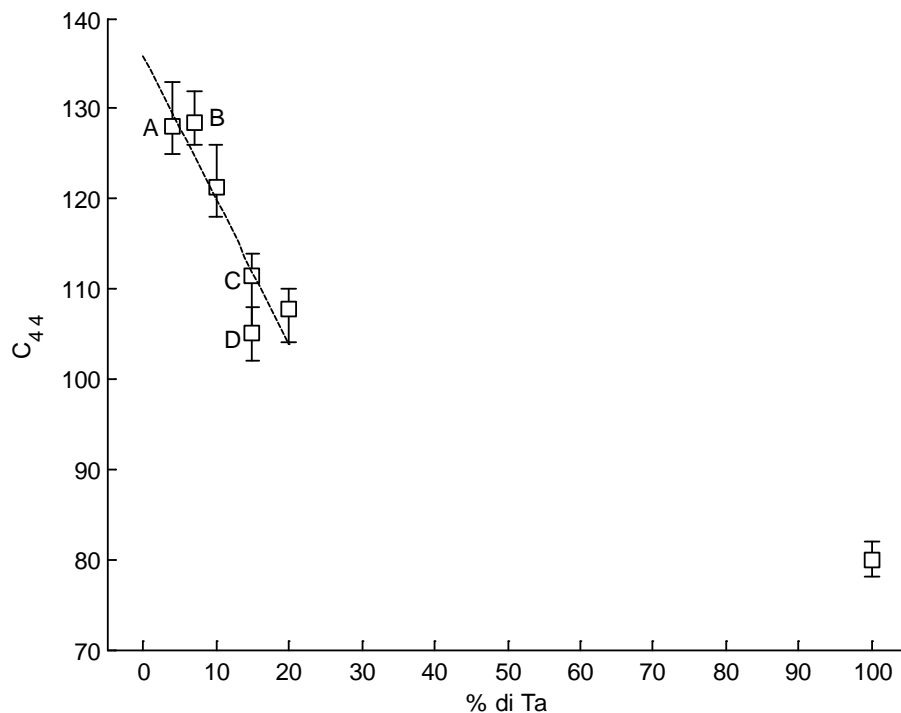


Figura 7.18 Andamento di C_{44} in funzione della percentuale di tantalio .

E' difficile identificare in modo statisticamente rigoroso il livello di incertezza dei dati o l'ampiezza delle regioni di confidenza nello spazio dei parametri anche perché le figure che mostrano la somma dei quadrati degli scarti tra velocità teoriche e sperimentali, come visto precedentemente, non mostrano un unico minimo ma una zona che presenta diversi minimi associati a più nodi della mesh di discretizzazione dei parametri. Nella figure 7.18 è stata fatta la scelta di inserire i valori medi delle costanti elastiche C_{44} con una barra di incertezza che va dal valore minimo a quello massimo in riferimento ai primi 10 nodi in cui l'errore quadratico tra velocità sperimentali e teoriche sono minimi. Ricordiamo che i primi 10 minimi sono stati ricercati in un intervallo di densità tra la densità nominale di bulk

ottenuta tramite la regola della leva e quella nominale di bulk detratta del 5-7 %. Questi valori delle costanti elastiche, come d'altra parte la percentuale di tantalio, sono affetti da incertezze di varia natura come visto e il calcolo delle relative incertezze è complicato. Nonostante ciò si può notare la tendenza generale alla diminuzione della C_{44} all'aumentare della percentuale di tantalio come è intuitivo aspettarsi. Inoltre si può notare che la spettroscopia Brillouin non è stata in grado di distinguere, in termini delle costanti elastiche, il campione al 7 % di tantalio (percentuali misurate sia con la tecnica EDSX che con la tecnica XRD spiegate nel capitolo 5) indicato con la lettera B nella figura 7.18 da quello al 4 % (percentuale misurata solo con la tecnica XRD) indicato con la lettera A. I due valori medi di C_{44} riferiti al 15 % di tantalio sono 111,4 GPa nel punto di misura Brillouin a 615 nm indicato nella figura 7.18 con la lettera C e 105,2 GPa a 260 nm indicato con la lettera D. Si nota una piccola differenza tra le due costanti elastiche e con buona approssimazione, viste le incertezze in gioco sia nel valore della C_{44} sia nella percentuale di tantalio, si può ritenere una buona uniformità delle proprietà elastiche al variare dello spessore nel punto di misura Brillouin.

7.9 Interpretazione dei risultati su tantalio puro con un modello esagonale.

Come ripetuto più volte in questa tesi e viste le immagini SEM dei campioni analizzati la struttura dei film è compatta e colonnare. Le simulazioni fatte si riferiscono ad una struttura isotropa. Poiché l'onda laser incidente è dell'ordine dei 500 nm e le colonne del centinaio di nm il film è visto come un continuo. Si ha anisotropia nelle direzioni di accrescimento del film mentre nel piano la struttura si può ritenere isotropa. In un modello esagonale compaiono nuove costanti elastiche oltre alla C_{11} e la C_{44} ovvero la C_{13} e la C_{33} . La costante elastica C_{12} risulta invece ininfluenza. Come campione di riferimento per l'indagine che si vuole fare è stato preso il campione Ta004 ovvero quello con tantalio puro. Questa scelta è stata fatta perché per questo campione si sono avuti molti Sezawa e quindi risulta meglio caratterizzabile dal punto di vista delle proprietà elastiche. Per la ricchezza di modi presenti nello spettro, a differenza delle altre simulazioni, la simulazione su tantalio puro ha prodotto un intervallo di determinazione per la costante elastica C_{11} abbastanza definito e tra i 200 GPa e i 220 GPa. Ragionevolmente nel

passaggio tra modello isotropo e modello esagonale la C_{11} diminuisce in quanto è la costante elastica legata alla compressione o alla trazione in direzione trasversale rispetto alle colonne che caratterizzano la struttura del film. Inoltre la C_{33} , rispetto al modello isotropo, aumenta in quanto è la costante elastica legata alla compressione o alla trazione in direzione longitudinale rispetto alle colonne. Ci si aspetta che la C_{33} non sia molto maggiore della C_{11} in quanto il film è molto compatto e il materiale connettivo tra le varie colonne che formano il film è poco o comunque con proprietà simili a quelle delle colonne stesse. Sulle costanti C_{44} e C_{13} non si può a priori dire se aumentino o diminuiscano. Quindi ricordando le costanti elastiche ottimali relative al modello isotropo

$$C_{11}^{iso} = 200 \text{ GPa} , C_{12}^{iso} = 40 \text{ GPa} , C_{44}^{iso} = 80 \text{ GPa}$$

e prendendo degli incrementi tutti uguali e pari al 10% si ha

$$C_{11} = C_{11}^{iso} - \Delta = 180$$

$$C_{33} = C_{11}^{iso} + \Delta' = 220$$

Da quanto detto nascono quindi 4 casi dove nelle rispettive figure sottostanti sono mostrati gli adattamenti dei dati sperimentali con le relazioni di dispersione teoriche :

$$1. \quad C_{44} = C_{44}^{iso} - \Delta'' = 72 , \quad C_{13} = C_{12}^{iso} - \Delta'' = 36$$

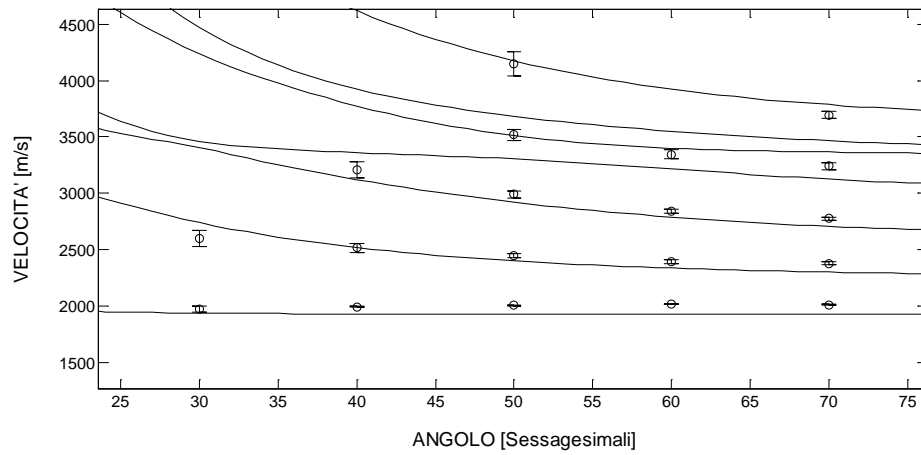


Figura 7.19 Adattamento dei dati sperimentali alla relazione di dispersione teorica per il caso 1.

$$2. \quad C_{44} = C_{44}^{iso} - \Delta''' = 72, \quad C_{12}^{iso} - \Delta''' = 44$$

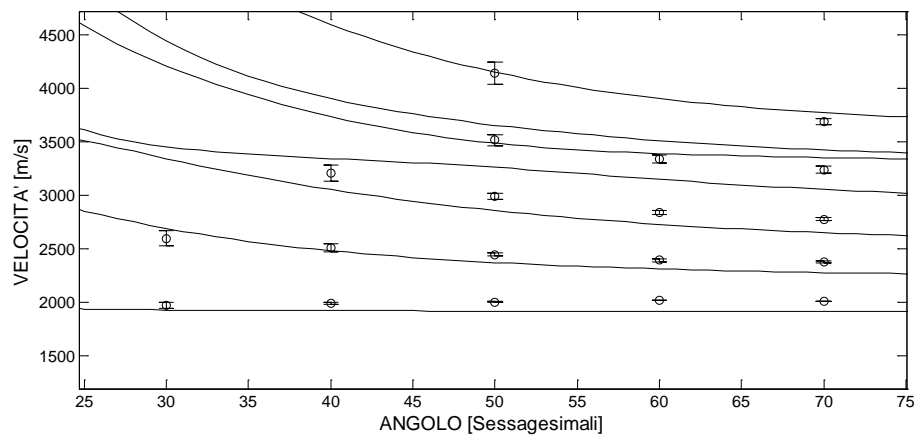


Figura 7.20 Adattamento dei dati sperimentali alla relazione di dispersione teorica per il caso 2.

$$3. \quad C_{44} = C_{44}^{iso} + \Delta''' = 88, \quad C_{13} = C_{12}^{iso} - \Delta''' = 36$$

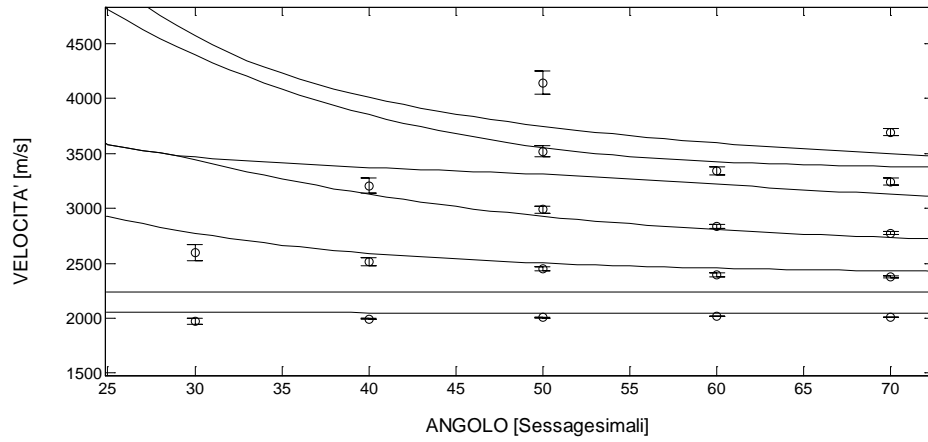


Figura 7.21 Adattamento dei dati sperimentali alla relazione di dispersione teorica per il caso 3.

$$4. \quad C_{44} = C_{44}^{iso} + \Delta''' = 88, \quad C_{13} = C_{12}^{iso} + \Delta''' = 44$$

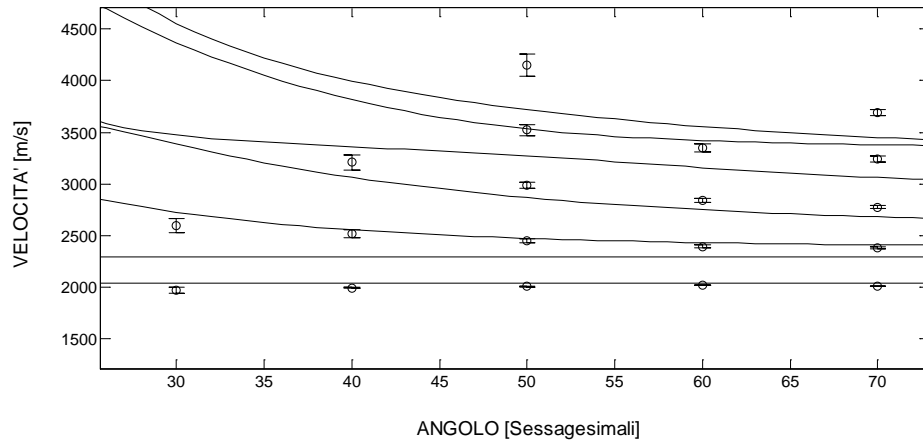


Figura 7.22 Adattamento dei dati sperimentali alla relazione di dispersione teorica per il caso 4.

Come si nota dalle figure 7.21 e 7.22 nei casi in cui si è incrementato C_{44} l'adattamento dei dati sperimentali è peggiore. Inoltre vi è la presenza di un nuovo modo dopo il modo di Rayleigh. La comparsa e scomparsa di nuovi modi al variare della costanti elastiche è una caratteristica riscontrata nella simulazione esagonale che si è cercato di fare. La

gestione di tali modi è complessa e computazionalmente onerosa ed è stato deciso di abbandonare tale simulazione. Nei casi 1 e 2 in cui la C_{44} è stata diminuita si è notato un buon adattamento soprattutto dei primi 3 modi. Le figure 7.23 e 7.24 si riferiscono proprio ai casi 1 e 2 in cui si è però imposto una variazione delle costanti elastiche del 5% in cui si ha un ulteriore miglioramento nell'adattamento dei dati sperimentali delle prime 3 branche.

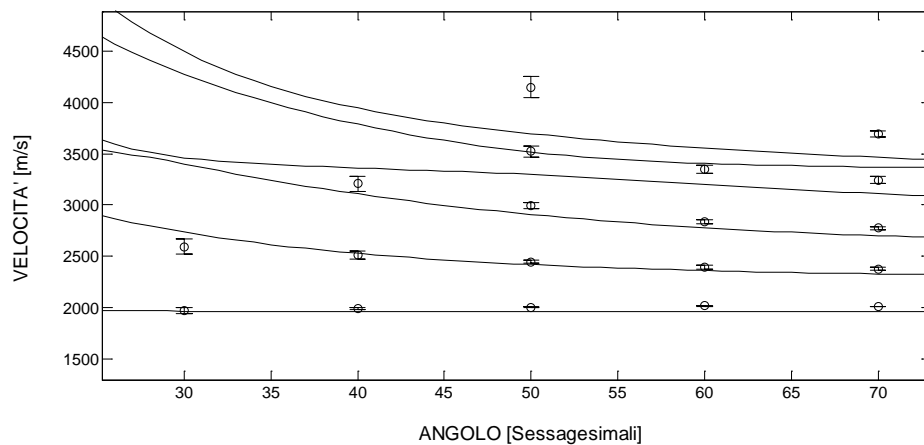


Figura 7.23 Adattamento dei dati sperimentali alla relazione di dispersione teorica per il caso 1 con incrementi del 5 %.

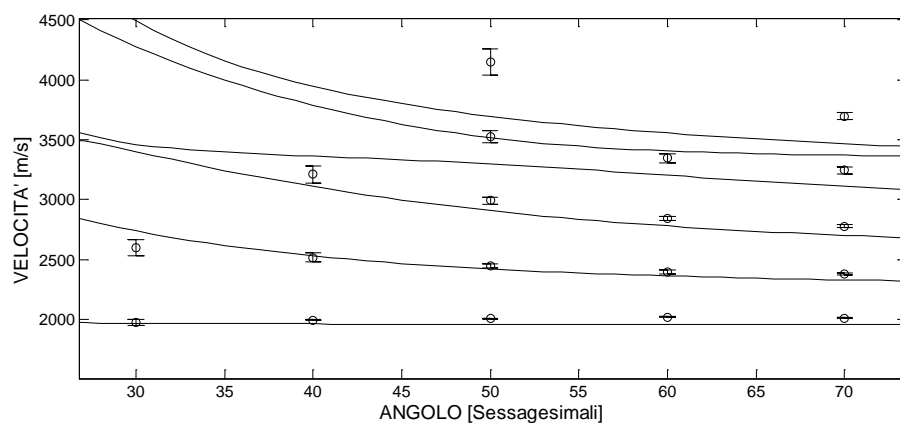


Figura 7.24 Adattamento dei dati sperimentali alla relazione di dispersione teorica per il caso 2 con incrementi del 5 %.

Inseriamo queste nuove informazioni nella figura 7.18 ottenendo la figura 7.25.

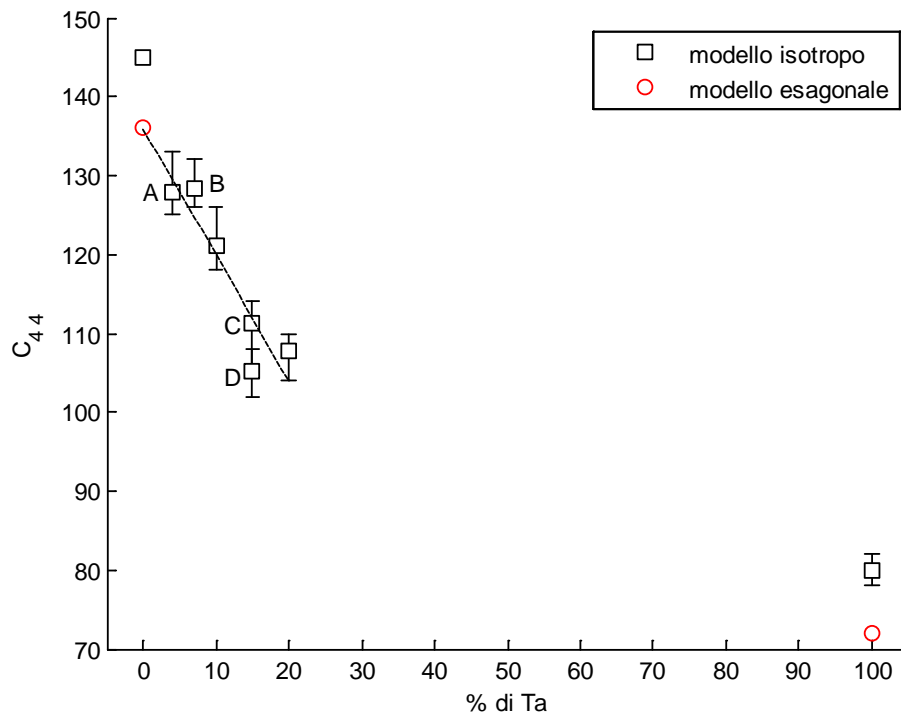


Figura 7.25 Andamento della costante elastica C_{44} in funzione della percentuale di tantalio con l'aggiunta di 2 risultati ottenuti tramite modelli esagonali.

Nella figura 7.18 le costanti elastiche C_{44} riferite ad una percentuale dello 0% di tantalio, quindi su tungsteno puro, sono rispettivamente 145 GPa ricavata con modello isotropo e 136 GPa ricavata con modello esagonale in un altro lavoro di tesi [10]. Il campione di tungsteno puro è stato creato in condizioni nominali di deposizione simili a quelle con cui sono stati prodotti i campioni analizzati nella mia tesi come ad esempio l'assenza di gas in camera di deposizione. Si ha evidenza del fatto che rispetto al modello isotropo il modello di struttura esagonale abbassa il valore di C_{44} anche nel caso di tantalio puro in cui si passa rispettivamente da 80 GPa a 72 GPa per cui si ha un miglior adattamento dei dati sperimentali come visto precedentemente con un decremento del 10 % del valore della C_{44} .

Conclusioni

Nelle simulazioni con modello di struttura isotropo svolte descritto nel capitolo 7 si nota come si ha una maggiore sensibilità sulla costante C_{44} rispetto alla costante elastica C_{11} in quanto i modi di Rayleigh e Sezawa sono prevalentemente di taglio. Per il campione contenente tantalio puro anche C_{11} risulta abbastanza definita in un range stretto di valori vista la ricchezza di picchi Sezawa ottenuti. Lo scopo di questa tesi era stato quello di vedere come variavano le proprietà elastiche al variare della percentuale di tantalio. Si può allora dire che vi è una tendenza generale alla diminuzione della costante elastica C_{44} all'aumentare della percentuale di tantalio presente nella lega in soluzione solida sostituzionale dai 145 GPa del tungsteno puro agli 80 GPa del tantalio puro. Inoltre la spettroscopia Brillouin non è stata in grado di distinguere in termini di costanti elastiche il campione al 7 % di tantalio da quello al 4 %. Ciò non deve sorprendere viste le incertezze intrinseche sperimentali e quelle legate alla misura della percentuale di tantalio e alla non perfetta uniformità nella distribuzione di tantalio superficiale. Inoltre analizzando il campione al 15% di tantalio in 2 punti con spessore diverso si è riscontrata buona uniformità delle proprietà elastiche al variare dello spessore del film. In particolare a 615 nm si ha un valore medio della C_{44} tra i 10 nodi in cui l'errore quadratico tra velocità sperimentali e teoriche è minimo di 111.4 GPa e a 260 nm di 105.2 GPa. Questi valori seppure diversi sono abbastanza vicini da ritenere che l'incertezza associata a ciascun valore sia sufficiente per sostenere l'ipotesi di buona uniformità superficiale. Inoltre si è visto che tramite la spettroscopia Brillouin, viste le incertezze presenti, non si è stati in grado di distinguere, in termini delle costanti elastiche, variazioni di 3-5 % di tantalio presente nella lega. Infine si è visto che adottando un modello teorico di struttura esagonale, che rispecchia meglio la vera struttura del film vista dalle immagini SEM, il valore della costante elastica C_{44} tende

a diminuire rispetto ai rispettivi valori ottenuti attraverso un modello isotropo.

Bibliografia

- [1] T. Kundu, *Mechanics of elastic waves and ultrasonic nondestructive evaluation*, in *Ultrasonic Nondestructive Evaluation*, edited by T. Kundu, CRC Press, Boca Raton, FL, 2004 A.
- [2] D. Royer and E. Dieulesaint, *Elastic waves in solids*, edited by Springer, (Berlin,Germany), 2000.
- [3] D. Passeri, *Tecniche non distruttive di caratterizzazione meccanica ed elettromeccanica di materiali dalla scala macroscopica a quella nanometrica*, tesi di dottorato, università degli studi di Roma "La Sapienza", 2005/2006.
- [4] 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
- [5] 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
- [6] A. G. Every, *The elastic properties of solids: static and dynamic principles*, Handbook of elastic properties, 2001
- [7] 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)
- [8] 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)
- [9] G. Signoriello, *Caratterizzazione meccanica di film mediante spettroscopia Brillouin*, tesi di laurea, politecnico di Milano, 2005

- [10] A. Giuliani, *Caratterizzazione di film di tungsteno, ottenuti mediante la tecnica PLD, attraverso la spettroscopia Brillouin*, tesi di laurea, politecnico di Milano, 2011
- [11] C. Bosio, *Scattering Brillouin risonante*, seminario, dipartimento di fisica Università di Pavia e gruppo nazionale di Struttura della Materia Sezione di Pavia
- [12] O. Svelto, *Principles of Lasers*, Plenum ed
- [13] The coherent INNOVA 300 series ion laser. Operator's manual
- [14] J. M. Vaughan, *The Fabry-Perot interferometer*, Adam Hilger, 1989
- [15] S. Finizio, *Crescita mediante deposizione laser pulsata di film sottili di leghe W-Ta per applicazioni in sistemi a fusione nucleare*, tesi di laurea, politecnico di Milano, 2010
- [16] Informazioni tratte dal sito *www.webelements.com*

Ringraziamenti

In primo luogo vorrei congratularmi con me stesso per il lavoro svolto. Rivolgo un grazie sentito al professor M. Beghi, all' Ing. D. Dellasega e al dott. A. Mantegazza per la loro professionalità e umanità. Ringrazio mia zia Antonietta per avermi insegnato che cosa significa la generosità e la bontà d'animo e mio papà Virgilio per avermi trasmesso il dono della pazienza e della volontà assieme alla moglie Mimoza. Vorrei aggiungere un ringraziamento a mio fratello Francesco, alla nonna Bruna, a mia zia Agnese per avermi sostenuto con la sua creatività ed estroversione assieme a Walter, Andrea e Arturo, alla zia Anna con le sue 6 figlie e i suoi innumerevoli nipoti e allo zio Angelo per avermi regalato la capacità dell'ironia e della filosofia nella vita con Betty, Barbara, Marco e 2 splendide bambine. Un grazie agli amici carissimi Enzo, Antonio e Francesca, a tutti i ragazzi dell'acquario, di c.d.s e al bar da Mauro/a - Alessandra che mi hanno accompagnato in questa avventura finita bene. Non da ultimo ringrazio mia mamma per avermi dato alla luce sperando di ricambiarle il favore e tenendola io questa volta in grembo come un faro di gioia, serenità, protezione e speranza verso il futuro.