

**POLITECNICO DI MILANO**

Scuola di Ingegneria dei Processi Industriali  
Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Nucleare



**CARATTERIZZAZIONE DI FILM DI TUNGSTENO  
MEDIANTE SPETTROSCOPIA BRILLOUIN**

Relatore: Prof. Marco BEGHI

Correlatore: Dott. David DELLASEGA

Tesi di Laurea di:  
Edoardo BESOZZI  
Matr. 765992

Anno Accademico 2011-2012

*Al nonno Gino*

*“In the last analysis,  
we ourselves are part of nature  
and therefore part of the mystery  
that we are trying to solve”*

*Max Planck*

# Indice

<b>1</b>	<b>Introduzione</b>	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>Onde elastiche nei solidi</b>	<b>19</b>
2.1	Proprietà elastiche dei solidi: principi statici . . . . .	19
2.2	Proprietà elastiche dei solidi: principi dinamici . . . . .	25
2.3	Onde di volume . . . . .	26
2.4	Onde di superficie . . . . .	30
2.4.1	Mezzi semi-infiniti: Onde di Rayleigh e Love . . . . .	33
2.5	Film sottili supportati . . . . .	36
2.5.1	Film multistrato . . . . .	38
2.6	Propagazione delle onde in film non supportati: modi di Lamb	40
2.7	Effetto dell'anisotropia . . . . .	43
<b>3</b>	<b>Metodi di analisi sperimentale</b>	<b>46</b>
3.1	Spettroscopia Brillouin . . . . .	46
3.1.1	Introduzione . . . . .	46
3.1.2	Principi teorici dello scattering Brillouin . . . . .	46
3.1.3	Interpretazione quantistica dello scattering Brillouin . . . . .	49
3.1.4	Configurazione di backscattering . . . . .	52
3.2	Scanning Electron Microscopy . . . . .	55
<b>4</b>	<b>Set-up sperimentale</b>	<b>57</b>
4.1	Il laser . . . . .	57
4.2	Interferometro Fabry-Perot . . . . .	61

4.2.1	Configurazione Tandem Multi-Pass . . . . .	66
4.3	Errori di misura . . . . .	69
4.3.1	Determinazione delle barre d'errore . . . . .	73
<b>5</b>	<b>Film di tungsteno</b>	<b>79</b>
5.1	Aspetti generali . . . . .	79
5.2	La Fusione Nucleare . . . . .	80
5.3	Pulsed Laser Deposition . . . . .	83
5.3.1	Introduzione . . . . .	83
5.3.2	Principi di funzionamento . . . . .	84
5.4	Trattamento termico: annealing dei campioni . . . . .	88
5.5	Campioni WFW . . . . .	89
5.5.1	Film Sottili . . . . .	90
5.5.2	Film Spessi . . . . .	95
<b>6</b>	<b>Analisi dei risultati sperimentali</b>	<b>104</b>
6.1	Metodo di analisi . . . . .	104
6.1.1	Generalità . . . . .	104
6.1.2	Risultati Sperimentali . . . . .	108
	<b>Conclusioni</b>	<b>129</b>
<b>A</b>	<b>Derivazione della legge di Hooke generalizzata</b>	<b>133</b>
<b>B</b>	<b>Onde di Lamb in una piastra infinita</b>	<b>135</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>141</b>

# Elenco delle figure

2.1	Variazione di configurazione in seguito ad una deformazione . . . . .	19
2.2	Relazioni sforzo-deformazione di materiali: (a) elastici lineari, (b) elastici non lineari, (c),(d),(e) e (f) non elastici. Immagine tratta da [1]. . . . .	21
2.3	Geometria di riferimento per il problema bidimensionale. . . . .	27
2.4	Riflessione e trasmissione di onde P ed S in seguito ad un'interazione con (a),(b) un piano libero e (c),(d) un'interfaccia. Immagine tratta da [1]. . . . .	30
2.5	Geometria di riferimento per il problema dinamico superficiale. Immagine tratta da [5]. . . . .	31
2.6	Campo di spostamenti associato ai modi di Love e ai modi RAW. . . . .	35
2.7	Geometria di riferimento per il problema dei film supportati. . . . .	36
2.8	Classica relazione di dispersione di un film sottile di tungsteno amorfo su substrato di silicio. Sono riconoscibili i modi Sezawa di diverso ordine e il modo Rayleigh. Immagine tratta da [2]. . . . .	37
2.9	Geometria di riferimento per film multistrato. Immagine tratta da [10]. . . . .	39
2.10	Relazione di dispersione dei modi di taglio propaganti in una piastra isotropa, elastica e infinita. La velocità $C_0$ corrisponde al modo SS(0) , $C_1$ a AS(1) e così via. Si nota come a frequenze crescenti tutti i modi tendono alla velocità comune di taglio della piastra. Immagine tratta da [17]. . . . .	41

2.11	Relazione di dispersione dei modi di Lamb propaganti in una piastra isotropa, elastica e infinita. La velocità $S_i$ si riferisce ai modi simmetrici, mentre $A_i$ a quelli antisimmetrici. Si nota come a frequenze crescenti tutti i modi tendono alla velocità comune di Rayleigh della piastra $C_R$ . Immagine tratta da [17]. . . . .	42
2.12	<i>Slowness surfaces</i> per un corpo anisotropo. E' possibile notare la risoluzione della degenerazione delle onde secondarie di trasversali in una componente FT (fast transverse) e una ST (slow transverse). Nel caso di solidi isotropi tutte le curve risulterebbero circolari e quelle relative ai due modi di taglio coinciderebbero in un'unica circonferenza. Immagine tratta da [1]. . . . .	44
3.1	Geometria dello scattering Brillouin in un film trasparente supportato. Immagine tratta da [17]. . . . .	47
3.2	Relazione di dispersione di fononi ottici e fononi acustici in un mezzo omogeneo. . . . .	49
3.3	Dinamica dei processi di interazione della luce laser con l'onda acustica del mezzo . . . . .	51
3.4	Geometria dello scattering Brillouin in configurazione di backscattering per film opachi. Immagine tratta da [17] . . . . .	52
3.5	Tipico spettro Brillouin per film con spessore minore di un micron. I picchi dovuti ad un'interazione anelastica sono indicati con RaW e S ed indicano rispettivamente il modo Rayleigh superficiale e i modi Sezawa di ordine crescente. Il picco centrale elastico è posto a frequenza 0 in modo da poter evidenziare lo shift in frequenza relativo agli eventi Stokes e anti Stokes. . . . .	54
3.6	SEM Supra40 prodotto dalla Zeiss e presente nel Laboratorio di Materiali Micro e Nanostrutturati del Dipartimento di Energia del Politecnico di Milano. A destra: Schema di un microscopio a scansione elettronica . . . . .	55
4.1	Rappresentazione schematica di un laser ad argon . . . . .	58

4.2	Curve di guadagno e di perdita relative alla cavità risonante del laser. In alto sono rappresentati i modi ammessi, situati nella regione in cui il guadagno supera le perdite . . . . .	59
4.3	Schema del principio di funzionamento di un etalon . . . . .	59
4.4	Rappresentazione schematica del percorso ottico della radiazione laser. Si identifica con la linea verde il fascio principale mentre con la linea rossa il fascio ausiliario. . . . .	60
4.5	Rappresentazione schematica dell'interno di un interferometro Fabry Perot. S1 ed S2 sono la coppia di specchi rivestiti di materiale dielettrico in modo da garantire un'elevata riflettività. Immagine tratta da [14]; . . . . .	61
4.6	Funzioni di Airy relative ad un interferometro Fabry Perot in scala lineare e logaritmica. Ogni curva è valutata a diversi valori di finezza. Si nota la periodicità dei massimi di trasmissività. Immagine tratta da [23]. . . . .	63
4.7	Confronto di due spettri brillouin in configurazione backscattering: quello in alto è stato ottenuto con un Fabry-Perot in configurazione single pass, mentre quello in basso in multi pass. Come si nota la risoluzione dello spettro migliora notevolmente e oltre ai picchi longitudinali compaiono anche due picchi T1 e T2 riferiti alle onde trasversali del mezzo anisotropo studiato [22]. . . . .	67
4.8	Confronto di una configurazione lineare (a sinistra) e una tandem (a destra) proposta da Sandercock nel 1980. Immagine tratta da [14]	68
4.9	Calibrazione di uno spettro brillouin <i>grezzo</i> . Quest'operazione viene eseguita attraverso un fit manuale che identifica l'intervallo di canali in cui cadono i picchi strumentali. . . . .	69
4.10	Esempio di una curva di livello . . . . .	75
4.11	Selezione dell'intervallo dei valori accettabili di $C_{11}$ e di $C_{44}$ relativi ad un certo livello di confidenza. Immagine tratta da [26] . . . . .	76
4.12	Rappresentazione della condizione di stabilità nello spazio delle costanti elastiche per un corpo isotropo. Ogni retta rappresenta il luogo dei punti in cui il modulo di Poisson $\nu$ è costante . . . . .	78



4.13	Caso di regione di confidenza non limitata riferita al campione WFW136: in nero sono rappresentate le rette a Modulo di Poisson costante, in rosso quelle a Modulo di Young costante e quella blu la regione di confidenza al 68%	78
5.1	(a) Sputtering yield a confronto tra materiali a basso e alto Z. Si nota come il tungsteno abbia un basso indice di sputtering a confronto con il carbonio e il berillio [31] (b) Ritenzione di trizio in carbonio, berillio e tungsteno. Si nota come il tungsteno sia il materiale con meno ritenzione di trizio.	82
5.2	Schema di un sistema di deposizione a laser pulsato	84
5.3	(a) Condizione di substrato nella piuma: si ottengono film compatti ed apparentemente lisci (b) Condizione di tangenza: il film risulta policristallino e il grado di porosità aumenta (c) Condizione di substrato fuori dalla piuma: si ottiene una struttura aperta e nanostrutturata	86
5.4	Spettri XRD di film di tungsteno depositati a pressioni diverse. Si nota come all'aumentare della pressione si ha una diminuzione dell'intensità e un corrispettivo allargamento dei picchi che individuano le direzioni cristallografiche preferenziali del W, il che sottolinea la diminuzione dell'ordine cristallino [35].	87
5.5	Immagini SEM di film di W depositati a diverse pressioni [35].	87
5.6	Spettri Brillouin ottenuti dal campione WFW96	91
5.7	Immagine SEM del campione WFW96 con una misura dello spessore	91
5.8	Relazione di dispersione misurata per il campione WFW96	92
5.9	Spettri Brillouin ottenuti dal campione WFW136	93
5.10	Immagini SEM riferite al campione WFW136	93
5.11	Relazione di dispersione misurata per il campione WFW136	94
5.12	Spettri Brillouin relativi al campione WFW86	95
5.13	Immagine SEM relativa al campione WFW86	96
5.14	Relazione di dispersione misurata relativa al campione WFW86	96
5.15	Spettri Brillouin relativi al campione WFW81	97
5.16	Immagine SEM relativa al campione WFW81	97

5.17	Relazione di dispersione misurata relativa al campione WFW81 . . .	98
5.18	Spettri Brillouin relativi al campione WFW86 . . . . .	98
5.19	Immagine SEM relativa al campione WFW86 . . . . .	99
5.20	Relazione di dispersione misurata relativa al campione WFW86 . . .	99
5.21	Spettri Brillouin relativi al campione WFW89 . . . . .	100
5.22	Immagine SEM relativa al campione WFW89 . . . . .	100
5.23	Relazione di dispersione misurata relativa al campione WFW89 . . .	101
5.24	Spettri Brillouin relativi al campione WFW121 . . . . .	102
5.25	Immagine SEM relativa al campione WFW121 . . . . .	102
5.26	Spettri Brillouin relativi al campione AS12 . . . . .	102
5.27	Relazione di dispersione misurata relativa al campione AS12 . . . .	103
6.1	Densità in funzione della pressione dell'He nella camera di deposi- zione. . . . .	105
6.2	Relazione di dispersione del film di tungsteno non annilato ottenuta con le caratteristiche elastiche e densità del tungsteno bulk. . . . .	108
6.3	Relazione di dispersione del film di tungsteno non annilato ottenuta con le caratteristiche elastiche di bulk e densità di $11.5\text{gcm}^{-3}$ . . . .	109
6.4	Curve di livello del film di tungsteno non riscaldato. La curva blu rapresenta la regione di confidenza relativa al livello di confidenza del 68%. . . . .	111
6.5	Relazione di dispersione ottenuta con i parametri di best fit mo- strati in tabella [6.3]. . . . .	112
6.6	Curve di livello nel piano $(E,\nu)$ relative al film di tungsteno non sottoposto ad annealing. . . . .	113
6.7	Mappa di livello corrispondente ad un valore medio di densità pari a $12.6\text{gcm}^{-3}$ . . . . .	115

6.8	Mappa di livello relativa al film di tungsteno sottoposto ad annealing a 800°C. Le rette in nero corrispondono alle curve a Poisson costante, mentre le curve in rosso quelle a modulo Young costante. La linea tratteggiata in azzurro invece rappresenta il limite fisico del valore di bulk per la costante $C_{11}$ , mentre quella in nero corrisponde al valore del modulo di Poisson relativo al tungsteno bulk. . . . .	115
6.9	Curve di livello nel piano $(E, \nu)$ relative al film di tungsteno riscaldato a 800°C. . . . .	116
6.10	Relazione di dispersione relativa al film di tungsteno sottoposto ad annealing a 800°C ottenuta considerando i valori delle costanti elastiche in tabella [6.6]. . . . .	117
6.11	Relazione di dispersione relativa al film di tungsteno sottoposto ad annealing a 800°C nel caso di simmetria esagonale. . . . .	118
6.12	Andamento del modulo di Young al variare della temperatura di annealing. In nero sono rappresentati i campioni depositati a 40Pa, in rosso quelli a 75Pa mentre in verde il tungsteno bulk riscaldato a 1000°C. La linea tratteggiata mostra il limite del modulo di Young per tungsteno bulk e pari a 411GPa. . . . .	119
6.13	Analisi XRD dei campioni di tungsteno sottoposti a processi termici di annealing a temperature crescenti. Si nota come all'aumentare della $T_{ann}$ diventino visibili i 4 picchi di cristallinità e diminuisca la banda amorfa. . . . .	121
6.14	Dimensione media cristallina pesata sulla fase amorfa in funzione della temperatura di annealing. . . . .	122
6.15	Andamento percentuale della fase amorfa e cristallina al variare della temperatura di annealing; non vengono considerati gli effetti della diversa sezione d'urto del materiale. . . . .	123
6.16	Andamento del modulo di Poisson al variare della temperatura di annealing. In nero sono rappresentati i campioni depositati a 40Pa, in rosso quelli a 75Pa. La linea tratteggiata mostra il limite del modulo di Poisson per tungsteno bulk e pari a 0.28. . . . .	125

6.17	Andamento del modulo di Poisson in funzione della densità di impacchettamento atomica. Immagine tratta da [47]. . . . .	126
6.18	Andamento del modulo di taglio al variare della temperatura di annealing. In nero sono rappresentati i campioni depositati a 40Pa, in rosso quelli a 75Pa mentre in verde il tungsteno bulk trattato a 1000°C. La linea tratteggiata mostra il limite del modulo di taglio per tungsteno bulk e pari a 161GPa. . . . .	127
6.19	Andamento del modulo di Poisson in funzione del rapporto K/G. Immagine tratta da [47]. . . . .	128
6.20	Andamento del rapporto K/G al variare della temperatura di annealing. La linea tratteggiata indica il valore di $K/G = 1.89$ corrispondente al tungsteno bulk metallico. In nero sono rappresentati i campioni deposti a 40 Pa, mentre in rosso quello a 75Pa. . . . .	129

# Elenco delle tabelle

5.1	Proprietà del tungsteno bulk [28]	79
5.2	Proprietà caratteristiche dei campioni analizzati	89
6.1	Intervalli di variazione dei parametri liberi della prima simulazione bidimensionale.	109
6.2	Intervalli di variazione dei parametri liberi della seconda simulazione bidimensionale.	110
6.3	Tabella riassuntiva dei valori delle costanti elastiche riferite al film di tungsteno non sottoposto ad annealing.	111
6.4	Tabella riassuntiva dei valori dei moduli elastici riferiti al film di tungsteno non sottoposto ad annealing.	112
6.5	Intervalli di variazione dei parametri variabili utilizzati nella simulazione tridimensionale per il campione annilato a 800°C.	114
6.6	Tabella riassuntiva dei valori delle costanti elastiche riferite al film di tungsteno riscaldato a 800°C.	116
6.7	Tabella riassuntiva dei valori dei moduli elastici riferiti al film di tungsteno riscaldato a 800°C.	117
6.8	Tabella riassuntiva dei risultati delle procedure di fit al 68%	118
6.9	Tabella riassuntiva dei risultati delle procedure di fit al 68%	119

## Sommario

Questo lavoro di tesi è volto alla caratterizzazione elastica, mediante spettroscopia Brillouin, di film di tungsteno depositi tramite la tecnica PLD (Pulsed Laser Deposition). Dopo la deposizione, tali campioni vengono sottoposti a processi di annealing a temperatura crescente. Lo spettro Brillouin viene misurato andando ad illuminare i film con un laser e successivamente raccogliendo la luce diffusa; lo scattering è dovuto all'agitazione termica degli atomi superficiali e il laser ne sonda la componente vibrazionale ad un determinato vettore d'onda. Grazie all'analisi degli spettri dei vari campioni, è possibile misurare la velocità dei modi acustici propaganti nel materiale. Con l'ausilio di algoritmi computazionali è poi possibile risolvere le equazioni di Christoffel per via numerica, ottenendo così il legame tra velocità dei modi, densità e costanti elastiche dei film. Mediante le analisi SEM (Scanning Electron Microscopy) si ottengono invece informazioni sulla morfologia dei campioni studiati, che risultano essere quasi-amorfi, e sul loro spessore. Dai risultati combinati degli algoritmi di calcolo e delle scansioni al microscopio elettronico è stato possibile stimare l'andamento dei moduli elastici (Young, Poisson, taglio e Bulk) dei film al variare della temperatura di annealing, in modo da avere una valutazione delle proprietà elastiche dei film di tungsteno e dell'effetto dei processi termici a cui sono sottoposti i campioni. Lo studio è incentrato sulla caratterizzazione di campioni di tungsteno depositi a diverse pressioni di gas, in modo da ottenere una struttura disordinata e ricca di difetti a livello nanometrico che simula le condizioni di danneggiamento per via del bombardamento neutronico a cui sono soggetti i materiali di prima parete nei reattori a fusione nucleare, e in seguito sottoposti a processi termici di annealing al fine di valutarne il comportamento in temperatura.

**Parole chiave:** *film di tungsteno, rivestimenti, spettroscopia Brillouin, film sottili, modi acustici nei solidi*

# Abstract

The aim of this thesis work is the elastic characterization by Brillouin spectroscopy of metallic W films deposited with the advanced technique of PLD (Pulsed Laser Deposition). After the deposition, the samples are annealed at different temperatures. Brillouin spectra are measured by focusing a laser beam on the films and collecting the scattered light. The scattering is due to the thermal fluctuation of atoms near the surface of the film and their vibrational component is probed at a specific wave vector. Velocities of acoustic surface waves can be evaluated by the analysis of Brillouin spectra. Christoffel's secular equations for each film are then numerically solved and the relation between surface acoustic waves velocities and elastic constants of the film is obtained. Combining these results with SEM (Scanning Electron Microscopy) analysis, that gives information about morphology and thickness of film, shown to be amorphous-like, trends of elastic moduli (such as Young modulus, Poisson ratio, shear modulus and bulk modulus) can be estimated and so are the elastic properties of amorphous-like tungsten films and the effect of the thermal processes. The study is focused on the elastic characterization of tungsten film, deposited at different gas pressures in order to obtain disordered and full of defects at the nanoscale structures, that can simulate the damage conditions by neutrons field of the first wall materials of a fusion reactor, and then annealed to get information about their high-temperature behaviour.

**Keywords:** *tungsten films, coatings, Brillouin spectroscopy, thin films, characterization, acoustic modes in solids*

# Capitolo 1

## Introduzione

L'interesse crescente nello sviluppo di tecnologie mirate allo sfruttamento di fonti energetiche alternative ai combustibili fossili ha reso necessario disporre di materiali con caratteristiche adatte a questo tipo di richiesta e con prestazioni sempre maggiori. Per un sistema economico in rapido sviluppo come quello attuale, dove circa l'80% del fabbisogno energetico totale è garantito da petrolio e gas, uno dei principali obiettivi è quello di rendere competitivo lo sfruttamento di nuove forme di energia pulita.

In questo complesso panorama si colloca la ricerca sulla fusione nucleare per la produzione di energia, dove il combustibile nucleare viene portato allo stato di plasma in modo da rendere possibile la reazione di fusione dei nuclei costituenti. Nei moderni reattori di ricerca si studiano le reazioni tra gli isotopi dell'idrogeno, come deuterio e trizio, ed è possibile creare le condizioni di fusione per tempi relativamente brevi (poco più di un secondo); in questo modo si indagano il comportamento dei plasmi termonucleari e le proprietà dei materiali necessari per il loro contenimento. La futura realizzazione di **ITER** (*International Thermonuclear Experimental Reactor*), un progetto portato avanti da un consorzio composto da Unione Europea, Cina, Stati Uniti, India, Russia, Giappone e Sud Corea, volto alla costruzione di un reattore a fusione nucleare di deuterio e trizio in configurazione **Tokamak** nel sito francese di Cadarache, dovrebbe dimostrare la possibilità di mantenere le condizioni di sostentamento del plasma per tempi dell'ordine dei 1000 s.



La fattibilità dell'impiego di questo tipo di tecnologia in una futura centrale elettrica, tuttavia, sarà testata non prima del 2030 tramite la realizzazione del reattore **DEMO**, in corso di studi in Europa dal 1995.

La così ampia durata temporale di tali progetti è dovuta, oltre che a questioni economiche, anche alle immense difficoltà tecnologiche che caratterizzano la realizzazione di un reattore a fusione. Tra queste è fondamentale ricordare la necessità di confinare un plasma alla temperatura di  $10^8$  K in una camera rivestita da materiali che devono essere in grado di sopportare elevatissimi carichi termici e resistere al danneggiamento da ioni e neutroni durante l'esposizione al plasma stesso. Uno dei principali elementi volti a soddisfare tali caratteristiche è il tungsteno che, grazie alla sua alta densità e ad una resistenza meccanica simile a quella delle ceramiche, può essere impiegato, in ambito fusionistico, sia come materiale di prima parete per le camere a fusione, sia come rivestimento per lo specchio finale di guida di un fascio laser verso il plasma. Avere una parete o uno specchio rivestiti da un film di pochi micrometri di tungsteno può infatti salvaguardare il più possibile la durata e le prestazioni del materiale di base.

Lo scopo di queste ricerche è proprio quello di capire il comportamento e le proprietà dei materiali rivestiti da un film sottile quando esposti alle condizioni estreme della prima parete di un sistema termonucleare. Recentemente è stato possibile ottenere dei primi risultati sulla compatibilità di questi film grazie allo sviluppo del progetto *ITER-like wall* sul tokamak **JET**, dove si studia una possibile configurazione di prima parete di ITER andando a sostituire quella originaria di JET con una in berillio e con il rivestimento del divertore in tungsteno. In questo modo sarà possibile comprendere:

- le dinamiche di intrappolamento del trizio e la migrazione del materiale eroso per processi di *sputtering* nel sistema;
- il comportamento e i limiti dei materiali nel loro utilizzo per lunghi periodi di tempo;
- i carichi termici che la prima parete deve essere in grado di sopportare sia in condizioni stazionarie che transienti.

Risulta evidente quindi la necessità di comprendere le proprietà e il comportamento dei film sottili nelle condizioni a cui sono soggetti nella camera di contenimento di un reattore a fusione nucleare. Non potendo disporre di sorgenti di neutroni veloci (ossia quelli che si generano in una reazione di fusione nucleare D-T), il danneggiamento di questi materiali può essere simulato andando a depositare film sottili di tungsteno attraverso diverse tecniche PVD (*Physical Vapor Deposition*) o CVD (*Chemical Vapor Deposition*).

L'obiettivo di questo lavoro di tesi è proprio volto alla caratterizzazione elastica di film nanostrutturati di tungsteno prodotti attraverso un sistema avanzato di deposizione a laser pulsato **PLD**, nel Laboratorio Materiali Micro e Nanostrutturati del Dipartimento di Energia del Politecnico di Milano. Variando opportunamente alcuni parametri durante la fase di deposizione si ottengono dei campioni che simulano le condizioni estreme di danneggiamento grazie ad una struttura ed una morfologia *amorphous-like*, ovvero una classica fase amorfa disordinata e ricca di difetti dove però è ancora visibile un certo ordine cristallino. Successivamente tali film sono sottoposti a trattamenti termici di annealing a temperature crescenti, ricordando che il range di temperature a cui opererà il tungsteno all'interno di ITER varia da 300 K a 1330 K, in modo da valutare l'effetto dell'elevata temperatura a cui sono esposti i materiali di prima parete sulle proprietà elastiche degli stessi. L'annealing del materiale porta ad un aumento della diffusività dei difetti e ad un successivo riordinamento atomico del film; è possibile infatti che, riscaldando il campione sopra una determinata temperatura, si verifichi il fenomeno della ricristallizzazione, che può modificare consistentemente le proprietà elastico-meccaniche del materiale.

Ci si propone quindi di andare ad eseguire una completa caratterizzazione elastica dei campioni studiando gli andamenti dei moduli elastici di Young, di taglio, di Poisson e di bulk al variare della temperatura di annealing. Questo è stato possibile ricorrendo alla **Spettroscopia Brillouin Superficiale**(SBS), tecnica di analisi non distruttiva che impiega una radiazione laser per sondare le proprietà acustiche superficiali di solidi opachi, come i film di tungsteno. Grazie all'interazione anelastica fotone-fonone acustico del mezzo, è stato possibile misurare la velocità delle onde acustiche superfi-

ciali di tali campioni fornendo le relazioni di dispersione dei modi al variare dell'angolo di incidenza del laser sulla superficie del film. Noto il legame tra le velocità delle onde e le costanti elastiche del mezzo, mediante algoritmi computazionali è stato possibile risalire ai valori delle costanti elastiche indipendenti caratterizzanti il film e quindi, tramite le equazioni di legame costitutivo, ai moduli di elasticità lineare e di taglio e al modulo di Poisson e di bulk. Per questo motivo, nel capitolo 2 di questa tesi si propone un'ampia descrizione teorica della propagazione di onde acustiche nei solidi, in modo da fornirne un'adeguata catalogazione utile per l'analisi degli spettri Brillouin e per comprendere il legame con le proprietà elastico-meccaniche del materiale. Nel capitolo 3 invece si affrontano in dettaglio, sempre dal punto di vista teorico, i metodi di analisi sperimentale utilizzati, focalizzandosi sulla fisica dello scattering Brillouin e la tecnica *Scanning Electron Microscopy*, a cui ci si è parallelamente affidati per ottenere informazioni sulla struttura e sullo spessore dei film, necessaria per i processi di simulazione. Nel capitolo 4 si presenta il set-up sperimentale ponendo particolare attenzione alla descrizione dell'interferometro Fabry-Perot, strumento fondamentale per la risoluzione in frequenza degli spettri Brillouin. Nel capitolo 5 si trattano, invece, i film di tungsteno analizzati, descrivendo le loro proprietà, le modalità di deposizione e gli spettri ottenuti per poi, nel capitolo 6 passare all'analisi dettagliata dei risultati sperimentali raccolti.

## Capitolo 2

# Onde elastiche nei solidi

### 2.1 Proprietà elastiche dei solidi: principi statici

In relazione alla Fig.[2.1], si consideri un corpo solido deformabile ed in equilibrio collocato in un sistema di riferimento cartesiano identificato dai versori  $(x_1, x_2, x_3)$ .

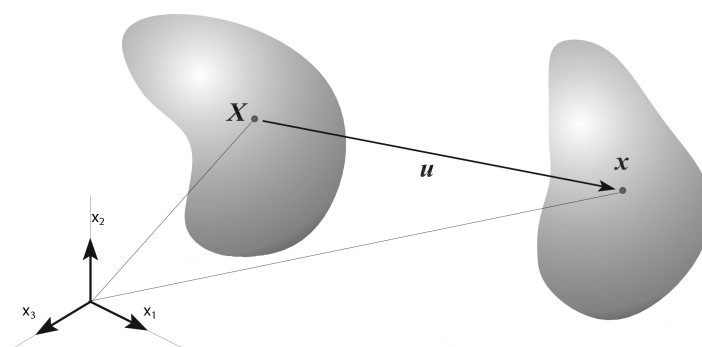


Figura 2.1: Variazione di configurazione in seguito ad una deformazione

Si indichi poi con  $\mathbf{X} \equiv (x_1, x_2, x_3)$  un suo generico punto nella configurazione indeformata di riferimento. Applicando una deformazione si nota come il corpo passi ad una nuova configurazione dove il generico punto  $\mathbf{X}$  risulta ora

essere identificato dal vettore posizione  $\mathbf{x}(\mathbf{X})$ . Lo spostamento dallo stato iniziale è pertanto

$$\mathbf{u} = \mathbf{x}(\mathbf{X}) - \mathbf{X} \quad (2.1)$$

In ipotesi di continuità del corpo e di piccole deformazioni, il che comporta la possibilità di descrivere l'insieme degli spostamenti tramite funzioni regolari e continue, si può considerare la variazione di configurazione  $P \rightarrow P'$  come il risultato di un moto dipendente dalle deformazioni di tutti gli altri elementi del corpo e di quella locale propria dell'intorno considerato.

In questo modo è possibile esprimere la variazione di configurazione tra lo stato iniziale a quello finale attraverso il tensore derivato del vettore campo di spostamenti

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

che può essere scomposto in

$$U_{ij} = \epsilon_{ij} + \omega_{ij} \quad (2.3)$$

Nell'Eq[2.3] il tensore  $\epsilon_{ij}$ , che prende il nome di **tensore delle deformazioni**, rappresenta la parte simmetrica di  $U_{ij}$  ed è associato alla *deformazione locale*. Gli elementi sulla diagonale principale rappresentano le deformazioni principali lungo gli assi, mentre quelli fuori diagonale le deformazioni angolari. Il **tensore delle rotazioni**  $\omega_{ij}$ , invece, indica la parte antisimmetrica di  $U_{ij}$  e definisce la rotazione rigida subita dal corpo durante il cambiamento di configurazione [1]. Si ha quindi che

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

$$\omega_{ij} = \frac{1}{2}(U_{ij} - U_{ji}) \quad (2.5)$$

Quando si deforma un solido, ogni elementino di materia è sottoposto all'azione delle forze di deformazione, attribuibili ad una causa esterna o direttamente all'azione dei volumetti adiacenti, che rispettano le equazioni cardinali di equilibrio del corpo rigido, dal momento che ogni elemento può essere considerato in quiete. Si dice dunque che il corpo è caratterizzato da uno stato

di sforzo, identificato dal tensore  $\sigma_{ij}$ , definito dalla relazione di Cauchy

$$\sigma_{ij} = \sigma_{kj}n_{ik} \quad (2.6)$$

in funzione del punto considerato e della giacitura. L'indice  $i$  del tensore degli sforzi indica il piano su cui la componente della forza è definita, mentre  $j$  la direzione di applicazione della componente di tale forza.

Considerando ora un materiale elastico (Fig.[2.2]), l'esperienza ci suggerisce come applicando un carico a tale corpo esso si deforma di una quantità  $\epsilon_0$  per poi ritornare nella configurazione indeformata una volta che le forze vengono rimosse. Esiste quindi una relazione biunivoca tra  $\sigma$  ed  $\epsilon$ , nota come equazione costitutiva o *legge di Hooke generalizzata*<sup>1</sup>

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\epsilon_{kl} \quad (2.7)$$

dove  $C_{ijkl}$  è noto come *tensore di rigidezza* e le sue componenti, che prendono il nome di costanti elastiche, dipendono dal tipo di materiale considerato.

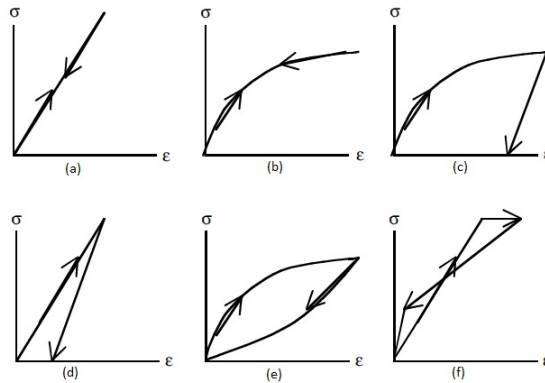


Figura 2.2: Relazioni sforzo-deformazione di materiali: (a) elastici lineari, (b) elastici non lineari, (c),(d),(e) e (f) non elastici. Immagine tratta da [1].

Dal momento che ogni indice di tale tensore indica le tre componenti di ogni vettore, le costanti totali indipendenti sono 81. Per le proprietà di simmetria

<sup>1</sup>Si sottointende la saturazione degli indici  $i,j,k,l$

dei tensori degli sforzi e delle deformazioni si può notare come

$$C_{ijkl} = C_{jikl} = C_{jilk} \quad (2.8)$$

il che riduce il numero delle componenti indipendenti a 36. Per un materiale elastico, dove l'energia di deformazione dipende esclusivamente dal tensore di deformazione locale (Appendice [A]) è possibile scrivere

$$C_{ijkl} = C_{klij} \quad (2.9)$$

esplicitandone la simmetria e riducendo ancora il numero di costanti indipendenti a 21. In questo modo, in notazione matriciale ad indici contratti si ha:

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{14} & C_{24} & C_{34} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{15} & C_{25} & C_{35} & C_{45} & C_{55} & C_{56} \\ C_{16} & C_{26} & C_{36} & C_{46} & C_{56} & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \epsilon_3 \\ \gamma_4 \\ \gamma_5 \\ \gamma_6 \end{bmatrix} \quad (2.10)$$

Un materiale così descritto rappresenta il caso più generale di corpo anisotropo [1]. Il numero delle costanti indipendenti diminuisce ancora in base alla presenza di assi o piani di simmetria. Ad esempio, per materiali ortotropi, come la fase  $\alpha$  dell'Uranio, il numero di costanti scende a 9, mentre per materiali aventi simmetria esagonale, la [2.10] diventa

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \epsilon_3 \\ \gamma_4 \\ \gamma_5 \\ \gamma_6 \end{bmatrix} \quad (2.11)$$

dove si hanno 6 diverse costanti, ma solo 5 indipendenti, dal momento che  $C_{66}$ , per via delle condizioni di simmetria rotazionale, può essere espressa in

funzione di  $C_{11}$  e  $C_{12}$  come

$$C_{66} = \frac{C_{11} - C_{12}}{2} \quad (2.12)$$

Quando si hanno invece 3 piani e 3 assi di simmetria, il materiale è detto isotropo e la matrice costituente diventa

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \epsilon_3 \\ \gamma_4 \\ \gamma_5 \\ \gamma_6 \end{bmatrix} \quad (2.13)$$

dove le costanti elastiche diverse sono 3 ma solo due sono indipendenti per via della condizione di isotropia che implica

$$C_{11} - C_{12} - 2C_{44} = 0 \quad (2.14)$$

da cui la relazione  $\sigma - \epsilon$  per materiale isotropo diventa:

$$\sigma_{ij} = C_{12}\delta_{ij}\epsilon_{kk} + 2C_{44}\epsilon_{ij} \quad (2.15)$$

Se l'uguaglianza [2.14] non è soddisfatta allora il materiale ha simmetria cubica non sufficiente a garantire l'isotropia delle proprietà elastiche. E' possibile identificare quindi il grado di anisotropia attraverso l'indice di Zener:

$$A_Z = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (2.16)$$

dove per sistemi isotropi  $A_Z = 1$ .

Per la caratterizzazione di un materiale, in ambito ingegneristico ci si riferisce solitamente alla valutazione dei moduli elastici:

- *Modulo di elasticità lineare di Young*: dato dal rapporto tra sforzo tensile uniassiale e la deformazione ad esso associata lungo il medesimo



asse. Per un materiale isotropo è possibile definirlo come

$$E = \frac{C_{44}(3C_{12} + 2C_{44})}{C_{12} + C_{44}} \quad (2.17)$$

- *Modulo di Shear* o di taglio: indica il rapporto tra uno sforzo omogeneo di taglio e la deformazione ad esso associata. Nel caso isotropo è dato da

$$G = C_{44} \quad (2.18)$$

- *Rapporto di Poisson*: è definito come il rapporto tra la deformazione trasversale e quella longitudinale associate ad uno sforzo tensile uniassiale. Per un corpo isotropo si riduce a

$$\nu = \frac{C_{12}}{C_{11} + C_{12}} \quad (2.19)$$

- *Modulo di Bulk*: indica il rapporto esistente tra uno sforzo idrostatico e la variazione di volume da esso prodotto. E' definito come

$$K = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (2.20)$$

Per quanto riguarda le condizioni termodinamiche sui moduli si rimanda alla sezione [4.3]. In questo paragrafo si vuole sottolineare come per conoscere queste grandezze una delle possibilità è proprio data dalla formulazione appena esposta del problema statico, dove si considera il corpo in equilibrio statico con risultante delle forze esterne nulla. Il tutto può essere riassunto in un sistema di equazioni comprendente le equazioni indefinite di equilibrio

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ji} \quad (2.21)$$

$$\sum_{i=1}^3 \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_i} + f_j = 0 \quad (2.22)$$

oltre all'Eq[2.7] di legame costitutivo e alle equazioni [2.2],[2.4],[2.5] che descrivono il campo di spostamenti relativo ad una variazione di configurazione.

## 2.2 Proprietà elastiche dei solidi: principi dinamici

Tuttavia, la difficoltà che si può incontrare nella determinazione, con una soddisfacente precisione, degli sforzi e delle deformazioni agenti su un volumetto di materia in sede di analisi statiche, suggerisce di affrontare il problema della caratterizzazione elastica di un materiale ricorrendo allo studio di problemi dinamici.

Considerando in questo caso un'onda elastica come una piccola deformazione propagante nel mezzo ad una certa velocità  $c$  e con frequenza  $\omega$ , il problema dinamico consente di relazionare proprio queste due caratteristiche dell'onda alle costanti elastiche del materiale con un'altissima accuratezza [2][3].

L'equazione di equilibrio per un corpo in movimento soggetto ad un'accelerazione è rappresentata dalla prima equazione cardinale della dinamica che nel caso generale anisotropo è

$$\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} + f_i = \rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} \quad (2.23)$$

Sostituendo la relazione sforzo-deformazione per materiale isotropo (Eq.[2.15]) nella precedente si ottiene

$$\frac{\partial (C_{12} \delta_{ij} \epsilon_{kk} + 2C_{44} \epsilon_{ij})}{\partial x_j} + f_i = \rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} \quad (2.24)$$

Considerando poi le relazioni [2.2] e [2.4] di legame tra il campo di spostamenti  $\mathbf{u}$  e la deformazione locale si ottiene l'equazione di Navier, che descrive l'equilibrio vettoriale del campo di spostamenti

$$(C_{12} + C_{44}) \nabla (\nabla \cdot \mathbf{u}) + C_{44} \nabla^2 \mathbf{u} + \mathbf{f} = \rho \frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial t^2} \quad (2.25)$$

## 2.3 Onde di volume

La relazione [2.25] nel caso monodimensionale ed in assenza delle forze  $\mathbf{f}$  di volume ha come soluzione l'espressione di D'Alembert

$$u = A \left( t - \frac{x}{c} \right) + B \left( t + \frac{x}{c} \right) \quad (2.26)$$

che mette in luce come il campo di sforzi associato al campo di spostamenti impiega un tempo finito pari a  $t = x/c$  per propagarsi da  $x = 0$  fino ad una distanza  $x$  con velocità  $c$ . In base alla modalità di propagazione si possono pertanto distinguere due tipi di onde:

- *Onde di dilatazione o P-Waves*: sono quei modi viaggianti che generano solamente uno sforzo normale o longitudinale nel mezzo. Le oscillazioni avvengono nella direzione di propagazione dell'onda modificando il volume dell'elemento di materia attraversato. E' possibile esprimere la velocità di tali onde come

$$c_P = \sqrt{\frac{C_{12} + 2C_{44}}{\rho}} \quad (2.27)$$

- *Onde di taglio o S-Waves*: corrispondono a modi di oscillazione che avvengono perpendicolarmente rispetto alla direzione di propagazione dell'onda portando variazione di forma ma non di volume nel materiale. In questo caso la velocità data da:

$$c_S = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}} \quad (2.28)$$

L'insieme delle onde P e delle onde S costituisce il set dei modi di volume che possono propagare in un mezzo elastico continuo.

Considerando ora un campo di spostamenti polarizzato linearmente, cioè avente ovunque la stessa direzione, la direzione di spostamento e quella

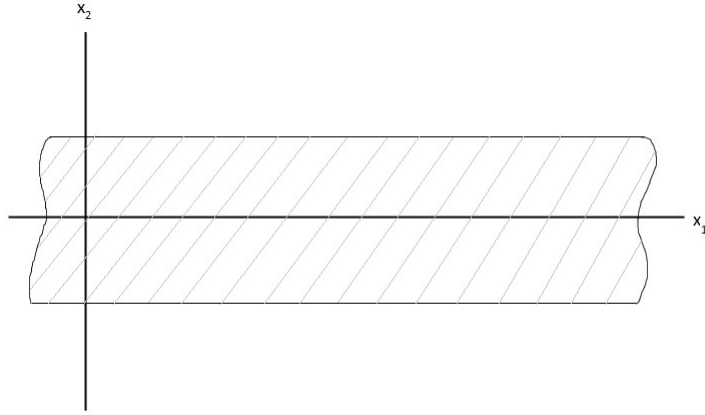


Figura 2.3: Geometria di riferimento per il problema bidimensionale.

di propagazione identificano un piano<sup>2</sup> e il problema può essere analizzato facendo coincidere il piano  $(x_1, x_2)$  con questo piano [4]. Si ha allora un campo di spostamenti con  $u_1(x_1, x_2)$  e  $u_2(x_1, x_2)$  diversi da zero, mentre  $u_3$  uguale a zero e il problema risulta essere bidimensionale. In questo caso, per risolvere l'equazione di Navier, è utile ricorrere alla scomposizione di Stokes-Helmholtz:

$$\mathbf{u} = \nabla\phi + (\nabla \times \Psi) \quad (2.29)$$

identificando dunque il campo di spostamenti come la somma dei campi dovuti ad un potenziale scalare  $\phi$  e ad un potenziale vettore  $\Psi$  che soddisfano le seguenti relazioni

$$c_P^2 \nabla^2 \phi = \frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2} \quad (2.30)$$

$$c_S^2 \nabla^2 \Psi = \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} \quad (2.31)$$

$$\nabla \cdot \Psi = 0 \quad (2.32)$$

La solenoidalità del potenziale vettore (Eq[2.32]) non è una condizione necessaria bensì sufficiente affinché l'equazione [2.29] sia soluzione della relazione [2.25]. Le equazioni delle onde ricavate per il potenziale scalare e per il

<sup>2</sup>Nel caso di onda primaria di dilatazione in cui le direzioni di spostamento e di propagazione coincidono i piani sono infiniti

potenziale vettore hanno quindi come soluzione

$$\phi(\mathbf{x}, t) = \phi(\mathbf{n} \cdot \mathbf{x} - c_P t) \quad (2.33)$$

$$\psi(\mathbf{x}, t) = \psi(\mathbf{n} \cdot \mathbf{x} - c_S t) \quad (2.34)$$

Imponendo  $\psi = 0$  e  $\phi = 0$  si trovano rispettivamente le onde primarie e secondarie corrispondenti a campi di spostamento come quello rappresentato dall'equazione [2.26]. Andando a valutare i campi di deformazione e sforzo relativi a questi modi di propagazione, è possibile notare come in ogni piano normale alla direzione di propagazione dell'onda le componenti dei tensori  $\bar{\epsilon}$  e  $\bar{\sigma}$  sono identiche. In altre parole, ogni punto appartenente ad un fronte d'onda è soggetto allo stesso stato di moto.

Per la determinazione delle proprietà delle onde di volume si consideri la relazione [2.23] nel caso generale anisotropo e in assenza delle forze di volume

$$\rho \frac{\partial^2 u_j}{\partial t^2} = C_{ijkl} \frac{\partial^2 u_k}{\partial x_i \partial x_l} \quad (2.35)$$

con  $i, j, k, l = 1, 2, 3$  e dove le grandezze  $u_i$  rappresentano le componenti del vettore spostamento misurate lungo l'asse cartesiano  $x_i$  a cui è riferito il tensore di rigidità  $C_{ijkl}$ .

Nel caso di mezzo infinito in tutte le direzioni allora la soluzione più semplice è rappresentata da un campo di spostamenti in forma di un'onda piana del tipo:

$$u_j = A_j e^{[ik(l_i x_i - c_{ph} t)]} \quad (2.36)$$

dove con  $\mathbf{A}$  si indica il vettore di polarizzazione e dove la velocità di fase  $c_{ph}$  è misurata lungo la direzione di propagazione individuata dal vettore d'onda  $\mathbf{k}$ , di cui i coseni direttori sono dati da  $l_i$ . Tale velocità, relativa al  $n$ -esimo modo, è esprimibile come

$$c_{ph,n}(\mathbf{k}) = \frac{\omega(\mathbf{k}, j)}{k} \quad (2.37)$$

dove  $n = 1, 2, 3$  dal momento che in ogni cristallo i gradi di libertà sono tre e individuati dalla terna cartesiana di riferimento.

Andando a sostituire la formulazione di onda piana espressa dalla [2.36] nell'equazione [2.35] si ottiene la relazione

$$(l_j l_l C_{ijkl} - \rho c_{ph}^2 \delta_{ik}) A_k = 0 \quad (2.38)$$

che ammette soluzioni non banali solo quando  $c_{ph}$  annulla il determinante dei coefficienti dell'equazione secolare

$$\det(\Gamma_{ij} - \delta_{ij} \rho c_{ph}^2) = 0 \quad (2.39)$$

L'equazione precedente è nota come **equazione di Christoffel** e il tensore  $\Gamma_{jk}$ , detto *tensore di Christoffel*, è legato alle costanti elastiche del mezzo da:

$$\Gamma_{jk} = \sum_{i,l=1}^3 \frac{1}{2} (C_{ijkl} + C_{ijlk}) l_i l_l \quad (2.40)$$

In questo modo si sottolinea come la velocità di fase dell'onda non dipenda solo dal numero d'onda ma da tutte le componenti di  $\mathbf{k}$ . Si hanno dunque diverse velocità in diverse direzioni di propagazione esprimibili attraverso le direzioni cristallografiche individuate dal vettore d'onda e tramite le costanti elastiche del mezzo attraverso le relazioni [2.27] e [2.28].

Nel caso di materiale isotropo, scegliendo un sistema di riferimento tale che l'asse  $x_1$  sia parallelo alla direzione di propagazione, si ottiene una semplificazione particolare dell'equazione [2.38] trovando:

$$\rho c_{ph}^2 A_1 = C_{11} l^2 A_1 \quad (2.41)$$

$$\rho c_{ph}^2 A_2 = C_{44} l^2 A_2 \quad (2.42)$$

$$\rho c_{ph}^2 A_3 = C_{44} l^2 A_3 \quad (2.43)$$

Queste tre espressioni risultano essere completamente disaccoppiate e rappresentano rispettivamente un'onda di dilatazione P e due onde di taglio S degeneri in velocità. Inoltre, dal momento che la velocità di fase dell'onda

non dipende dal vettore d'onda, non ci si aspetta una variazione delle stesse al cambiare della direzione di propagazione.

## 2.4 Onde di superficie

Tutte le volte che le onde di volume P o S raggiungono una superficie o una interfaccia, in parte vengono riflesse o respinte, portando alla suddivisione in piú componenti dell'onda (Fig.[2.4]), ed in parte generano onde di superficie che si propagano. Le onde superficiali sono modi di propagazione di energia elastica lungo la superficie libera di un mezzo semi-infinito in cui il campo di spostamenti relativo all'onda viaggiante decade esponenzialmente all'aumentare della *lunghezza di penetrazione*, in modo che si possa considerare essenzialmente tutta l'energia ad esse associata come confinata in una distanza dell'ordine di  $d = \lambda$  dalla superficie (con  $\lambda$  lunghezza d'onda del modo).

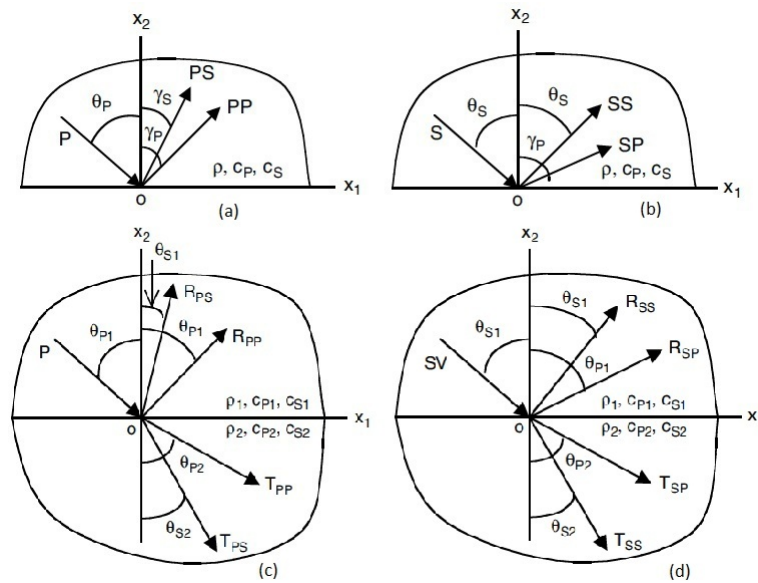


Figura 2.4: Riflessione e trasmissione di onde P ed S in seguito ad un'interazione con (a),(b) un piano libero e (c),(d) un'interfaccia. Immagine tratta da [1].

Lord Rayleigh fu il primo ad analizzare la propagazione delle onde elastiche superficiali in mezzi isotropi nella sismologia, notando come anche questo tipo di regime di moto giocasse un ruolo fondamentale nella comprensione delle onde sismiche, proprio a causa della loro ampia estensione superficiale. Inoltre é tuttora fonte di ricerca la possibilità di amplificare e guidare l'insieme delle onde superficiali, il che trova un largo impiego nella creazione di guide elettromagnetiche dei dispositivi di processamento del segnale.

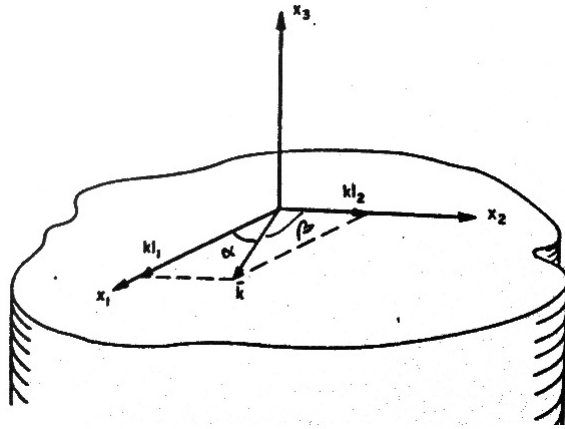


Figura 2.5: Geometria di riferimento per il problema dinamico superficiale. Immagine tratta da [5].

Considerando ora il sistema di riferimento cartesiano con componenti  $x_1$  e  $x_2$  paralleli alla superficie libera e  $x_3$  ad essa perpendicolare in direzione uscente (Fig.[2.5]), le soluzioni dell'equazione delle onde ricercate sono quelle che decadono per  $x_3 < 0$  e in cui non vi sia alcuna dipendenza del campo di spostamenti a qualsiasi profondità dalla distanza misurata perpendicolarmente rispetto al piano sagittale [5]. Questo piano è definito come il piano perpendicolare alla superficie libera e contenente il vettore d'onda definito dall'ampiezza  $k$  e dalla direzione dettata dai coseni direttori  $l_1$  e  $l_2$  rispetto agli assi  $x_1$  e  $x_2$ .

Tenendo conto di queste considerazioni, le soluzioni sono da ricercarsi come una combinazione lineare dei termini:

$$u_i = \alpha_i e^{[ik\mu x_3]} e^{[ik(l_1 x_1 + l_2 x_2 - c_{ph} t)]} \quad (2.44)$$



che soddisfano simultaneamente sia l'equazione delle onde [2.35] che le condizioni al contorno:

$$\sigma_{3j}|_{x_3=0} = \frac{\partial u_k}{\partial x_l}|_{x_3=0} = 0 \quad (2.45)$$

per  $j = 1, 2, 3$ .

Affinchè possano essere chiamate onde superficiali, la quantità  $\mu$  in ognuno dei termini della soluzione deve essere tale da rendere nulla la componente del campo di spostamenti per  $x_3 \rightarrow -\infty$ . In questo modo si ottiene una perturbazione con fronte d'onda perpendicolare alla superficie e al vettore d'onda e con ampiezza variabile nella direzione  $x_3$  lungo un piano a fase costante.

Per trovare il set di soluzioni del problema dinamico si sostituisce l'espressione [2.44] nell'Eq.[2.35] e si risolve ancora una volta il problema agli autovalori:

$$\det(\Gamma_{ij} - \delta_{ij}\rho c_{ph}^2) = 0 \quad (2.46)$$

trovando un'equazione del sesto ordine in  $\mu$  con  $c_{ph}$  come parametro. Per ogni  $c_{ph}$  fissata, ogni radice di  $\mu$  da una soluzione rappresentante un'onda viaggiante con velocità di fase  $c_{ph}$  nella direzione  $\mathbf{i}_1 l_1 + \mathbf{i}_2 l_2$  e con una dipendenza da  $x_3$  definita dal valore di  $\mu$ .

Dal momento che i valori di  $l_1$  e  $l_2$  sono reali segue che anche i coefficienti delle potenze di  $\mu$  nell'equazione secolare possono essere considerati solamente reali. In questo modo si ottengono 3 coppie di radici complesse coniugate per ogni valore di  $c_{ph}$ . Nel caso di mezzo isotropo queste radici si spostano sull'asse immaginario, mentre per mezzi anisotropi le radici continuano ad essere coppie complesse coniugate.

Le soluzioni che giacciono nel semipiano positivo del piano di Gauss corrispondono ad onde della forma [2.44] che diventano infinite man mano che  $x_3$  decresce. Queste radici non rispettano le condizioni al contorno di annullamento del campo di spostamenti in un mezzo semi-infinito e pertanto possono essere ignorate. Quelle invece appartenenti all'asse reale rappresentano onde piane omogenee nel mezzo, mentre quelle appartenenti al semipiano negativo

soddisfano le condizioni al contorno e sono le soluzioni ricercate. In questo caso le componenti del vettore spostamento sono date dalla combinazione lineare di tre termini espressi dalla [2.44] in modo che:

$$u_i = \sum_{n=1}^3 C_n \alpha_i^{(n)} \exp[ik(l_1 x_1 + l_2 x_2 + \mu^{(n)} x_3 - c_{ph} t)] \quad (2.47)$$

Andando a sostituire quest'espressione nell'equazione delle onde é possibile trovare gli autovettori  $\alpha_i$  corrispondenti alle radici di  $\mu$ . Per determinare i fattori di peso  $C_n$  si impostano le condizioni al contorno [2.45] di annullamento delle componenti  $\sigma_{3j}$  del tensore degli sforzi sulla superficie ad  $x_3 = 0$  e di continuit  del campo di spostamento all'interfaccia solido/solido e si risolve il set di tre equazioni omogenee in  $C_n$ .

### 2.4.1 Mezzi semi-infiniti: Onde di Rayleigh e Love

Le onde superficiali (SAWs) di un mezzo semi-infinito possono essere classificate quindi in:

- **Onde di Rayleigh**, o modi R (RAW);
- **Onde di Love**, oscillazioni simili alle onde S, ma che al posto che avvenire in un qualsiasi piano perpendicolare alla direzione di propagazione, avvengono solo lungo un piano parallelo alla superficie libera. Con terminologia motivata dalla geofisica questo piano   spesso chiamato piano orizzontale. Pertanto, tali onde non generano alcun corrugamento superficiale. Nei metalli la sezione d'urto dello scattering Brillouin   dunque nulla rendendo tali onde non rivelabili con la tecnica Brillouin.

Limitandosi pertanto allo studio dei modi R nel caso di solidi isotropi, si ricorda come le uniche componenti non nulle del tensore elastico sono:

- $C_{11} = C_{22} = C_{33}$
- $C_{12} = C_{21} = C_{13} = C_{31} = C_{23} = C_{32}$
- $C_{44} = C_{55} = C_{66} = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$

In questo caso il tensore  $\Gamma_{ij}$  nell'equazione di Christoffel[2.47] si riduce a

$$\Gamma_{11} = C_{11} + \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})\mu^2 \quad (2.48)$$

$$\Gamma_{22} = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})(1 + \mu^2) \quad (2.49)$$

$$\Gamma_{33} = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) + C_{11}\mu^2 \quad (2.50)$$

$$\Gamma_{12} = \Gamma_{21} = \Gamma_{23} = \Gamma_{32} = 0 \quad (2.51)$$

$$\Gamma_{13} = \Gamma_{31} = \frac{1}{2}(C_{11} + C_{12})\mu \quad (2.52)$$

Risolvendo l'equazione secolare è possibile determinare le sei radici  $\mu^n$  con  $n = 1, \dots, 6$  in funzione della velocità longitudinale (Eq.[2.27]) e trasversale (Eq.[2.28]) delle onde di volume dello stesso mezzo infinito.

Andando a trovare gli autovettori  $\alpha_i^{(n)}$  relativi alle radici appartenenti al semipiano negativo e sostituendo il tutto nelle condizioni al contorno, si ottiene un sistema omogeneo di tre equazioni in  $c_{ph}$  per cui l'annullamento del determinante è garantito per due valori della velocità di fase. La prima soluzione si ha quando  $c_{ph} = c_t$  e quindi l'onda associata non rappresenta un modo superficiale. La seconda invece restituisce un'equazione del tipo

$$[2 - (c_{ph}/c_t)^2]^2 = 4[1 - (c_{ph}/c_t)^2]^{1/2}[1 - (c_{ph}/c_t)^2]^{1/2} \quad (2.53)$$

Il modo viaggiante con velocità  $c_{ph} = c_R$  che soddisfa la relazione precedente è proprio l'onda di Rayleigh. Per  $c_R$  non esiste un'espressione in forma chiusa; essa è tuttavia fornita, con ottima approssimazione, dall'espressione di Viktorov

$$c_R = c_t \frac{0.87C_{11} + 2C_{12}}{C_{11} + 2C_{12}} \quad (2.54)$$

Noto il valore di  $c_R$  è possibile risalire ai fattori peso  $C_n$  del sistema omogeneo e quindi trovare il campo di spostamenti associato:

$$u_1 = C[e^{ik\mu^{(3)}x_3} - Ae^{ik\mu^{(2)}x_3}]e^{ik(x_1 - c_R t)} \quad (2.55)$$

$$u_2 = 0 \quad (2.56)$$

$$u_3 = -iC[1 - (c_R/c_l)^2]^{1/2}[e^{ik\mu^{(3)}x_3} - (1/A)e^{ik\mu^{(2)}x_3}]e^{ik(x_1 - c_R t)} \quad (2.57)$$

Le quantità tra parentesi del campo di spostamenti sono reali cosicché andando a prendere l'ampiezza fisica del campo  $u$  anch'essa risulta reale e composta da una combinazione di una componente longitudinale ed una verticale tra di loro in fase. In questo modo il moto della particella nel campo di spostamento risulta ellittico ad ogni profondità, e appartiene a un piano verticale parallelo alla direzione di propagazione dell'onda. L'ampiezza dell'ellisse varia al variare della profondità, dal momento che con essa variano anche le ampiezze relative ad  $u_1$  e a  $u_3$ , andando a restringersi fino a diventare un punto. Il campo di spostamenti associato a questo tipo di onda è dunque smorzato con la profondità. E' importante notare dall'equazione [2.54] come l'onda R possieda una velocità necessariamente inferiore a quella trasversa di bulk.

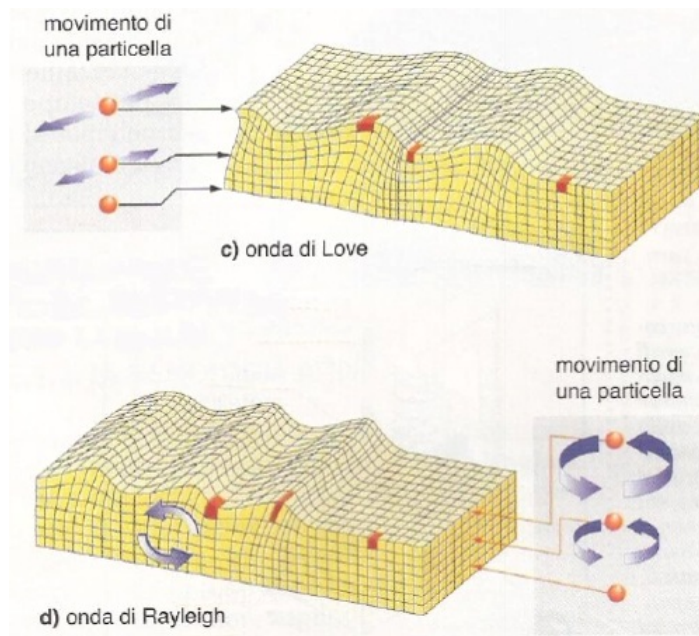


Figura 2.6: Campo di spostamenti associato ai modi di Love e ai modi RAW.

## 2.5 Film sottili supportati

Tutti i campioni analizzati in questo lavoro di tesi consistono in film di tungsteno, con spessore variabile da  $0,3\mu m$  a  $2,7\mu m$ , su substrato di silicio di alcune centinaia di micron.

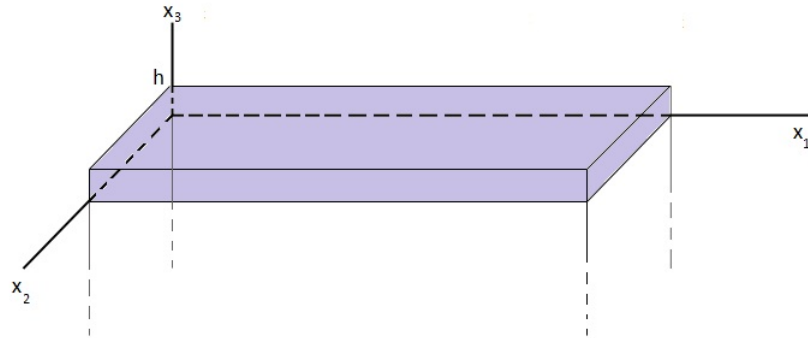


Figura 2.7: Geometria di riferimento per il problema dei film supportati.

Considerando il substrato come un mezzo semi-infinito, la velocità delle onde acustiche, e quindi la modalità di propagazione, dipende dallo spessore del film, dal vettore d'onda parallelo alla superficie indagata e dalle proprietà del materiale del film e del substrato. L'interazione tra le SAW del film con il substrato è tanto maggiore quanto più sottile è il film [6]. Proprio per questo motivo, come verrà approfonditamente discusso nei capitoli successivi, nella spettroscopia Brillouin con luce visibile per film aventi spessore maggiore di circa un micron, è possibile considerare le onde superficiali completamente confinate nel film ed il campo di spostamenti ad esse associato non interagente con il substrato.

Riferendosi quindi ad una geometria come quella di Fig.[2.7], l'analisi teorica della propagazione delle onde è ancora governata dall'equazione [2.35] a cui si aggiungono le condizioni al contorno di continuità del campo di spostamenti e dello stato di sforzo all'interfaccia film-substrato e di *stress-free* sulla superficie libera del film. Il set completo di equazioni per descrivere questo

tipo di problema è pertanto:

$$\rho \frac{\partial^2 u_j}{\partial t^2} = C_{ijkl} \frac{\partial^2 u_k}{\partial x_i \partial x_l} \quad (2.58)$$

$$\sigma_{3j}^f|_{x_3=0} = \sigma_{3j}^s|_{x_3=0} \quad (2.59)$$

$$\mathbf{u}^f|_{x_3=0} = \mathbf{u}^s|_{x_3=0} \quad (2.60)$$

$$\sigma_{3j}^f|_{x_3=h} = 0 \quad (2.61)$$

Andando a ricercare anche in questo caso, in ipotesi di mezzo elastico ed isotropo, soluzioni del tipo [2.36], risolvendo il sistema di equazioni precedente, si trovano i possibili modi di propagazione nel film.

I campioni *W-Si* sono un esempio di *film lento depositato su substrato veloce*, per cui in riferimento alla velocità delle onde di volume si ha:

$$c_t^f < c_t^s \quad (2.62)$$

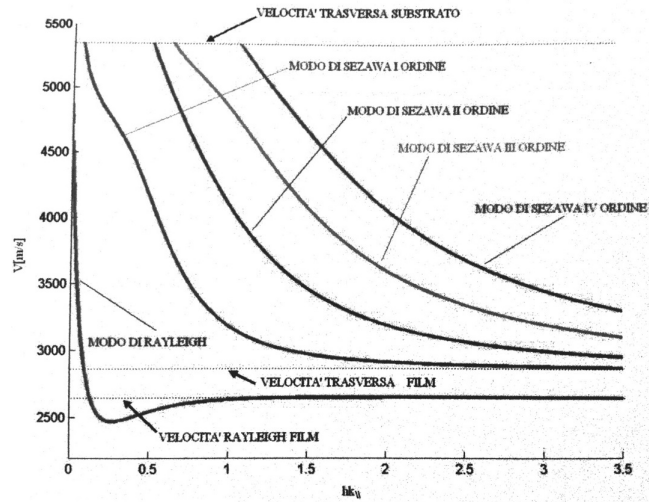


Figura 2.8: Classica relazione di dispersione di un film sottile di tungsteno amorfo su substrato di silicio. Sono riconoscibili i modi Sezawa di diverso ordine e il modo Rayleigh. Immagine tratta da [2].

Dalla Fig.[2.8] è possibile notare come:

- La prima branca rappresenta l'onda di Rayleigh. In generale questo tipo di onde su solidi ideali, elastici ed omogenei non mostrano dispersione. Tuttavia, se un solido o una struttura ha una densità che può variare con la profondità allora le onde di Rayleigh diventano dispersive [7]. La dispersività di tali modi è altresì osservabile anche in film sottili, in cui è possibile l'interazione del campo di spostamenti ad essi associato con il substrato. In generale è possibile dimostrare come per lunghezze d'onda elevate, a cui corrispondono impulsi  $hk_{//} \rightarrow 0$ , la presenza del film non è avvertita e quindi

$$\lim_{hk_{//} \rightarrow 0} c_R = c_R^s \quad (2.63)$$

mentre per  $hk_{//}$  elevati

$$\lim_{hk_{//} \rightarrow \infty} c_R = c_R^f \quad (2.64)$$

in quanto, in questo caso, è il substrato a non essere più avvertito, e l'onda equivale a quella presente solo nel film.

- Le altre branche presenti nella relazione di dispersione rappresentano invece i **modi Sezawa**, ossia onde SAW guidate dal film e formate dall'accoppiamento con le onde del substrato. A spessori del film maggiori del  $\mu\text{m}$ , tali modi diventano il continuo dei modi di bulk del film stesso con un valore limite di  $k_{//}$  al di sotto del quale non possono propagare. Tale soglia viene raggiunta da tutti i modi in corrispondenza della velocità trasversale di taglio del substrato.

### 2.5.1 Film multistrato

Al fine di fornire una descrizione completa del problema dinamico relativo ai campioni analizzati, è importante evidenziare come per un film multistrato il procedimento matematico è molto simile a quello adottato per film semplice su substrato. In questo caso però devono essere aggiunte le condizioni al

contorno di continuità del campo di spostamenti e dello stato di sforzo tra ogni layer di spessore  $h_n$ .

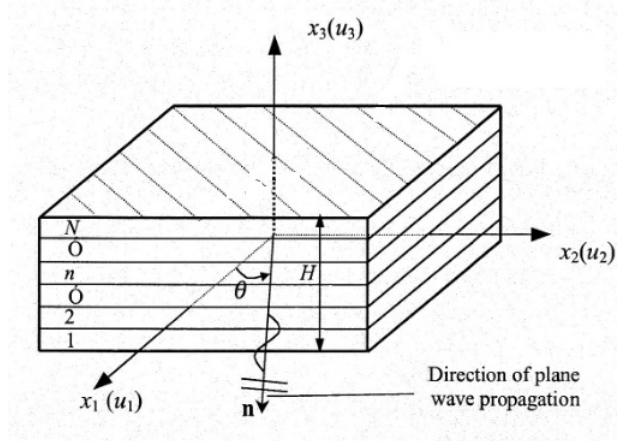


Figura 2.9: Geometria di riferimento per film multistrato. Immagine tratta da [10].

Con riferimento alla Fig.[2.9] si considerino  $N$  layers di materiale elastico ed isotropo; ipotizzando che la lunghezza dell'onda viaggiante nel mezzo e lo spessore del singolo elemento siano molto maggiori della distanza interatomica è possibile considerare i layer come perfettamente adesi e omogenei [8][9][10]. In ogni punto del materiale sono presenti tre componenti del campo di spostamenti  $u_1, u_2$  e  $u_3$ . Si indichi infine con  $d_n$  e  $c_{ijkl}$  lo spessore e le costanti elastiche riferite rispettivamente all' $n$ -esimo layer.

E' possibile dimostrare come l'equazione secolare di Christoffel metta in evidenza la dipendenza della velocità di fase dei modi viaggianti nel laminato dalla frequenza e dal vettore d'onda. Si evince quindi come, in un film multistrato con spessore maggiore della lunghezza d'onda del laser incidente, le onde acustiche superficiali assumano tutte la condizione di dispersività [11][12].



## 2.6 Propagazione delle onde in film non supportati: modi di Lamb

Un film omogeneo non supportato è analogo alle piastre elastiche e isotrope. Per film non supportato si intende un materiale avente due superfici libere e che non interagisce con il substrato [13][1][14]. Per questo tipo di geometria è possibile ottenere soluzioni dell'equazione del moto direttamente dalla teoria classica dell'elasticità nel limite di piccole deformazioni. Per questo scopo è necessario riprendere l'equazione vettoriale di Navier (Eq.[2.25]) descrivente il campo di spostamenti in un corpo elastico e in assenza di forze di volume e seguire gli stessi passaggi del paragrafo 2.3.

Infatti, il problema della piastra infinita è un classico problema di geometria bidimensionale e per questo motivo ritorna utile la scomposizione di Stokes-Helmholtz dove un set di potenziali appropriati è dato da quei  $\phi$  e  $\Psi$  che soddisfano anche le condizioni al contorno di annullamento delle componenti  $\sigma_{xi}$ , con  $i = x, y, z$  del tensore degli sforzi sulle superfici della piastra. Considerando dunque un'orientazione del sistema di riferimento tale che la piastra si estenda in modo infinito lungo  $y$  e  $x$  e  $\pm b$  nella direzione  $z$  si ha:

$$\sigma_{zx} |_{z=\pm b} = \sigma_{zy} |_{z=\pm b} = \sigma_{zz} |_{z=\pm b} = 0 \quad (2.65)$$

Fissando l'attenzione sulla propagazione di un'onda lungo  $x$ , possibili forme dei potenziali saranno pertanto:

$$\phi = (A \cos \alpha z + B \sin \alpha z) e^{i(\gamma x - \omega t)} \quad (2.66)$$

$$\psi_x = (C \cos \beta z + D \sin \beta z) e^{i(\gamma x - \omega t)} \quad (2.67)$$

$$\psi_y = (E \cos \beta z + F \sin \beta z) e^{i(\gamma x - \omega t)} \quad (2.68)$$

$$\psi_z = (G \cos \beta z + H \sin \beta z) e^{i(\gamma x - \omega t)} \quad (2.69)$$

Queste funzioni sono appropriate per la descrizione di onde viaggianti in una piastra infinita in  $xy$  dal momento che non dipendono direttamente da  $y$  e propagano coerentemente lungo  $x$  con la stessa frequenza angolare  $\omega$  e la stessa costante di propagazione  $\gamma$  e sono effettivamente soluzioni dell'equazione

[2.29] se, sostituendo le espressioni di  $\phi$ ,  $\Psi_x$ ,  $\Psi_y$  e  $\Psi_z$  nelle relazioni [2.30] e [2.31], risultano verificate

$$\alpha^2 + \gamma^2 = \omega^2/c_P^2 \quad (2.70)$$

$$\beta^2 + \gamma^2 = \omega^2/c_S^2 \quad (2.71)$$

Con riferimento all'Appendice [sez.2] è possibile dimostrare come l'equazione secolare di Christoffel possa essere espansa come il prodotto di quattro subdeterminanti della forma:

$$\begin{bmatrix} (i\gamma \cos \beta b) & (\beta \cos \beta b) \\ (\beta^2 \cos \beta b) & (h \cos \beta b) \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} (-\beta \sin \beta b) & (i\gamma \sin \beta b) \\ (-h \sin \beta b) & (\beta^2 \sin \beta b) \end{bmatrix} \\ \cdot \begin{bmatrix} (c \cos \alpha b) & (f \cos \beta b) \\ (-d \sin \alpha b) & g \sin \beta b \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} (g \cos \beta b) & (d \cos \alpha b) \\ (f \sin \beta b) & (c \sin \alpha b) \end{bmatrix} = 0$$

L'espressione precedente ammette soluzioni tutte le volte che uno dei quattro determinanti risulti essere nullo. In questo modo si ottengono quattro campi di spostamento  $\mathbf{u} = u(x, y, z)$  indipendenti. In Appendice [sez.2] sono riportati i calcoli dettagliati per ottenere i quattro campi di spostamento.

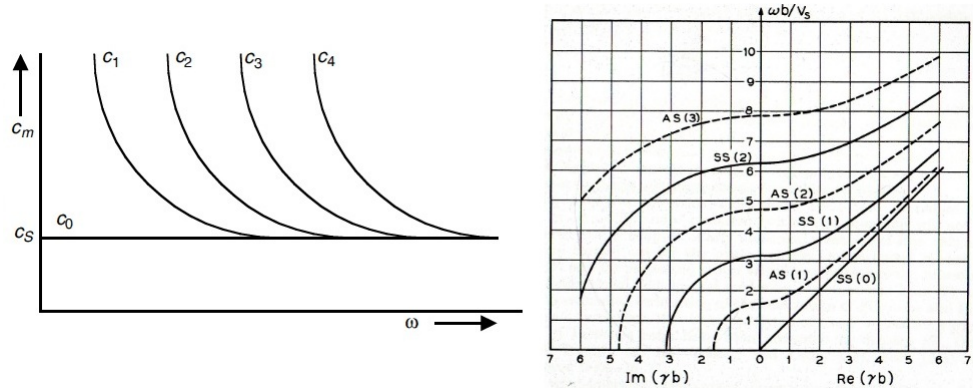


Figura 2.10: Relazione di dispersione dei modi di taglio propaganti in una piastra isotropa, elastica e infinita. La velocità  $C_0$  corrisponde al modo SS(0),  $C_1$  a AS(1) e così via. Si nota come a frequenze crescenti tutti i modi tendono alla velocità comune di taglio della piastra. Immagine tratta da [17].

Dai determinanti delle prime due matrici si ottiene la famiglia dei modi di

taglio che possono propagare in una piastra elastica, isotropa ed infinita (Fig.[2.10]). Tra di essi si identificano i *symmetric shear horizontal SH modes*, a cui si associa un campo di spostamenti perpendicolare rispetto alla direzione di propagazione, e i modi *antisymmetric SH*, che corrispondono ad onde di taglio polarizzate orizzontalmente con moto particellare parallelo alla superficie  $z = \pm b$  e con campo di spostamenti sempre perpendicolare alla direzione di propagazione dell'onda.

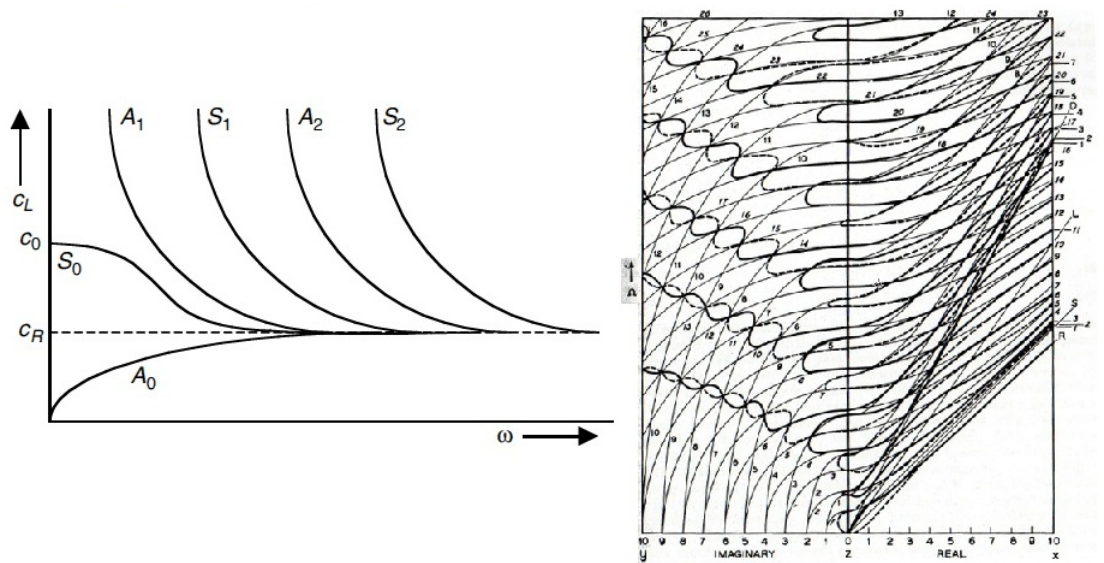


Figura 2.11: Relazione di dispersione dei modi di Lamb propaganti in una piastra isotropa, elastica e infinita. La velocità  $S_i$  si riferisce ai modi simmetrici, mentre  $A_i$  a quelli antisimmetrici. Si nota come a frequenze crescenti tutti i modi tendono alla velocità comune di Rayleigh della piastra  $C_R$ . Immagine tratta da [17].

Dal terzo determinante derivano invece i *longitudinal modes* che, rispetto alla propagazione SH, presentano due componenti non nulle del campo di spostamenti, dal momento che il moto comprende una combinazione di onde di taglio e dilatazionali. In questo caso il vettore campo di spostamento risulta essere simmetrico rispetto al piano  $z = 0$ . In caso contrario, si ottengono dal quarto determinante i *flexural modes (F)*. In letteratura si è soliti identificare con il nome di *Lamb waves* questa famiglia di modi e associarvi una velocità  $C_L = \omega/k_m$  dove  $k_m$  indica il set di vettori d'onda permessi. Dall'analisi della

relazione di dispersione in Fig.[2.11] è possibile notare come a basse frequenze i modi  $S(0)$  e  $A(0)$ , relativi al primo modo longitudinale e di flessione, hanno rispettivamente velocità di fase finita e nulla; all'aumentare della frequenza si apprezza un trend asintotico ad un valore di velocità costante e pari a  $C_R$  ossia alla velocità dell'onda di Rayleigh.

## 2.7 Effetto dell'anisotropia

Fino a questo punto si è analizzato il caso particolare di mezzo isotropo esteso alle geometrie di film supportato, non supportato e multistrato. Nel caso generale, una struttura anisotropa può possedere caratteristiche, come curve di dispersione e velocità di propagazione, simili o identiche a quelle di diversi corpi isotropi. Ad esempio un film multistrato, con spessore dei layer minore della lunghezza d'onda dell'onda propagante al suo interno, si comporta come un solido anisotropo in cui le velocità dei modi di propagazione e quindi i valori delle costanti elastiche dipendono dalla direzione di propagazione. Andare a considerare la condizione di anisotropia nel problema dinamico porta quindi a variazioni sostanziali sui modi di propagazione nel mezzo, tra cui gli effetti più evidenti sono [15]:

- Il fenomeno della *Shear-waves birefringence*: si risolve la degenerazione delle onde S. Si possono distinguere pertanto modi *shear-horizontal SH*, ai quali è associato un campo di spostamenti in direzione  $x_3$  mentre l'onda propaga nel piano  $x_1, x_2$ , e modi *shear-vertical SV*, secondo cui il campo  $\mathbf{u}$  è perpendicolare alla direzione di propagazione ma giace sullo stesso piano dell'onda. Queste due diverse polarizzazioni raggiungono la superficie del mezzo con velocità diverse a seconda della direzione di propagazione.
- Variazione della densità del film lungo diverse direzioni cristallografiche
- Possibilità di conversione di onde P in onde S
- Attenuazione dei modi viaggianti

Per la caratterizzazione di un mezzo anisotropo è importante ricordare come continuo a valere sia il legame costitutivo espresso dalla legge di Hooke generalizzata

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\epsilon_{kl} \quad (2.72)$$

sia l'equazione [2.13] descrivente il campo di spostamenti associato al moto dell'onda.

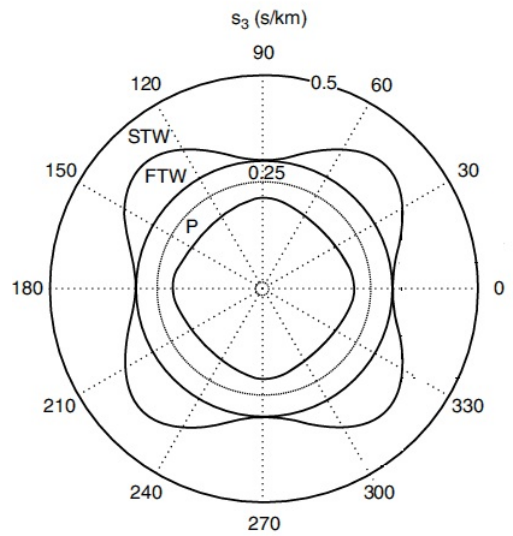


Figura 2.12: *Slowness surfaces* per un corpo anisotropo. E' possibile notare la risoluzione della degenerazione delle onde secondarie di trasversali in una componente FT (fast transverse) e una ST (slow transverse). Nel caso di solidi isotropi tutte le curve risulterebbero circolari e quelle relative ai due modi di taglio coinciderebbero in un'unica circonferenza. Immagine tratta da [1].

Come già esposto nella sezione [2.1], in questo caso, le componenti indipendenti del tensore elastico risultano essere 21. Si ricercano soluzioni in forma di onda piana (Eq.[2.36]) che sostituite nell'equazione [2.35] portano al problema agli autovalori ed autovettori espresso dall'equazione secolare di Christoffel. La condizione di anisotropia tuttavia non permette la semplificazione di tali equazioni, come era stato mostrato nel caso particolare di solido isotropo. Adottando però la simmetria esagonale come campione per la descrizione di corpi anisotropi è possibile dimostrare come, per le onde

di volume, l'equazione di Christoffel si fattorizzi in un'equazione lineare e in una del secondo ordine in  $c_{ph}^2$ .

In questo modo le velocità dei tre modi P,SH e SV risultano essere:

$$\rho c_{ph,P}^2 = C_{44} + \frac{1}{2}(1 - n^2)(C_{11} - C_{12} - 2C_{44}) \quad (2.73)$$

$$\begin{aligned} \rho c_{ph,SH,SV}^2 = C_{44} + \frac{1}{2}[n^2(C_{33} - C_{44}) + (1 - n^2)(C_{11} - C_{44})] \quad (2.74) \\ \pm \frac{1}{2}[n^2(C_{33} - C_{44}) + (1 - n^2)(C_{11} - C_{44})] \\ + 4n^2(1 - n^2)[(C_{13} + C_{44})^2 - (C_{33} - C_{44})(C_{11} - C_{44})]^{\frac{1}{2}} \end{aligned}$$

dove  $n$  rappresenta il coseno direttore riferito all'angolo  $\theta$  formato dal vettore d'onda con l'asse cristallografico considerato.

La simmetria esagonale, corrispondente ad una condizione di isotropia in un piano e proprietà diverse lungo la direzione ortogonale, descrive bene alcune classi di materiali: ad esempio, nei film multistrato, dove  $\lambda \gg d_n$  e  $\lambda < D$ , con  $d_n$  e  $D$  rispettivamente lo spessore dell  $n$ -esimo layer e  $D$  quello del film totale, considerare tale materiale come un mezzo semi-infinito anisotropo lungo  $x_3$  e isotropo nel piano  $(x_1, x_2)$  è più che giustificato. Questo aspetto verrà comunque ripreso nei capitoli successivi.

# Capitolo 3

## Metodi di analisi sperimentale

### 3.1 Spettroscopia Brillouin

#### 3.1.1 Introduzione

La caratterizzazione dei film di tungsteno di questo lavoro di tesi si basa principalmente sulla tecnica dello *scattering Brillouin superficiale* **SBS**, una modalità di analisi del campione non distruttiva che, tramite luce emessa da un laser, sonda le proprietà delle onde acustiche superficiali del campione metallico in modo da ottenere informazioni sulle costanti elastiche del mezzo. La tecnica SBS fornisce risultati molto accurati con film di spessore che varia da qualche centinaia di nanometri al micron e con proprietà elastiche diverse da quelle del substrato [17].

In questo capitolo si intende dunque analizzare in dettaglio la teoria della diffusione della luce nella spettroscopia Brillouin concentrandosi sulle equazioni di legame tra lo scattering locale anelastico e le proprietà elastiche del materiale investigato.

#### 3.1.2 Principi teorici dello scattering Brillouin

Lo Scattering Brillouin (**BS**) è una tecnica fondata sullo scattering anelastico della luce proveniente dal laser da parte delle onde acustiche superficiali del mezzo, senza che esse vengano appositamente eccitate, ma basandosi esclu-

sivamente sulle loro fluttuazioni termiche spontanee. Queste ultime sono governate dal principio termodinamico di *equipartizione dell'energia*, che assegna ad ogni grado di libertà, che in un continuo elastico corrisponde ad un modo acustico con qualsiasi vettore d'onda, un'energia media pari a:

$$\langle E \rangle = k_B T \quad (3.1)$$

dove  $k_B = 1.38 \times 10^{-23} JK^{-1}$  è la costante di Boltzmann e  $T$  la temperatura del mezzo. La particolare geometria adottata nelle procedure sperimentali permette poi di selezionare un preciso vettore d'onda  $\mathbf{k}$ ; in questo modo è possibile analizzare il rumore termico, dato dalla sovrapposizione di più modi, proprio per quel vettore  $\mathbf{k}$ , ottenendo le curve caratteristiche di dispersione delle SAWs.

Il laser utilizzato, descritto in dettaglio nel capitolo seguente, emette luce nel visibile con una lunghezza d'onda di 514.5 nm. In questo modo, indicando con  $a$  la distanza interatomica, risulta essere verificata la condizione

$$\lambda_{laser} \gg a \quad (3.2)$$

ed è quindi possibile considerare il campione come un continuo elastico. È importante ricordare come il laser non rappresenta primariamente la causa che eccita le onde acustiche, ma svolge il ruolo di sonda, utile, come già anticipato, per misurarne le caratteristiche.

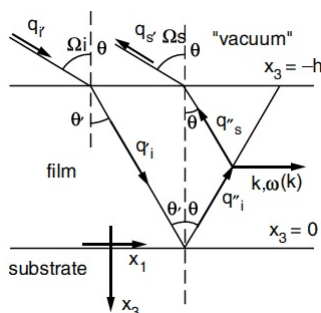


Figura 3.1: Geometria dello scattering Brillouin in un film trasparente supportato. Immagine tratta da [17].



Il principio dello scattering Brillouin è mostrato in Fig.[3.1]. Si nota come il laser incidente abbia vettore d'onda  $\mathbf{q}_i$  e frequenza angolare  $\Omega_i$  e formi un angolo di incidenza  $\theta$  rispetto alla normale alla superficie del campione. Parte della luce incidente viene specularmente riflessa, in parte subisce diffusione anelastica e in parte viene assorbita. La quantità che incorre in scattering anelastico locale per via delle fluttuazioni termiche del campo di deformazioni, a cui sono associate tutte le SAWs, è caratterizzata da uno shift relativo in frequenza dell'ordine di  $c_{SAW}/c_{laser} \sim 10^{-5}$ , dove  $c_{SAW}$  e  $c_{laser}$  indicano rispettivamente le velocità di fase dell'onda acustica e del laser.

Nel caso di solidi opachi, come i campioni di tungsteno, lo scattering Brillouin è relativo alla sola superficie, da cui deriva il nome *Scattering Brillouin Superficiale*. Esso è mediato dalle corrugazioni dinamiche superficiali generate dalla propagazione delle onde che possono essere considerate come una sovrapposizione di più modi armonici, viaggianti in diverse direzioni con velocità pari a  $c_{SAW}$ . Questo meccanismo, noto come *surface ripple scattering*, causa la diffusione della luce [17][16][2].

La luce diffusa è dunque una sovrapposizione di diversi contributi interagenti costruttivamente solamente quando l'angolo di incidenza  $\theta$  verifica la relazione

$$2\lambda_{SAW} \sin(\theta) = \lambda_{laser} \quad (3.3)$$

dove  $\lambda_{SAW}$  è la lunghezza d'onda relativa ai modi vibrazionali e  $\lambda_{laser} = \lambda_0$ . Dal momento che questi modi superficiali propagano ad una velocità finita e pari a  $c_{SAW}$ , lo scattering è accompagnato dall'effetto Doppler che causa una variazione di frequenza dei fotoni diffusi pari a

$$\Delta f = \frac{c_{SAW} \sin(\theta)}{\lambda_0} \quad (3.4)$$

La luce diffusa, raccolta ed analizzata, restituisce lo *spettro Brillouin*. Qui è possibile distinguere un picco molto intenso, che non ha subito shift in frequenza, relativo allo scattering elastico da parte delle disomogeneità superficiali stazionarie. Proprio per via dell'agitazione termica, sono poi pre-

senti picchi secondari, il cui numero dipende dal campione analizzato, disposti simmetricamente rispetto al picco elastico, che prendono il nome di *Stokes/Anti-Stokes bands*. Dal momento che ad ogni set di modi acustici è associata una quantità di energia definita dall'equazione [3.1], l'intensità  $I$  relativa ad ogni picco dovuto alla diffusione anelastica risulta essere

$$I \propto k_B T \quad (3.5)$$

Il numero di eventi Stokes e anti-Stokes osservabili nello spettro Brillouin dipende poi, oltre che dalle proprietà elasto-ottiche del campione, anche dallo spessore del film, dalla geometria dello scattering e dal tipo di modi vibrazionali che la luce incidente è in grado di sondare.

### 3.1.3 Interpretazione quantistica dello scattering Brillouin

La descrizione particellare delle onde acustiche del mezzo consiste nell'associare ai modi vibrazionali degli atomi rispetto alla loro posizione reticolare, per temperature superiori allo zero assoluto, delle particelle virtuali dette fononi.

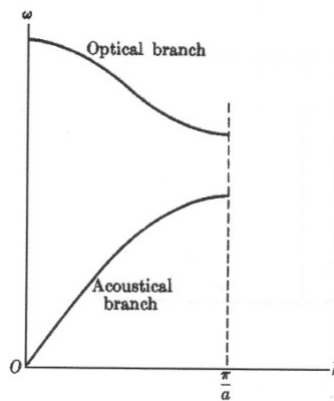


Figura 3.2: Relazione di dispersione di fononi ottici e fononi acustici in un mezzo omogeneo.

Dallo studio della dinamica reticolare[16],[18],[19] si ricorda come le equazioni di moto per le vibrazioni termiche possono essere espresse attraverso funzioni hamiltoniane del second'ordine formate da un insieme di oscillatori armonici indipendenti, ciascuno di vettore  $\mathbf{k}$  e di frequenza  $\omega(\mathbf{k})$  propria dei modi normali di vibrazione. L'energia vibrazionale è dunque quantizzata in modo che ogni oscillatore possa assumere solamente i valori di energia:

$$E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega(\mathbf{k}) \quad (3.6)$$

dove  $n$  indica il particolare livello eccitato occupato e  $\hbar = 1.054 \times 10^{-34}$  J s la costante di Planck. In questo modo, negli scambi di energia vibrazionale durante gli eventi di scattering anelastico, solo multipli di  $\hbar\omega(\mathbf{k})$  possono essere trasferiti. Questi rappresentano i quanti di energia vibrazionale sonora e termica, ossia i fononi.

E' pertanto possibile interpretare il numero dei fononi come un numero di occupazione di un livello di energia  $\hbar$ , il che li rende descrivibili tramite la statistica di Bose-Einstein, secondo cui il numero medio di occupazione, in ipotesi di equilibrio termico, è dato da

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_b T}} - 1} \quad (3.7)$$

Ogni fonone creato o distrutto, oltre all'energia  $\hbar\omega(\mathbf{k})$ , porta con sé un impulso  $\hbar\mathbf{k}$  dove però il vettore  $\mathbf{k}$  è definito a meno di un vettore del reticolo reciproco  $\mathbf{h}$ . Tale indeterminazione non consente di stabilire univocamente l'impulso del fonone che assume quindi un set infinito di valori.

Detto questo, da un punto di vista quanto-meccanico, è possibile considerare lo scattering Brillouin come un'evento di creazione o annichilazione di un fonone. Al primo caso si riferiscono gli eventi Stokes, in cui il fotone incidente perde parte della sua energia trasferendola al fonone, mentre il secondo caso indica l'insieme degli eventi Anti-Stokes, dove questa volta è il fonone a trasferire tutta la sua energia al fotone incidente.

In questo modo si associa allo scattering Brillouin il processo diffusione anelastica dell'onda luminosa incidente dovuta al reticolo di diffrazione dinamico

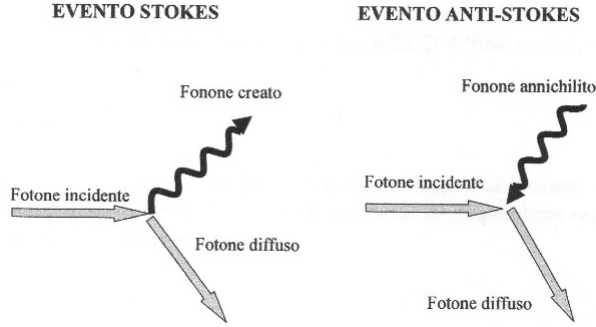


Figura 3.3: Dinamica dei processi di interazione della luce laser con l'onda acustica del mezzo

creato da un fonone.

La descrizione quantistica permette anche di notare come l'effetto Doppler, che accompagna l'evento di scattering, definito dall'Eq.[3.4], sia in realtà un effetto doppio che si verifica sia all'atto dell'assorbimento che della riemissione di energia durante l'interazione fonone-fotone. Tenendo conto di quanto appena detto, è possibile correggere la [3.4] in

$$\Delta f = \frac{2c_{SAW} \sin(\theta)}{\lambda_0} \quad (3.8)$$

in modo che, combinando la [3.3] con la [3.8], si ottenga

$$\Delta f = \frac{c_{SAW}}{\lambda_{SAW}} = f_{SAW} \quad (3.9)$$

Nell'analisi dello spettro Brillouin, l'equazione [3.8] è utilizzata per risalire dalla misura dei picchi spettrali alla velocità delle onde acustiche.

E' importante infine notare come la SBS misuri fononi acustici la cui lunghezza d'onda è dell'ordine delle lunghezze d'onda ottiche, cioè submicrometriche. Lunghezze d'onda di quest'ordine corrispondono, per proprietà dei solidi comuni, a frequenze dell'ordine delle decine di GHz. Una frequenza di circa 30GHz, pari a  $1 \text{ cm}^{-1}$ , corrisponde ad una temperatura equivalente di 1.5K. Gli effetti quantistici sono dunque da considerarsi importanti solamente a

temperature molto basse dove

$$k_B T \sim \hbar \omega \quad (3.10)$$

In tutti gli altri casi, in cui  $k_B T > \hbar \omega$ , la descrizione classica dello scattering Brillouin è adeguata per il computo dello spettro.

### 3.1.4 Configurazione di backscattering

La configurazione adottata per tutte le misure sui campioni studiati in questo lavoro di tesi è quella di *backscattering*, dove la luce retrodiffusa, con frequenza  $\Omega_s$  e vettore d'onda  $\mathbf{q}_s$ , viene raccolta in un piccolo cono intorno a  $-\mathbf{q}_i$  ed analizzata.

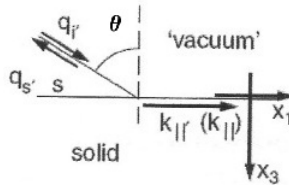


Figura 3.4: Geometria dello scattering Brillouin in configurazione di backscattering per film opachi. Immagine tratta da [17]

Dal momento che lo shift in frequenza è molto piccolo e pari a

$$|\omega| = |\Omega_s - \Omega_i| \ll \Omega_i \quad (3.11)$$

la lunghezza d'onda del fascio incidente e di quello scatterato differiscono di poco, in modo da poter approssimare

$$q_s \approx q_i \quad (3.12)$$

Nel caso di solidi opachi lo scattering Brillouin è confinato prevalentemente sulla superficie del mezzo (Fig. [3.4]). Il vettore d'onda dei modi acustici indagati dal laser incidente è limitato alla sola componente parallela alla

superficie libera ed è definito in modulo come

$$k_{\parallel} = (q_i - q_s)_{\parallel} = 2q_i \sin\theta \quad (3.13)$$

In questo modo il laser incidente, con vettore d'onda che soddisfa la relazione precedente, è in grado di accoppiarsi con un set infinito di modi di bulk che arrivano sulla superficie con vettore  $\mathbf{k}_{//}$  nel piano  $(x_1, x_2)$  e una qualsiasi componente  $k_3$  lungo la direzione normale alla superficie. Questo corrisponde ad uno spettro continuo che prende nome di *Lamb shoulder*.

I modi superficiali rivelabili in backscattering sono invece tutte quelle onde con vettore d'onda sempre definito dalla [3.13] e con frequenza

$$\omega = \pm 2q_i c_{SAW} \sin\theta \quad (3.14)$$

Differentemente dai modi di volume, non si osserva uno spettro continuo, ma discreto, centrato sui valori di velocità  $c_{SAW}$  delle onde acustiche superficiali. Essendo poi l'urto tra fonone e fotone di tipo anelastico, la cinematica dell'interazione tra queste due particelle è governata dal principio di conservazione della quantità di moto

$$\mathbf{q}_s - \mathbf{q}_i = \pm \mathbf{k} \quad (3.15)$$

e dalla conservazione dell'energia

$$\Omega_s - \Omega_i = \pm \omega(\mathbf{k}) \quad (3.16)$$

In seguito all'interazione con il fonone acustico, si ha una variazione del vettore d'onda

$$\Delta k_{//} = 2k \sin\theta \quad (3.17)$$

La velocità dell'onda acustica è pertanto

$$c_{SAW} = \frac{\lambda_0 |\Delta\omega|}{4\pi \sin\theta} \quad (3.18)$$

Dall'equazione [3.18] si nota come le frequenze  $\Delta\omega$  dei picchi dovuti all'interazione con le SAW dipendono dall'angolo di scattering e quindi la loro

posizione nello spettro Brillouin varia al variare di  $\theta$ . La dipendenza dal seno dell'angolo di incidenza è dimostrata per film aventi spessore maggiore della lunghezza d'onda del laser incidente, mentre per film sottili lo shift dipende sempre dall'angolo  $\theta$ , ma non in maniera esattamente proporzionale al seno. Un tipico spettro Brillouin è rappresentato in Fig.[3.5]. Centrati alla frequen-

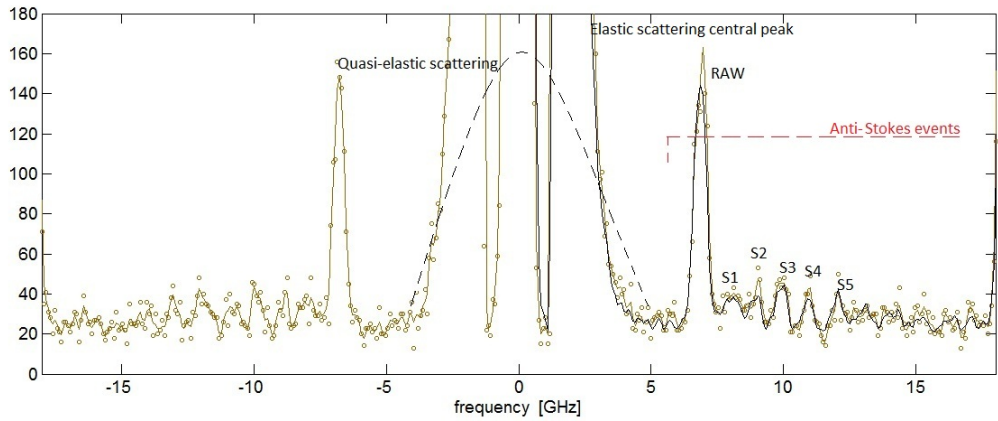


Figura 3.5: Tipico spettro Brillouin per film con spessore minore di un micron. I picchi dovuti ad un'interazione anelastica sono indicati con RaW e S ed indicano rispettivamente il modo Rayleigh superficiale e i modi Sezawa di ordine crescente. Il picco centrale elastico è posto a frequenza 0 in modo da poter evidenziare lo shift in frequenza relativo agli eventi Stokes e anti Stokes.

za  $\Omega_i = 0$  sono riconoscibili il picco Rayleigh<sup>1</sup> di scattering elastico, dovuto, come già detto in precedenza nella sezione [3.1], all'interazione della luce del laser con le disomogeneità statiche, ed il picco di scattering quasi-elastico, meno intenso del primo e più allargato, causato dall'accoppiamento della luce incidente con le corrugazioni superficiali dinamiche ma stazionarie. I picchi dovuti allo scattering anelastico con le onde acustiche viaggianti si trovano alla frequenza

$$\Omega_s = \Omega_i \pm \omega \quad (3.19)$$

dove il segno  $\pm$  identifica gli eventi Stokes ed anti-Stokes.

<sup>1</sup>In letteratura si è soliti indicare l'evento di scattering elastico con il nome di *Scattering di Rayleigh*, da cui il nome del picco elastico. Questo non deve confondere il lettore con le onde superficiali di Rayleigh che si riferiscono ad eventi collisionali anelastici.

## 3.2 Scanning Electron Microscopy

La **SEM** (*Scanning Electron Microscopy*) è una delle tecniche più utilizzate per la caratterizzazione di film e di coatings. A differenza della **TEM** (*Transmission Electron Microscopy*), dove tutte le informazioni relative all'immagine acquisita sono ottenute simultaneamente, in questo caso si sonda istante per istante solo una piccola porzione dell'immagine totale, la quale è ricostruita da una serie di scansioni [20].

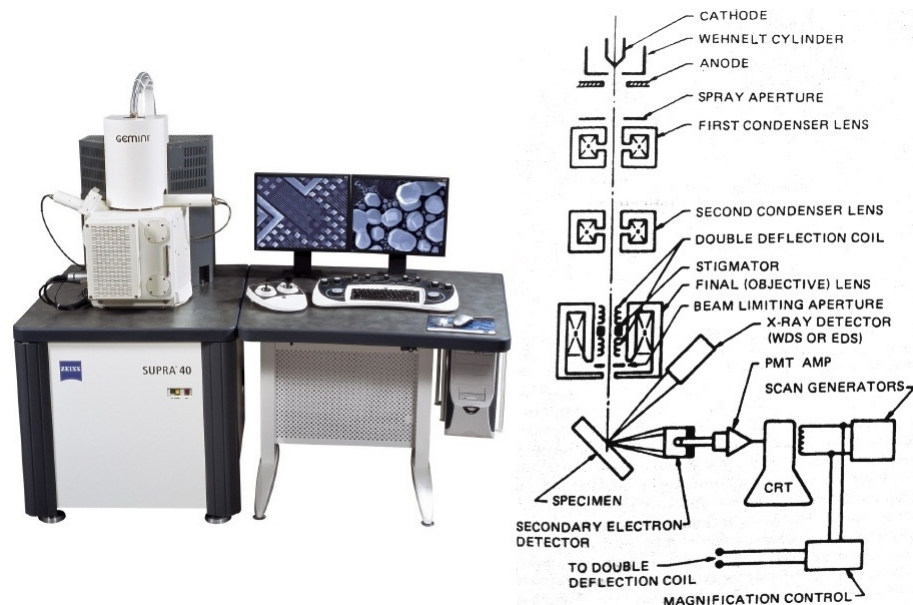


Figura 3.6: SEM Supra40 prodotto dalla Zeiss e presente nel Laboratorio di Materiali Micro e Nanostrutturati del Dipartimento di Energia del Politecnico di Milano. A destra: Schema di un microscopio a scansione elettronica

In Fig.[3.6] è mostrato lo schema di un caratteristico microscopio a scansione elettronica. Il modello utilizzato in questo lavoro di tesi è il *SEM Supra-40* prodotto dalla Zeiss.

Il microscopio accelera un fascio di elettroni, prodotti per emissione di campo da un filamento di tungsteno, grazie ad una differenza di potenziale che può raggiungere i 30kV e lo focalizza sul campione fino a raggiungere uno spot di  $10 \times 10^{-10}$ m, provocando l'eccitazione degli atomi. La diseccitazione avviene



tramite emissione di elettroni secondari che vengono successivamente rivelati per la costruzione dell'immagine.

Lo scattering anelastico tra gli elettroni accelerati e gli atomi del target genera non solo segnale per cattura di elettroni secondari di diseccitazione, ma anche calore e raggi X. E' possibile dunque sfruttare tutti questi canali per tecniche di scansione e caratterizzazione diverse.

Il cannone elettronico si trova in condizione di ultra-alto vuoto a  $10^{-7}$  Pa e viene messo in comunicazione con la camera contenente il campione quando si trova a pressioni inferiori di  $10^{-3}$  Pa. I film sono montati su un supporto metallico movimentato remotamente direttamente da PC.

La rivelazione degli elettroni secondari è possibile grazie a due rivelatori a scintillazione posti rispettivamente nella camera a vuoto e all'interno del cannone elettronico stesso. Il primo fornisce immagini a bassa risoluzione ed è principalmente utilizzato per le operazioni di focalizzazione, mentre il secondo, per via della sua minore distanza dal campione, restituisce immagini ad alta risoluzione, selezionando maggiormente gli elettroni che provengono direttamente dal punto di analisi sul campione.

Per la ricostruzione dell'immagine si sfrutta la sensibilità dei rivelatori all'intensità del fascio elettronico secondario. Tramite il software di acquisizione è poi possibile ricostruire una texture a falsi colori che, per via della diretta dipendenza dell'energia irradiata dagli elettroni primari con la tipologia di atomi bersagliati, è sensibile alla composizione della superficie analizzata.

Si può dunque dedurre come in base alle proprietà di conducibilità del film e del substrato si possano ottenere immagini a diversa risoluzione. Per campioni ad elevata conducibilità, quali i metalli, si possono raggiungere risoluzioni dell'ordine  $10^6$  ingrandimenti; per isolanti o semiconduttori invece è necessario ridurre l'energia del fascio primario, e quindi abbassare la risoluzione, per evitare la formazione di zone localmente cariche.

Per ogni campione analizzato in questo lavoro di tesi sono state effettuate scansioni al SEM in modo da ottenere cross section utili per la determinazione dello spessore del film e della corrispondente struttura e morfologia.

# Capitolo 4

## Set-up sperimentale

### 4.1 Il laser

Il set-up sperimentale impiegato per la spettroscopia Brillouin consiste in un laser, un insieme di ottiche e lenti di raccolta, un interferometro Fabry-Perot, un fototubo e una catena di componenti elettronici. Quest'ultima, utile per ottenere un risultato utilizzabile digitalmente, è costituita dall'alimentazione del fotomoltiplicatore, da uno stabilizzatore, dal regolatore delle ottiche dell'interferometro, da un convertitore D/A e un oscilloscopio che permettono il monitoraggio della misura.

Il laser impiegato in questo tipo di misure è un *Coherent Innova 304* che, operando in continua, emette a diverse lunghezze d'onda per una potenza massima di circa 4W. Il materiale attivo è costituito da argon (Ar) che attraverso scariche elettriche continue genera ioni  $Ar^{++}$  [21]. L'utilizzo di ioni argon rende possibile l'emissione su più righe spettrali contemporaneamente; tuttavia, dal momento che i campioni analizzati sono composti da tungsteno su substrato di silicio, per evitare di avere lunghezze d'onda del laser che siano paragonabili alle righe di assorbimento di tali materiali, si è scelto di lavorare nel verde con  $\lambda = 514.4$  nm. Per altri tipi di impieghi è comunque possibile selezionare altre righe di emissione tramite un prisma di Newton presente nella cavità risonante del laser. Andando a modificarne l'orientazione si ottengono le diverse lunghezze d'onda ricercate.

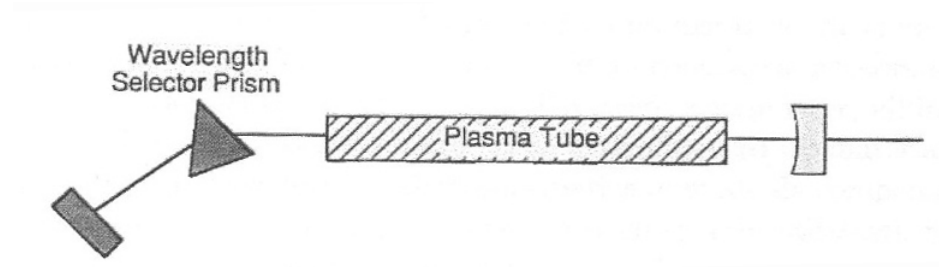


Figura 4.1: Rappresentazione schematica di un laser ad argon

La cavità risonante è composta da una coppia di specchi contrapposti la cui distanza è identificata da  $L_{cav}$ . Al suo interno possono pertanto esistere dei modi oscillanti stazionari che rispettano la condizione

$$m\lambda_0/2 = L_{cav} \quad (4.1)$$

dove  $\lambda_0$  e  $m$  rappresentano rispettivamente la lunghezza d'onda del modo e un numero intero qualsiasi.

L'Eq[4.1] tuttavia definisce solamente una condizione necessaria ma non sufficiente per avere emissione laser. Affinchè ciò si verifichi è pertanto necessario avere all'interno della cavità un mezzo attivo che emetta la radiazione anche compensando le perdite dovute ad esempio alla non idealità degli specchi di riflessione. Uno dei due è costituito da un materiale semiriflettente che permette a parte della radiazione di uscire dalla cavità, ottenendo il fascio laser di interesse.

Quando il guadagno portato dal materiale attivo supera le perdite si ha un'intensificazione fino a saturazione della radiazione elettromagnetica nella cavità, andando a determinarne una moltiplicazione (Fig.[4.2]). Una volta raggiunta questa condizione allora si ha emissione di radiazione. Il laser utilizzato nell'apparato sperimentale supera la soglia delle perdite in un range di frequenze di circa 6GHz il che permette l'oscillazione su un numero molto elevato di modi.

Nonostante la luce emessa in queste condizioni possa essere considerata monocromatica, in quanto la frequenza centrale per la luce verde è di circa 600000 GHz, risulta essere inadeguata per la spettroscopia Brillouin dove

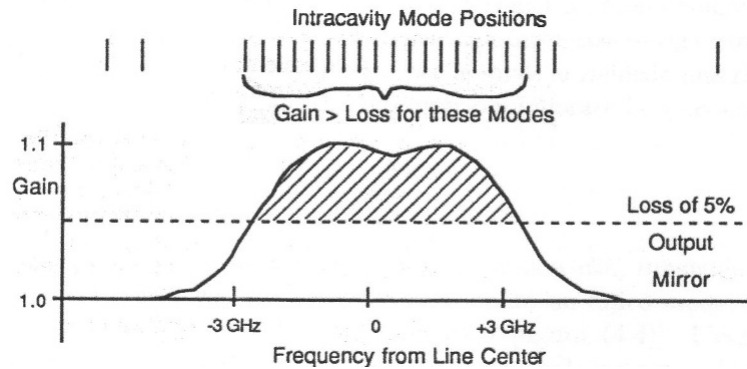


Figura 4.2: Curve di guadagno e di perdita relative alla cavità risonante del laser. In alto sono rappresentati i modi ammessi, situati nella regione in cui il guadagno supera le perdite

sono richieste risoluzioni dell'ordine del GHz. Allo scopo di migliorare la monocromaticità del fascio si utilizza l'*etalon* che, costituito da un disco sempitrasparente di spessore  $d$ , funge da filtro passa-banda molto selettivo. I fasci luminosi che lo attraversano vanno incontro a condizioni di interferenza costruttiva o distruttiva dando massima trasmittività quando

$$d = m \frac{\lambda_0}{2n} \quad (4.2)$$

dove con  $n$  si indica l'indice di rifrazione del mezzo di cui è composto il disco.

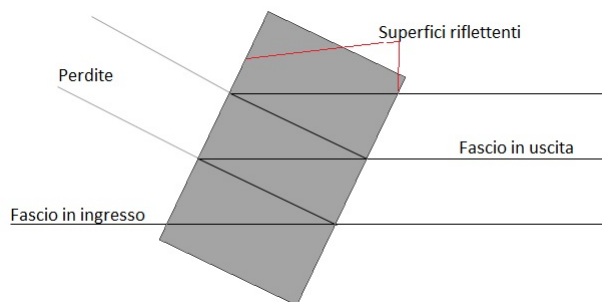


Figura 4.3: Schema del principio di funzionamento di un etalon

Durante il normale funzionamento del laser è possibile che i modi trasmessi si spostino leggermente su diverse lunghezze d'onda in seguito ad una piccola

variazione delle condizioni di lavoro, come ad esempio di temperatura. La modalità *Mode Track* permette proprio di evitare il fenomeno del *mode hop* seguendo la radiazione elettromagnetica emessa. In uscita dalla cavità è infine presente un cristallo al quarzo che filtra la radiazione laser permettendo il passaggio alla luce con sola polarizzazione verticale.

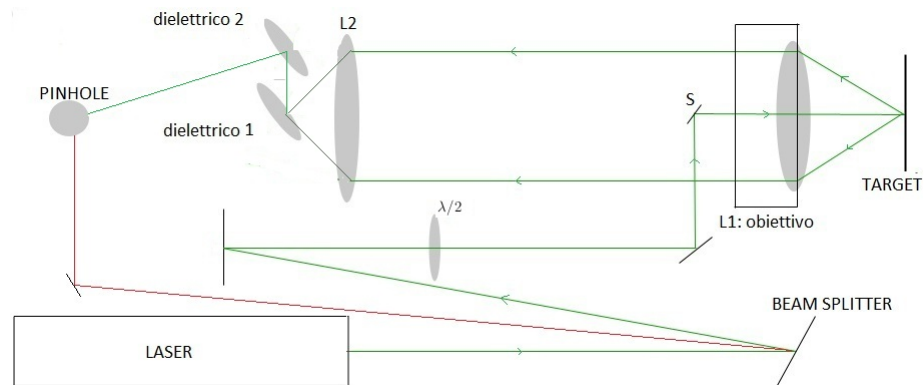


Figura 4.4: Rappresentazione schematica del percorso ottico della radiazione laser. Si identifica con la linea verde il fascio principale mentre con la linea rossa il fascio ausiliario.

Il fascio laser incontra poi una serie di ottiche e lenti focalizzanti prima di raggiungere il target (Fig.[4.4]). Inizialmente incide sul *beam splitter* utile per separare dalla radiazione primaria o principale, che successivamente seguirà il percorso ottico completo, un fascio secondario, utilizzato come fascio ausiliario per la calibrazione e l'allineamento degli specchi dell'interferometro. Una lamina  $\lambda/2$  è poi interposta nel cammino del fascio principale; essa permette di modificarne la polarizzazione rendendola sagittale<sup>1</sup> e massimizzando dunque la sezione d'urto tra la radiazione incidente e i modi acustici del target. Seguono una coppia di lenti L1 ed L2 utili rispettivamente per la focalizzazione del fascio sul campione e per l'ingresso della luce nell'interferometro. Il laser incide sul campione, montato su un supporto rotante comandato direttamente da PC, con una potenza di circa 200mW. La movimentazione del portacampione è estremamente precisa, determinando ogni

<sup>1</sup>La polarizzazione sagittale consiste in una polarizzazione lineare con campo elettrico giacente nel piano orizzontale ovvero quello sagittale per il campione

angolo con un'incertezza non superiore a  $0.006^\circ$ . Operando in backscattering, la lente L1 raccoglie e defocalizza anche la radiazione diffusa dal campione inviandola ad L2. In questo tratto è inserito uno specchio S che devia di  $90^\circ$  la luce proveniente dal laser trasmettendola alla lente L1, sulla quale vi reincide una volta retrodiffusa. Per via della condizione di defocalizzazione del fascio una piccola frazione della radiazione di backscattering viene diffusa da S verso  $\lambda/2$  andando a creare un'ombra riconoscibile come un piccolo avvallamento al vertice dei picchi dello spettro.

## 4.2 Interferometro Fabry-Perot

L'interferometro Fabry-Perot è il componente fondamentale dell'apparato sperimentale per spettroscopia Brillouin [22], [14], [17]; solo con l'utilizzo di questo strumento ad elevatissima precisione nella configurazione *Tandem Multi-Pass* è possibile apprezzare lo shift in frequenza dei picchi caratterizzanti un classico spettro Brillouin.

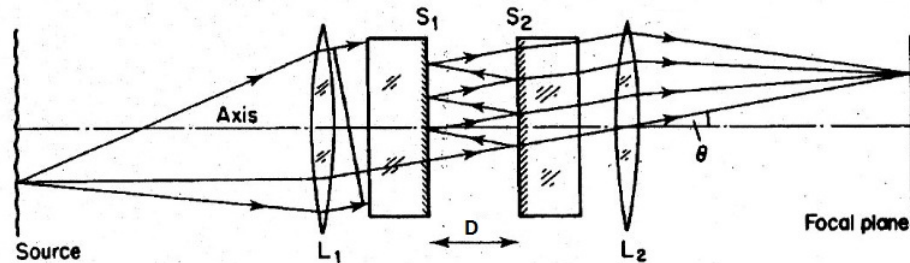


Figura 4.5: Rappresentazione schematica dell'interno di un interferometro Fabry Perot. S1 ed S2 sono la coppia di specchi rivestiti di materiale dielettrico in modo da garantire un'elevata riflettività. Immagine tratta da [14];

Internamente l'interferometro è composto da una coppia di specchi piani semiriflettenti posti ad una distanza  $D$  in modo da formare una cavità risonante come nel caso del laser discusso precedentemente. Dal momento che la luce raccolta dal primo specchio comprende tutti quei fotoni con vettore d'onda appartenente ad un cono definito dall'apertura della lente stessa, all'interno

della cavità si trovano più fasci con cammino ottico multiplo di  $D$  che possono interagire in maniera costruttiva o distruttiva se in fase o meno. La condizione di alta trasmittività è indicata dalla relazione:

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

e corrisponde ad una condizione di interferenza costruttiva. In questo caso, andando a fissare la lunghezza d'onda necessaria, automaticamente si determina la distanza degli specchi. È importante notare come non esista una sola frequenza per cui l'interferometro si trova in condizioni di massima trasmittività; ricordando che:

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad (4.4)$$

dove  $c$  rappresenta la velocità della luce nel vuoto, e sostituendo questa relazione nella [4.3], si trova

$$\nu = m \frac{c}{2D} \quad (4.5)$$

Risulta dunque evidente come si abbia un infinito range di frequenze associabili ai modi oscillanti affinché si ottenga massima trasmittività.

La funzione che mette in relazione la frequenza alla trasmittività è nota come **funzione di Airy**( $A(R, \psi)$ )

$$T_I = T^2 A(R, \psi) \quad (4.6)$$

dove con  $R$  si indica la riflessività dei due specchi dell'interferometro (supposta identica), mentre la grandezza  $\psi$ , esprimibile come

$$\psi = 2D \frac{2\pi}{\lambda} \quad (4.7)$$

rappresenta lo sfasamento introdotto dalla cavità risonante sul modo oscillante. La funzione di Airy è dunque data da

$$A(R, \psi) = \frac{1}{(1 - R)^2 + 4R \sin^2 \frac{\psi}{2}} \quad (4.8)$$

Per comprendere al meglio l'Eq[4.6] è necessario introdurre diversi parametri. In riferimento alla Fig.[4.6] si nota come due successivi massimi di trasmittività incorrono quando è verificata la condizione [4.3] mentre i minimi precisamente a metà tra essi.

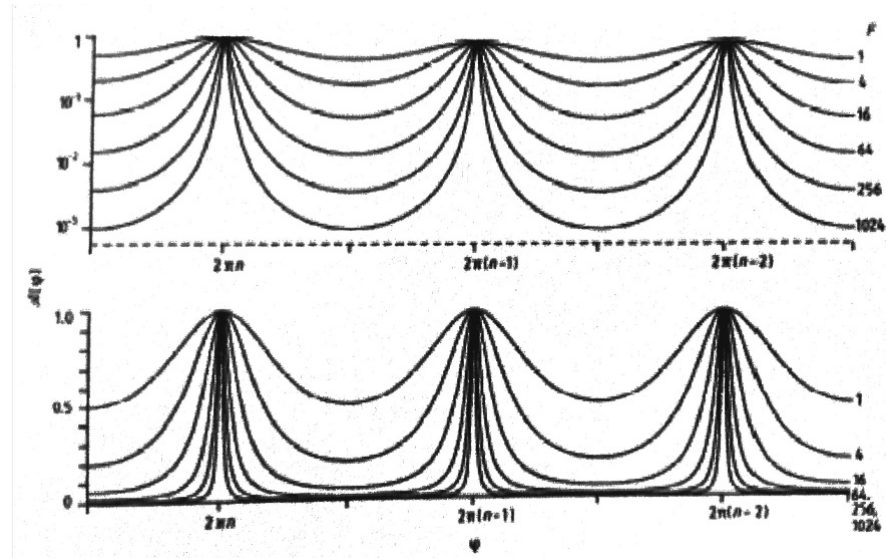


Figura 4.6: Funzioni di Airy relative ad un interferometro Fabry Perot in scala lineare e logaritmica. Ogni curva è valutata a diversi valori di finezza. Si nota la periodicità dei massimi di trasmittività. Immagine tratta da [23].

Si definisce quindi il **Free spectral range (FSR)** come il parametro caratterizzante la distanza in frequenza di due successivi picchi di trasmittività, esprimibile come

$$FSR = \frac{c}{2D} \quad (4.9)$$

Dividendo questa quantità per la larghezza a metà altezza (FWHM) del picco si ottiene la **finezza F**, grandezza che indica il potere risolutivo dell'interferometro:

$$F = \frac{FSR}{FWHM} = \frac{4R}{(1-R)^2} \quad (4.10)$$



Si definisce invece con **contrasto** il rapporto tra massimo e minimo della funzione di Airy:

$$C = \frac{1 + R^2}{1 - R^2} \quad (4.11)$$

Si evince come un interferometro Fabry-Perot molto efficiente risulti essere quello strumento che riesca a trasmettere il più selettivamente possibile solo quelle frequenze equispaziate di FSR e con una F il più alta possibile.

Nelle operazioni di misura è utile poter variare il FSR in modo da poter comprendere nello spettro Brillouin intervalli di frequenze più o meno ampi. Proprio per questo scopo è possibile andare a regolare manualmente la distanza macroscopica  $D$  degli specchi. In tutte le misure effettuate per questo lavoro di tesi si è scelta  $D = 8mm$  a cui corrisponde un FSR di circa 18GHz. Questa scelta è dettata dal fatto che i materiali analizzati sono tutti film metallici lenti (W) su substrato veloce (Si) e il range di frequenze  $\pm 18GHz$  è sufficiente per poter osservare i modi acustici superficiali. Andando a fissare la distanza degli specchi si sceglie un solo picco di trasmittività del Fabry-Perot e si imposta pertanto il range  $\pm FSR$  in modo che sia maggiore del più alto shift in frequenza che si vuole osservare.

Questa distanza va comunque modulata in modo che coincida perfettamente con il picco di massima trasmittività. Considerando quindi

$$D = \bar{D} + \delta D \quad (4.12)$$

si indica con  $\bar{D}$  il valore centrale della distanza degli specchi, scelto in modo tale che coincida con il massimo della funzione di Airy; tale quantità viene fatta poi variare in un intervallo  $\delta D$  tale che

$$|\delta D| \leq \frac{\lambda}{2} \quad (4.13)$$

In questo modo la variazione della distanza macroscopica effettiva degli specchi  $D$  provoca uno spostamento dei picchi di massima trasmittività all'interno del FSR. Ciò porta anche ad una variazione del FSR che tuttavia risulta essere trascurabile (spostamento di decimi di micrometro rispetto ad alcuni millimetri relativi alla distanza macroscopica degli specchi). A questo punto

è possibile andare ad esplorare la regione intorno al picco di scattering elastico facendo variare finemente la distanza tra gli specchi senza escludere il picco di trasmissività dal free spectral range selezionato.

E' utile ricordare come il movimento degli specchi, ottenuto tramite attuatori piezoelettrici, non viene effettuato in modo continuo, ma a passi discreti;così facendo si scansiona tutto il free spectral range. Infatti la distanza effettiva  $D$  assume dei valori finiti ben precisi corrispondenti a  $\delta D = cost$ . In questo modo si va a suddividere l'intero FSR in più canali di uguale ampiezza corrispondenti ognuno ad un diverso valore di  $\delta D$  i quali rimangono aperti per tutto il periodo di tempo in cui questa quantità rimane costante. I segnali che arrivano ad ogni singolo canale aperto vengono inviati al fototubo che, operando in modalità ad impulsi, effettua il conteggio dei fotoni effettivamente transitati. I conteggi vengono accumulati in un determinato canale, per poi finire nel canale immediatamente successivo quando la distanza degli specchi si porta allo scatto successivo. Il numero di canali utili per la misura è determinato direttamente dalla finezza  $F$  che, come già detto, è un indice della risoluzione dello strumento. Empiricamente è stato dimostrato come un numero ottimale di canali è di poco superiore a  $2F$  perchè:

- se  $n_{canali} \ll 2F$  è possibile che parte del FSR risulti inesplorato portando quindi all'inevitabile perdita del segnale;
- se  $n_{canali} \gg 2F$  la FWHM associata al picco di trasmissività risulterebbe di molto superiore all'ampiezza del canale, andando a misurare un segnale ridondante, in quanto i canali adiacenti sono parzialmente sovrapposti;
- se  $n_{canali} = 2F$  le funzioni di Airy di due canali adiacenti risultano sovrapposte in modo che il massimo di una cada nel punto a metà altezza dell'altra.

La scelta di avere  $n_{canali} > 2F$  è quindi giustificata dalla possibilità di ottenere una separazione migliore dei massimi della funzione di Airy limitando il problema del pile-up del segnale. In tutte le misure eseguite si è pertanto scelta la configurazione *tandem multi-pass* con  $F \sim 100$  e  $n_{canali} = 512$  per

l'intero range Stokes / Anti-Stokes. E' importante ricordare come se il numero dei canali può essere scelto, F rimane immodificabilmente fissato dalla riflettività degli specchi dell'interferometro.

### 4.2.1 Configurazione Tandem Multi-Pass

L'utilizzo della modalità single-pass fornisce ottimi contrasti, ma non sufficienti per poter apprezzare lo shift Brillouin, spesso solo di alcuni GHz. La vicinanza dei picchi dovuti allo scattering anelastico al picco centrale elastico e la nettamente minore intensità dei primi rispetto al picco centrale rendono inadeguata questa modalità di funzionamento. E' oltremodo vero che, nonostante il Fabry-Perot sia un filtro passabanda molto selettivo, anche se la configurazione fosse ideale, il valore del contrasto non risulterebbe mai infinito; la luce elastica è quindi molto intensa permettendo il passaggio di fotoni non di segnale che aumentano il rumore di fondo. Tale componente diventa tanto più evidente quanto più ci si avvicina al picco elastico a frequenza zero ( $\nu_0$ ) potendo in alcuni casi anche coprire i fotoni di segnale che subiscono diffusione anelastica.

L'insieme di queste problematiche rende inutilizzabile il Fabry-Perot singolo per spettroscopia SBS dove, come già detto, è necessaria la risoluzione di regioni distanti meno di qualche GHz da  $\nu_0$ .

Una prima soluzione potrebbe essere quella di aumentare il numero di passaggi del fascio nell'interferometro. Ricordando che, in questo caso, il contrasto è ottenuto come

$$C_n = \left[ \frac{(1 + R^2)}{(1 - R^2)} \right]^n \quad (4.14)$$

si nota come esso venga aumentato all'n-esima potenza, dove n indica il numero delle volte di passaggio del fascio nello stesso interferometro. Tuttavia il risultato espresso dalla relazione [4.14] non rappresenta il vero contrasto per via del deterioramento del segnale dato dalla non idealità degli specchi di riflessione. In particolare nella spettroscopia Brillouin superficiale, vista la bassa intensità del segnale, tenendo conto del suo peggioramento ad ogni passaggio, non ha senso procedere con  $n > 5$ .

Come si nota dalla figura [4.7], l'utilizzo del Fabry-Perot singolo in confi-

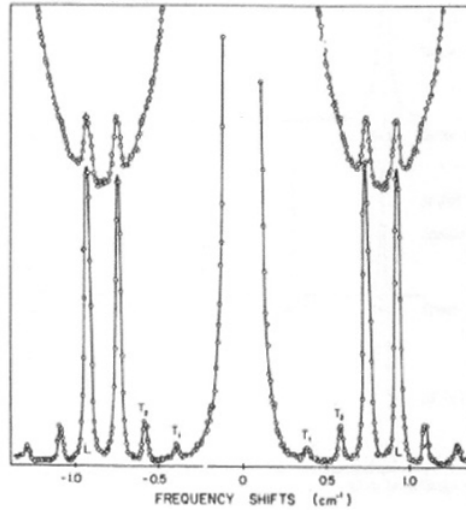


Figura 4.7: Confronto di due spettri brillouin in configurazione backscattering: quello in alto è stato ottenuto con un Fabry-Perot in configurazione single pass, mentre quello in basso in multi pass. Come si nota la risoluzione dello spettro migliora notevolmente e oltre ai picchi longitudinali compaiono anche due picchi T1 e T2 riferiti alle onde trasversali del mezzo anisotropo studiato [22].

gurazione multi-pass migliora notevolmente lo spettro rispetto alla modalità single-pass dal momento che come il contrasto migliora anche la *finesse*

$$F_n = \frac{F}{\sqrt{2^{\frac{1}{n}} - 1}} \quad (4.15)$$

L'utilizzo delle configurazioni single e multipass porta alla presenza di picchi spuri, sorti per via di problematiche sperimentali; infatti, dato che la funzione di Airy presenta infiniti massimi, è possibile che dei picchi che giacciono in una banda maggiore del FSR utilizzato vengano letti come appartenenti allo stesso FSR. Per ovviare a questo tipo di problema è necessario rendere questi massimi il più distanti possibili in modo che i picchi secondari cadano ben al di fuori della banda attiva, oppure rompere la periodicità della funzione di Airy, andando a separare le parti dello spettro sovrapposte.

A questo scopo si adatta perfettamente la configurazione *tandem multi-pass* che, pur conservando la caratteristica di passaggio multiplo del fascio all'interno dell'interferometro, dispone di due Fabry-Perot disposti in serie.

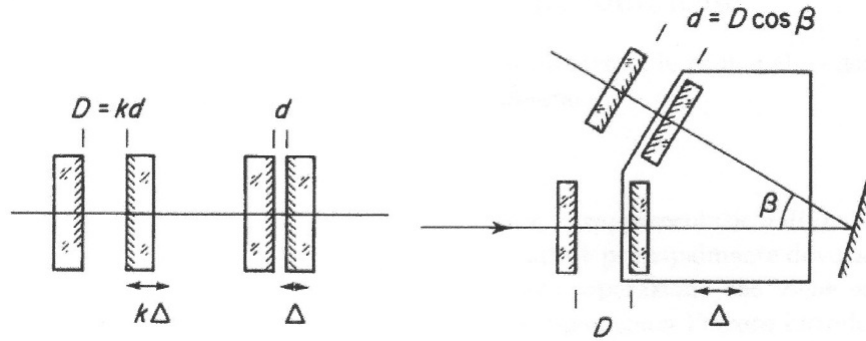


Figura 4.8: Confronto di una configurazione lineare (a sinistra) e una tandem (a destra) proposta da Sandercock nel 1980. Immagine tratta da [14]

Questo set-up, proposto per la prima volta da Sandercock nel 1980, si basa sul fatto che due specchi, uno per ciascun interferometro, siano montati su uno stesso supporto mobile in modo tale da rendere invariato il rapporto tra le distanze delle coppie di specchi (Fig [4.8]) appartenenti ai due interferometri:

$$\frac{D}{d} = \frac{1}{\cos \beta} \quad (4.16)$$

L'utilizzo di questa configurazione permette di non modificare il FSR e di far scomparire i picchi spuri lasciando comunque visibili due picchi strumentali, detti *ghosts*, che delimitano la regione della banda passante attiva. Inoltre, supponendo di andare a modificare la distanza  $D$  tra i primi due specchi di una quantità  $\Delta D$ , il semplice fatto di avere un vincolo mobile si traduce in una traslazione complessiva

$$\frac{D'}{d'} = \frac{D \cdot \Delta D}{D \cdot \Delta D \cos \beta} = \frac{1}{\cos \beta} \quad (4.17)$$

mantenendo costante il rapporto tra le distanze. Questo indica come nel caso di un eventuale errore sulla movimentazione degli specchi non si alteri il rapporto  $D/d$ . Questo insieme di proprietà rendono la configurazione tandem multi-pass la più adatta per le misure di spettroscopia Brillouin svolte in questo lavoro di tesi.

Una volta ottenuto lo spettro in uscita dal fotomoltiplicatore è necessaria una

calibrazione in frequenza dello stesso prima delle successive analisi. Come già anticipato, l'utilizzo di una coppia di interferometri posti in serie lascia visibili i due picchi strumentali che delimitano la banda passante del FSR. La calibrazione dello spettro inizia con l'attribuzione di un numero di canali  $n_g^+$  ed  $n_g^-$  e di una distanza  $\pm\text{FSR}$  da  $\nu_0$  ai due ghosts. Il canale che identifica il picco centrale di scattering elastico è identificato invece da  $n_0 = (n_g^+ + n_g^-)/2$ . Questi canali sono determinati da procedure di best fit direttamente sullo spettro "grezzo", sfruttando le proprietà di simmetria degli eventi Stokes/anti-Stokes. Queste, tuttavia, non sono operazioni semplici dal momento che lo spettro Brillouin è affetto da una serie di incertezze non trascurabili. L'analisi di questo tipo di errori è proprio lo scopo principale del seguente paragrafo.

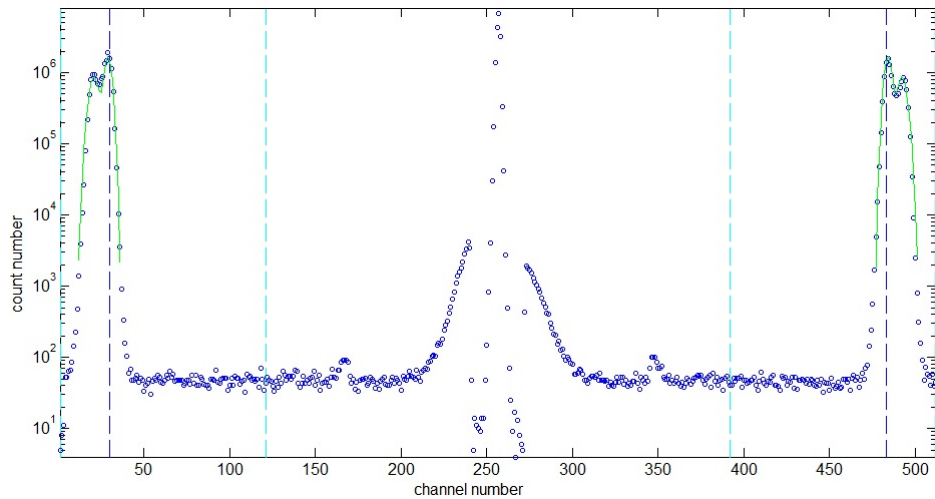


Figura 4.9: Calibrazione di uno spettro brillouin *grezzo*. Quest'operazione viene eseguita attraverso un fit manuale che identifica l'intervallo di canali in cui cadono i picchi strumentali.

### 4.3 Errori di misura

In questo paragrafo si fornisce un elenco delle possibili fonti di incertezza caratterizzanti una tipica misura Brillouin che si ripercuotono inevitabilmente sulla accuratezza nelle procedure di fitting dei dati sperimentali.

Tutte le volte che si effettua una misura si incorre sempre in errori non de-

scrivibili in termini deterministici bensì probabilistici. Per questo motivo si associa alla grandezza fisica analizzata una variabile aleatoria  $X$  caratterizzata da una media  $\langle X \rangle$  ed una varianza  $\sigma_X^2$ . Durante la caratterizzazione elastica di un film, le velocità dei modi acustici  $c_k$  e di conseguenza le costanti elastiche del mezzo  $C_{ij}$  sono dunque tutte grandezze probabilistiche associabili rispettivamente alle variabili  $X$  e  $Y$ . Dal momento che in questo caso

$$C_{ij} = f(c_k) \quad (4.18)$$

allora

$$Y = f(X) \quad (4.19)$$

la presenza di un'incertezza su  $X$  determina inevitabilmente un errore anche in  $Y$  la cui entità è legata al valore di  $\sigma_X^2$  e alla sensibilità all'errore propria della funzione  $f$ . E' possibile dimostrare come nel caso generale di

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_n) \quad (4.20)$$

valga la **legge di propagazione dell'errore** secondo la quale, per  $X_1, \dots, X_n$  variabili aleatorie statisticamente indipendenti:

$$\sigma_Y^2 = \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial f}{\partial X_i} \right)^2 \sigma_{X_i}^2 \quad (4.21)$$

Le diverse cause di errore che caratterizzano una classica misura Brillouin possono essere quindi riassunte in [24]:

- **Incerteza relativa all'angolo di incidenza  $\theta_i$**

Una prima fonte di errore può essere attribuita all'inesatta determinazione dell'angolo di incidenza del laser sul target  $\theta_i$ . Quest'incerteza è principalmente determinata dalla precisione finita della corretta individuazione dell'angolo zero, dal momento che questo tipo di operazione viene eseguita direttamente dall'operatore. Inoltre, il supporto del campione viene movimentato per via meccanica, il che introduce inevitabilmente un secondo contributo di errore relativo al motore di

mobilitazione; l'incertezza così introdotta è stimabile intorno a  $0.006^\circ$  il che la rende trascurabile rispetto a quella dell'individuazione dello zero che può arrivare anche a  $0.2^\circ$ .

Dalla configurazione di backscattering è noto che:

$$k_{||} = q(\sin\theta_i - \sin\theta_s) = 2q\sin\theta_i \quad (4.22)$$

Differenziando rispetto all'angolo di incidenza

$$\frac{\partial k_{||}}{\partial \theta_i} = \frac{k_{||}}{\tan\theta_i} \quad (4.23)$$

il che sottolinea come l'errore  $\sigma_{\theta_i}$  decresca al crescere di  $\theta_i$ .

E' importante ricordare come per eventi di backscattering con onde superficiali la lunghezza d'onda geometrica  $\lambda'$  sia definita come

$$\lambda' = \frac{\lambda_{inc}}{2\sin\theta_i} \quad (4.24)$$

rendendo apprezzabile anche un contributo di errore  $\sigma_{\lambda'}$  dato da:

$$\frac{\sigma_{\lambda'}}{\lambda'} = \frac{\sigma_{\theta_i}}{\tan\theta_i} \quad (4.25)$$

L'incertezza relativa alla lunghezza d'onda decresce quindi al crescere dell'angolo di incidenza. E' stato stimato come per la geometria di backscattering:

- $\sigma_{\lambda'}/\lambda' \sim 3 \times 10^{-3}$  per  $\theta_i = 20^\circ$
- $\sigma_{\lambda'}/\lambda' < 2 \times 10^{-3}$  per  $\theta_i \geq 30^\circ$
- $\sigma_{\lambda'}/\lambda' < 4 \times 10^{-4}$  per  $\theta_i = 70^\circ$

- **Incetenza sull'apertura finita della lente di raccolta**

Dalla teoria della configurazione di backscattering ideale è noto come i fotoni con

$$q_s = -q_i \quad (4.26)$$



dovrebbero essere gli unici ad essere prelevati dal campione ed analizzati. Tuttavia, nella pratica, l'apertura finita della lente di raccolta rende impossibile la realizzazione di tale configurazione; l'apertura finita della lente di raccolta è comunque necessaria per evitare che la luce raccolta sia troppo poca, andando ad abbassare inevitabilmente il numero di conteggi. Pertanto, tutti i fotoni che posseggono un vettore d'onda che cade nel cono definito dall'apertura delle lenti possono essere inviati all'interferometro, portando ad un inevitabile allargamento del picco relativo allo scattering di Bragg con i modi superficiali del film e, dal momento che tale variazione è asimmetrica, si ottiene anche uno shift in frequenza del picco stesso.

- **Incertezza sull'angolo di scattering  $\theta_s$**

Il problema principale di non poter selezionare solo i vettori d'onda che soddisfano la condizione [4.26] si ripercuote sulla difficoltà di allineamento tra il fascio incidente e l'asse di simmetria del cono di raccolta. Questa operazione nella pratica viene eseguita manualmente andando dunque ad introdurre un'ulteriore incertezza sull'angolo di scattering  $\theta_s$ . Se si disponesse di una configurazione in backscattering ideale allora

$$\theta_s = \theta_i \quad (4.27)$$

Tuttavia, dal momento che l'allineamento non è perfetto, si introduce inevitabilmente un'incertezza. Per stimare l'incidenza di tale errore sul risultato finale si differenzia l'equazione [4.22] rispetto all'angolo di diffusione ottenendo:

$$\frac{\partial k_{\parallel}}{\partial \theta_s} = \frac{k_{\parallel}}{2 \tan \theta_s} \quad (4.28)$$

Si nota quindi come l'incertezza decresca al crescere di  $\theta_s$ .

- **Non linearità dello scattering**

L'impossibilità di realizzare una configurazione di backscattering ideale si traduce anche, come si nota dalla [4.22], in una indeterminazione della componente del vettore d'onda  $k_{\parallel}$ . Questo porta ad un allargamento del picco nello spettro in uscita dal fototubo. Infatti, è possibile dimostrare

che andando a valutare il valor medio del vettore d'onda parallelo alla superficie interrogato durante la misura si trova

$$\langle k_{\parallel} \rangle = 2q \langle \sin\theta_s \rangle \quad (4.29)$$

Tale valore risulta essere diverso da quello valutato andando a considerare il valor medio dell'angolo di scattering nel cono di raccolta

$$\langle k_{\parallel} \rangle_a = 2q \sin \langle \theta_s \rangle \quad (4.30)$$

Infatti:

$$\sin \langle \theta_s \rangle \neq \langle \sin\theta_s \rangle \quad (4.31)$$

Durante una misura l'angolo stabilito è proprio quello definito dalla media di  $\theta_s$  nel cono di raccolta; è dunque possibile introdurre un angolo equivalente che permetta di ottenere il valore medio corretto del vettore d'onda parallelo espresso dalla relazione [4.29]. In questo modo quindi si ha

$$\sin\theta_{eq} = \langle \sin\theta_s \rangle \quad (4.32)$$

a cui corrisponde il vero valor medio del vettore d'onda parallelo

$$\langle k_{\parallel} \rangle = 2q \sin\theta_{eq} \quad (4.33)$$

Tutte queste cause d'errore introducono quindi delle incertezze sulla corretta determinazione delle velocità dei modi acustici superficiali. Questa indeterminazione si ripercuote poi, come già anticipato, sulla accuratezza della valutazione delle costanti elastiche del film, a cui quindi saranno inevitabilmente associate delle barre di errore.

### 4.3.1 Determinazione delle barre d'errore

Il metodo utilizzato nelle simulazioni per la caratterizzazione meccanica del film si basa sulla minimizzazione dello scarto quadratico medio tra le velocità delle onde acustiche superficiali ottenute sperimentalmente e quelle teoriche

valutate al variare di parametri come costanti elastiche e densità del film [25],[26]. Così facendo si trovano delle relazioni di dispersione delle SAWs che fittano al meglio i dati sperimentali in modo da poter risalire alle costanti elastiche vere del materiale.

Il punto di partenza della fase di elaborazione dei dati sperimentali si basa sull'assunzione dell'isotropia del film; in questo caso è noto dal Cap.[2] come le costanti indipendenti del tensore elastico siano  $C_{11}$  e  $C_{44}$ . Una volta fissato lo spessore, ottenuto dall'analisi SEM, e la densità del film, è possibile calcolare le velocità  $c^c$  dei modi RW e SW, per ogni  $j$ -esima branca e per ogni vettore d'onda  $k_s$ , in funzione delle sole costanti  $C_{11}$  e  $C_{44}$ . In seguito si cerca il minimo della relazione:

$$LS(C_{11}^f, C_{44}^f) = \sum_{j, k_s} \frac{[c^c(C_{11}^f, C_{44}^f | j, k_s) - c^m(j, k_s)]^2}{\sigma_v^2(j, k_s)} \quad (4.34)$$

dove gli apici  $m$  e  $c$  distinguono rispettivamente le velocità misurate da quelle calcolate, mentre  $\sigma_s^2(j, k_s)$  rappresenta la varianza relativa ad ogni singolo punto della relazione di dispersione. Quest'ultima non può essere considerata un parametro costante di ogni branca per via della non linearità della relazione [4.22] e della diversa precisione con cui i picchi dei diversi spettri sono misurati.

Con l'ausilio di un software di calcolo si risolve la [4.34] ottenendo una serie di mappe di livello (Fig.[4.10]) che consentono di individuare regioni nello spazio dei parametri a cui corrisponde un certo valore dell'errore quadratico medio. Nota questa quantità, è possibile prevedere entro quale intervallo possano variare i parametri caratterizzanti il film in modo da avvicinare il più possibile i dati teorici a quelli sperimentali.

A questo punto si capisce come l'obiettivo principale sia quello di poter individuare delle regioni nel piano delle variabili indipendenti il più possibile limitate in modo da ottenere dei valori sempre più precisi delle proprietà del mezzo. I valori più probabili assegnabili alle costanti elastiche  $C_{ij}^f$  sono dunque quelli che minimizzano l'equazione [4.34]. E' importante sottolineare come la regione di confidenza ad ogni determinato livello di confidenza sia

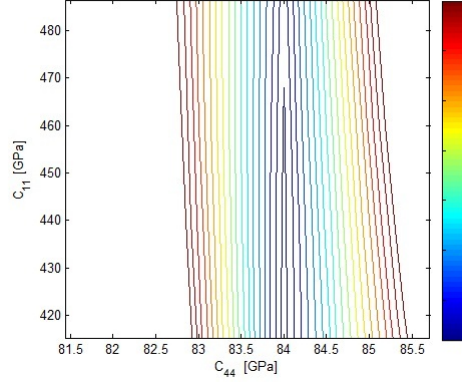


Figura 4.10: Esempio di una curva di livello

stimata come la curva di livello corrispondente a

$$\frac{LS(C_{11}^f, C_{44}^f)}{LS_{min}} \quad (4.35)$$

e relativa ad un livello di confidenza stabilito dalla *estimation theory*, in funzione dei parametri indipendenti da stimare e del numero totale di picchi misurati ad ogni angolo di incidenza.

Per la determinazione delle barre d'errore relative alle costanti elastiche bisogna tenere presente che è solo nota la dipendenza delle  $C_{ij}$  dalle velocità dei modi acustici ma non il legame funzionale tra le due e per questo motivo non è possibile valutarle applicando la legge [4.21] di propagazione degli errori [27]. Una volta imposto il livello di confidenza a cui si decide di rappresentare i risultati è possibile ottenere una stima delle barre d'errore delle costanti elastiche andando a selezionare gli estremi di variazione dei parametri nella regione di confidenza considerata (Fig.[4.11]).

Tuttavia, come si nota dalla figura [4.11], tale metodo può portare a delle sovrastime sulla regione di confidenza ricercata identificando una variabilità più ampia rispetto a quella reale. Un secondo problema incorre, come verrà ripreso nel capitolo 6, quando la minimizzazione dello scarto quadratico medio (Eq [4.32]) non porta a regioni chiuse nel piano, bensì ad una valle (Fig[4.13]) che genera barre d'errore eccessivamente ampie sulle costanti

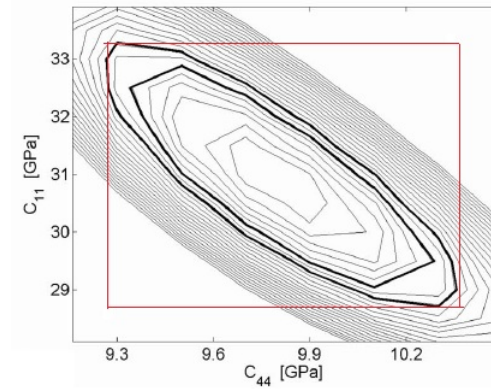


Figura 4.11: Selezione dell'intervallo dei valori accettabili di  $C_{11}$  e di  $C_{44}$  relativi ad un certo livello di confidenza. Immagine tratta da [26]

elastiche del film. In questo caso, in prima istanza è possibile ragionare sui limiti fisici, meccanici e termodinamici del materiale identificando dei valori di soglia sulla variabilità delle componenti del tensore  $C_{ijkl}$ . A questo scopo si selezionano delle regioni nel piano  $(C_{11}, C_{44})$  in cui risultino verificate le condizioni di stabilità termodinamica del corpo o oltre le quali il materiale non presenta un comportamento noto.

A questo scopo è possibile dimostrare come le regioni termodinamicamente permesse sono quelle in cui è verificata la condizione

$$C_{11} > \frac{4}{3}C_{44} \quad (4.36)$$

il che corrisponde all'avere un modulo di Poisson

$$-1 < \nu < \frac{1}{2} \quad (4.37)$$

Tuttavia questa condizione può restringersi a

$$0 < \nu < \frac{1}{2} \quad (4.38)$$

Infatti, scegliere un materiale con Poisson maggiore di zero significa avere un mezzo che si allunga nella direzione di applicazione dello sforzo di trazione e che si restringe nelle altre due direzioni, il che è perfettamente in linea

con l'esperienza quotidiana. In presenza di materiali nanostrutturati invece, scegliere  $\nu < 0$  non è illecito: si riscontrano alcuni casi in cui si rileva sperimentalmente un allungamento delle sezioni in tutte e tre le direzioni dello spazio in seguito all'applicazione di uno sforzo di trazione su una superficie. Una volta noti i valori medi delle costanti elastiche e le barre d'errore ad esse associate, si risale ai moduli elastici del campione analizzato sfruttando le relazioni:

$$E = \frac{C_{44}(3C_{12} + 2C_{44})}{C_{12} + C_{44}} \quad (4.39)$$

$$G = C_{44} \quad (4.40)$$

$$\nu = \frac{C_{12}}{C_{11} + C_{12}} \quad (4.41)$$

Le barre di incertezza relative ai valori medi dei diversi moduli possono infine essere calcolate a partire dalla legge di propagazione degli errori (Eq.[4.21]) come

$$\sigma_E^2 = \left(\frac{\partial E}{\partial C_{12}}\right)^2 \sigma_{C_{12}}^2 + \left(\frac{\partial E}{\partial C_{44}}\right)^2 \sigma_{C_{44}}^2 \quad (4.42)$$

$$\sigma_G^2 = \sigma_{C_{44}}^2 \quad (4.43)$$

$$\sigma_\nu^2 = \left(\frac{\partial \nu}{\partial C_{12}}\right)^2 \sigma_{C_{12}}^2 + \left(\frac{\partial \nu}{\partial C_{11}}\right)^2 \sigma_{C_{11}}^2 \quad (4.44)$$

o applicando direttamente una trasformazione della regione di confidenza selezionata dal piano delle costanti elastiche a quello dei moduli elastici sfruttando le equazioni [4.39],[4.40],[4.41] e ottenendo una rappresentazione grafica delle curve di livello anche nel piano dei moduli elastici. Tuttavia, l'utilizzo della legge di propagazione degli errori presuppone l'indipendenza statistica di  $\sigma_{C_{11}}$  e  $\sigma_{C_{44}}$ ; riferirsi a questo metodo, vorrebbe dunque dire andare a considerare, invece della regione di confidenza, il rettangolo circoscritto mostrato in figura [4.11], dimenticandosi del legame tra  $C_{11}$  e  $C_{44}$  e portando inevitabilmente ad una sovrastima degli errori relativi ai moduli elastici. Per evitare questo problema, il metodo seguito nell'analisi dei dati sperimentali di questo lavoro di tesi è incentrato sulla trasformazione dal piano delle costanti a quello dei moduli e quindi verrà approfonditamente ripreso nel Cap.[6].

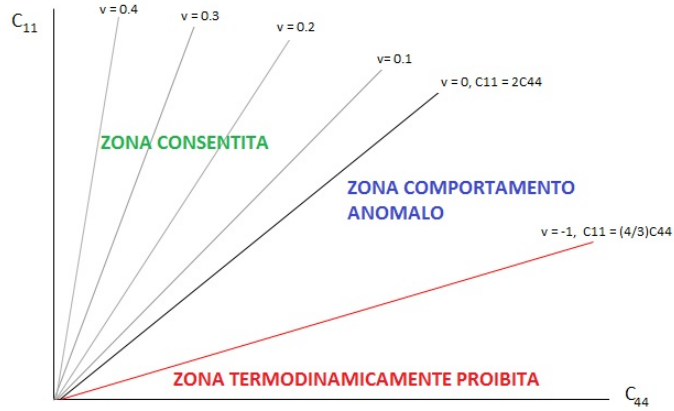


Figura 4.12: Rappresentazione della condizione di stabilità nello spazio delle costanti elastiche per un corpo isotropo. Ogni retta rappresenta il luogo dei punti in cui il modulo di Poisson  $\nu$  è costante

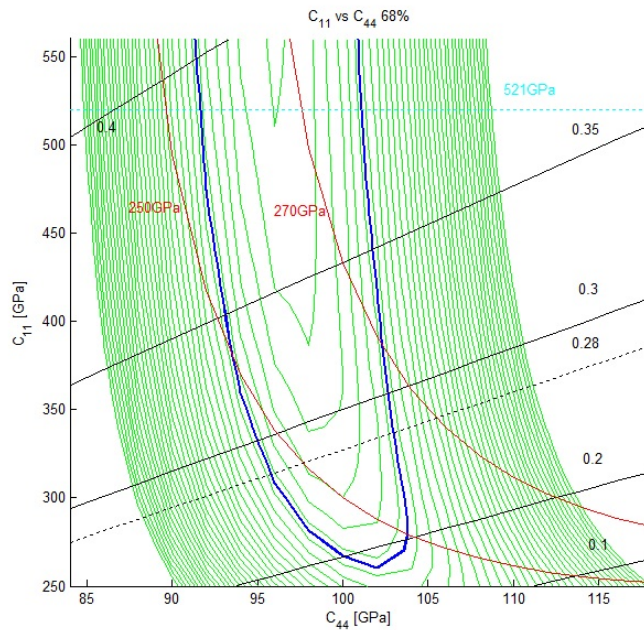


Figura 4.13: Caso di regione di confidenza non limitata riferita al campione WFW136: in nero sono rappresentate le rette a Modulo di Poisson costante, in rosso quelle a Modulo di Young costante e quella blu la regione di confidenza al 68%

# Capitolo 5

## Film di tungsteno

### 5.1 Aspetti generali

Il tungsteno (W) é un elemento chimico appartenente ai metalli di transizione e reperibile in natura all'interno di minerali come scheelite, wolframite e stolzite. Le sue principali caratteristiche chimico-fisiche sono riassunte in tabella [5.1]:

Proprietà Fisiche	Densità	19250	$\text{kgm}^{-3}$
	Modulo di Poisson	0.28	
	Modulo di taglio	161	GPa
	Modulo di Young	411	GPa
	Modulo di bulk	310	GPa
	Velocità del suono	5174	$\text{ms}^{-1}$
	Cristallizzazione	bcc	
Proprietà Termodinamiche	Punto di ebollizione	5828	K
	Punto di fusione	3695	K
	Calore specifico	132	$\text{J}[\text{kgK}]^{-1}$
	DBTT	373 – 673	K
Proprietà Chimiche	Numero Atomico	74	
	Peso Atomico	183.84	$\text{kgkmol}^{-1}$
Proprietà Elettriche	Resistività	$5 \times 10^{-8}$	$\Omega\text{m}$

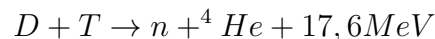
Tabella 5.1: Proprietà del tungsteno bulk [28]



Nella sua forma pura è largamente impiegato in applicazioni elettriche in elettrodi e filamenti per lampadine, per via della capacità di sostenere alte temperature e della buona duttilità (a temperature sufficientemente elevate), che diminuisce all'aumentare della concentrazione di impurezze. Per modificarne le proprietà meccaniche solitamente si formano leghe di tungsteno e altri elementi; le più usate sono W-Ta e W-Re, che mostrano una buona duttilità e malleabilità per via dell'abbassamento della DBTT a  $50 - 200^\circ\text{C}$ , oppure le nuove leghe  $W - Mo - Y - Ti$  ( $W - 131$ ) candidate come rivestimento delle piastre del divertore di ITER [29]. Infatti, negli ultimi anni, le ricerche nel campo della fusione termonucleare hanno individuato nel tungsteno un possibile candidato come rivestimento dei materiali di prima parete di un reattore a fusione.

## 5.2 La Fusione Nucleare

Il metodo duale alla fissione nucleare per la produzione di energia risiede nella fusione termonucleare dove due nuclei degli stessi atomi o di atomi diversi si fondono liberando una grande quantità di energia. Le reazioni per applicazioni energetiche coinvolgono gli isotopi dell'idrogeno come il deuterio (D) e il trizio (T); in particolare, la reazione più promettente è la seguente:



in cui tra i prodotti di reazione è presente un neutrone da 14.07 MeV che dà luogo a severe ripercussioni sia nel campo dei materiali utilizzati per la realizzazione del sistema fusionistico sia in ambito radio-protezionistico; il flusso neutronico veloce infatti danneggia profondamente la struttura del sistema e induce attivazione nei materiali.

Affinchè si possa verificare ogni reazione di fusione è necessario che l'energia dei nuclei dei due atomi sia sufficiente da poter vincere la forza di repulsione columbiana; per ottenere questo obiettivo esistono due differenti processi:

- **Accelerazione di ioni:** questa tecnica richiede l'utilizzo di un acceleratore ionico in grado di portare i nuclei ad energia sufficiente da

consentire il superamento della barriera columbiana. Tuttavia, tale processo non può essere utilizzato per la produzione di energia in quanto la reazione più probabile è quella della ionizzazione dei nuclei bersaglio, andando ad abbassare la resa energetica e producendo un bilancio di energia sfavorevole;

- **Plasma termonucleare:** in questo caso l'obiettivo è quello di portare il combustibile termonucleare allo stato di plasma a temperature dell'ordine dei keV.

Proprio sulla seconda strada si fondano le ricerche sulla produzione di energia da reazioni di fusione nucleare. I reattori moderni, volti a soddisfare tale richiesta, si basano sul confinamento del plasma grazie ad intensi campi magnetici che, grazie alle interazioni con le particelle cariche del plasma stesso, riescono a portare a tempi di confinamento dell'ordine dei secondi. In questi reattori, di cui la configurazione più utilizzata è quella a *Tokamak*, i materiali costituenti la parete di contenimento in cui il plasma è confinato sono soggetti a condizioni critiche di elevati carichi termici ed irraggiamento neutronico. Per questo motivo, è necessario che il materiale scelto come rivestimento di prima parete possieda alcune fondamentali caratteristiche come [30][31]:

- Bassa erosione alle condizioni di esposizione al plasma in modo da aumentare la vita del materiale e allungare i periodi di sostituzione
- Bassa ritenzione di trizio in tutti i componenti di prima parete
- Alta resistenza al bombardamento neutronico e quindi bassa componente di attivazione
- Basso swelling da elio (He)
- Alta temperatura di fusione
- Basso sputtering yield

Si evince quindi come in una camera a fusione, l'interazione plasma-parete è uno degli aspetti critici di progettazione del reattore; infatti, l'alta componente di irraggiamento neutronico può causarne un danneggiamento superficiale

e di volume provocandone infragilimento ed erosione. Per questo motivo, avere un materiale resistente con bassa componente di sputtering è una condizione fondamentale per il mantenimento delle condizioni di ignizione e di autosostentamento delle reazioni di fusione; i cluster di atomi asportati dalla parete durante l'irraggiamento possono rientrare nel plasma causandone una diluizione ed aumentando le perdite radiative.

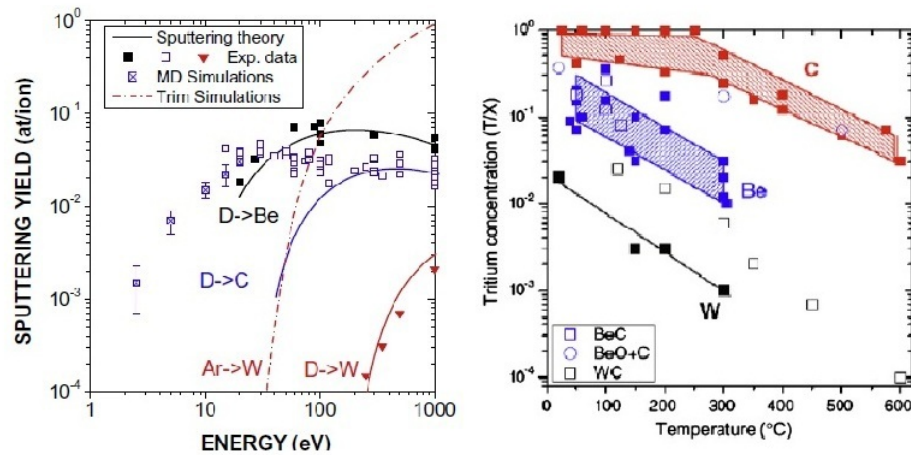


Figura 5.1: (a) Sputtering yield a confronto tra materiali a basso e alto Z. Si nota come il tungsteno abbia un basso indice di sputtering a confronto con il carbonio e il berillio [31] (b) Ritenzione di trizio in carbonio, berillio e tungsteno. Si nota come il tungsteno sia il materiale con meno ritenzione di trizio.

Bisogna però ricordare che la radiazione di Bremmstrahlung dovuta agli atomi asportati, dipendendo da  $Z^2$ , destabilizza maggiormente il plasma tanto più sono pesanti gli ioni sputterati. Durante gli ultimi anni di studi in campo fusionistico, nella maggior parte dei reattori di ricerca con bassi campi magnetici e densità del plasma moderate si proponevano materiali a basso numero atomico a base di carbonio (grafite) come componenti della parete della camera di contenimento, proprio per via della minor incidenza nelle condizioni di sostenibilità del plasma delle perdite per frenamento. Tuttavia i problemi relativi alla diminuzione della conducibilità termica, quando sottoposti ad alti campi neutronici, ad un alta componente di sputtering e di ritenzione di trizio che caratterizzano gli elementi a basso Z, hanno indirizzato gli studi dei nuovi progetti *ITER* e *DEMO* a proporre come rivestimento

della prima parete e della piastra del divertore il tungsteno o altri materiali pesanti, come il molibdeno (Mo). Mentre l'impiego del Mo come elemento ad alto numero atomico nella camera di contenimento è già stato largamente studiato in reattori Tokamak come Alcator C-mod (USA) e FTU (Frascati, ITA), l'uso del tungsteno in reattori a larga scala come ASDEX-Upgrade o in JET, con il progetto *ITER-like wall*, sta incominciando ad oggi a fornire risultati importanti.

Inoltre, la possibilità che l'interazione con il plasma induca in questi materiali dei profondi cambiamenti strutturali per via del danneggiamento da parte dei campi neutronici e delle elevate temperature, rende particolarmente interessante andare a studiare le proprietà meccaniche di film di tungsteno con struttura e morfologia che simulano le condizioni di danneggiamento dei materiali di prima parete.

In questo capitolo ci si occupa quindi di descrivere la modalità di realizzazione dei campioni di W per poi, successivamente, andare a fornirne una completa caratterizzazione mediante spettroscopia Brillouin.

## 5.3 Pulsed Laser Deposition

### 5.3.1 Introduzione

La realizzazione dei campioni tramite deposizione laser pulsata (**PLD**) permette la sintesi di film con specifiche caratteristiche: variando i parametri di deposizione in modo opportuno, è possibile far crescere film con una nanostruttura e una morfologia che possano ricreare le condizioni di danneggiamento a cui sono soggetti i materiali di rivestimento della prima parete della camera di contenimento di un reattore a fusione nucleare.

Di seguito è descritto il principio di funzionamento della PLD, volgendo particolare attenzione alla relazione tra la variazione di alcuni dei suoi parametri e la morfologia dei campioni ottenuta, di cui infine si mostrano le proprietà principali.

### 5.3.2 Principi di funzionamento

La PLD è una tecnica **PVD** (*Physical Vapor Deposition*) che consente la crescita di film sottili e nanostrutturati grazie all'interazione di un impulso laser ad alta energia e di breve durata su un bersaglio del materiale che si vuole depositare [32],[33],[34]. Questo irraggiamento provoca l'ablazione del target, ossia la rimozione per vaporizzazione di parte del materiale costituente, che si espande in una piuma di plasma fortemente orientata nella direzione normale al bersaglio. Gli atomi della specie ablata si depositano poi sul substrato generando il film. Sia il bersaglio che il substrato sono posti all'interno di una camera a vuoto in cui si possono raggiungere condizioni di vuoto fino a  $10^{-4}$ Pa. Il bersaglio è montato al suo interno su un sistema di movimentazione che, grazie all'accoppiamento di un moto angolare ed un'oscillazione verticale, garantisce un'ablazione uniforme. La deposizione può inoltre avvenire o in vuoto o in presenza di un gas di riempimento nella camera. Quest'ultimo può essere inerte o reattivo; nel primo caso si ottengono film con stechiometria uguale a quella del materiale di partenza. Se invece il gas di riempimento è reattivo allora durante la fase di termalizzazione delle specie ablate, dovuta ad eventi collisionali tra gli atomi presenti nella piuma e quelli del gas, si promuovono delle reazioni chimiche che generano composti di stechiometria non nota a priori.

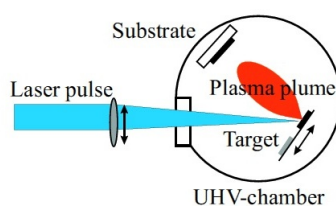


Figura 5.2: Schema di un sistema di deposizione a laser pulsato

Tutti i campioni studiati in questo lavoro di tesi sono stati depositi in atmosfera di He. La scelta di questo gas di riempimento è dettata dal fatto che l'elio è il gas nobile con la minor massa atomica e quindi con il minor effetto termalizzante sulle specie di tungsteno ablate.

E' noto inoltre come le particelle appartenenti alla periferia della piuma di

espansione interagiscano in maniera diversa con il gas di background rispetto a quelle centrali, il che risulta in una differenza di energia cinetica delle specie ablate e quindi in una possibile non uniformità delle proprietà del film, come spessore e densità. In fase di deposizione, ad esempio, lo spessore  $d$  del film segue un andamento  $d^{-n}$ , dove  $n$  è un parametro che descrive le caratteristiche di espansione della piuma e vale 1 per una piuma molto direzionate e 3 per un'espansione sferica.

In generale, la dinamica della piuma nel vuoto è caratterizzata da un regime di propagazione non collisionale e libero con distribuzione spaziale fortemente piccata in avanti e con emissione della luce visibile molto debole. Quando un gas di background è presente nella camera di deposizione l'emissione di luce aumenta per via di eventi collisionali tra le particelle che vanno a produrre diseccitazione delle specie ablate sia nel corpo della piuma che sul fronte di espansione; la pressione della piuma decresce progressivamente e il fronte d'onda rallenta fino a fermarsi ad una distanza finita che dipende dal tipo e dalla pressione del gas di background. Questa lunghezza è definita come *lunghezza della piuma* e determina la posizione relativa tra substrato e fronte d'onda della piuma, che quindi risulta essere confinata spazialmente e con un contorno ben visibile.

I parametri di processo modificabili e controllabili durante una deposizione possono essere relativi alla fase di ablazione o alle condizioni di deposizione stessa. Nel primo caso è possibile scegliere un'opportuna fluenza energetica, ovvero l'energia depositata per unità di area del bersaglio, la lunghezza d'onda, frequenza e durata degli impulsi della radiazione laser e la dimensione dello spot di ablazione. Nel secondo caso, invece è possibile selezionare la distanza target-substrato  $d_{TS}$ , la temperatura del substrato, il gas di riempimento e la sua pressione. La morfologia del campione può pertanto essere variata andando a modificare il parametro adimensionale:

$$L = \frac{d_{ts}}{l_p} \tag{5.1}$$

dove  $l_p$  indica la lunghezza visibile della piuma. Variando  $L$  è dunque possibile ottenere [34]:

- $L < 1$  (*substrate in plume*): una grande frazione del materiale ablato non risente della presenza del gas di riempimento. Pur avendo una differenza netta tra la struttura del film periferica e quella in corrispondenza dell'asse di ablazione<sup>1</sup> il film è compatto.
- $L \sim 1$  : in questo caso si verifica la cosiddetta *condizione di tangenza* per cui la piuma si chiude proprio in corrispondenza del substrato. Anche se la maggior parte delle specie ablate ha subito interazioni di scattering con le molecole del gas, gli atomi che si depositano sul substrato sono abbastanza energetici da formare strutture compatte e abbastanza uniformi generando morfologie nanostrutturate.
- $L > 1$  (*substrate out of plume*): quando la distanza target-substrato è maggiore della lunghezza della piuma tutte le specie ablate interagiscono con il gas di riempimento subendo un rapido processo di termalizzazione aggregandosi prima di raggiungere il substrato. Si formano film con strutture aperte (*foam-like*) e fortemente nanostrutturate disposte in ordine sparso e discontinuo

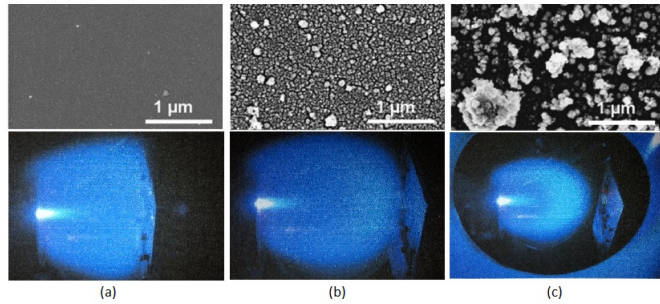


Figura 5.3: (a) Condizione di substrato nella piuma: si ottengono film compatti ed apparentemente lisci (b) Condizione di tangenza: il film risulta policristallino e il grado di porosità aumenta (c) Condizione di substrato fuori dalla piuma: si ottiene una struttura aperta e nanostrutturata

Come mostrato in [35], per tutti i campioni studiati in questo lavoro di tesi si sono fissate la fluensa energetica del laser e la  $d_{TS}$  in modo da ottenere il

<sup>1</sup>si nota una morfologia simile a quella di campioni depositi in vuoto sull'asse di deposizione, mentre una maggiore tendenza a generare nanostrutture in periferia

regime di deposizione *in-plume*; variando poi la pressione dell'He si depositano film con strutture diverse (Fig.[5.5]). Sotto i 20Pa si osservano strutture colonnari e compatte, mentre nel range 30-75Pa si apprezza la caratteristica morfologia *amorphous-like*, ossia una struttura con proprietà tipiche della fase amorfa ma con un ordine cristallino ancora visibile, come è desumibile dagli spettri XRD (Fig.[5.4]). Aumentando la pressione oltre i 75Pa si ottengono film sempre più porosi fino ad arrivare a strutture aperte a circa 200Pa.

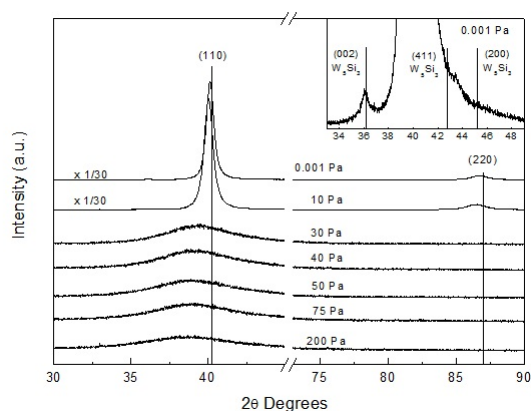


Figura 5.4: Spettri XRD di film di tungsteno depositati a pressioni diverse. Si nota come all'aumentare della pressione si ha una diminuzione dell'intensità e un corrispettivo allargamento dei picchi che individuano le direzioni cristallografiche preferenziali del W, il che sottolinea la diminuzione dell'ordine cristallino [35].

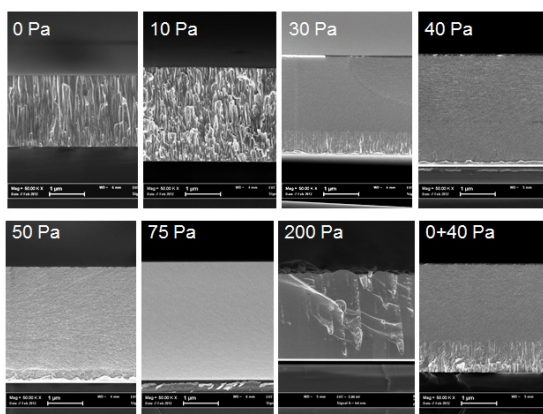


Figura 5.5: Immagini SEM di film di W depositati a diverse pressioni [35].



## 5.4 Trattamento termico: annealing dei campioni

Il materiale di prima parete, oltre ad essere soggetto ad un danneggiamento per via degli intensi campi neutronici e di ioni presenti nella camera a fusione, è anche sottoposto ad alti carichi termici che possono portare ad una modifica strutturale del materiale.

Per poter quindi studiare il comportamento in temperatura, diversi campioni analizzati in questo lavoro di tesi sono stati sottoposti a trattamenti termici di annealing. Questo trattamento, se avviene un cambiamento di fase, come può essere la cristallizzazione della fase amorfa, va a modificare diversi parametri strutturali come la distanza interplanare  $d$ , la costante di reticolo  $a$  e la dimensione dei grani, oltre alla concentrazione dei difetti nativi del materiale e lo stato di deformazione interno [36],[37],[38]. E' noto poi come la condizione di deposizione dei film di tungsteno, la loro morfologia ed il tipo di trattamento termico utilizzato influenzino molto la temperatura di ricristallizzazione, che gioca un ruolo fondamentale per la comprensione del comportamento meccanico, elettrico ed ottico dei campioni [39],[40].

In letteratura [41] è possibile ottenere informazioni sull'effetto dell'annealing sulla temperatura di ricristallizzazione di film di tungsteno depositi con tecniche alternative alla PLD, come magnetron sputtering e CVD. In [42] si afferma come le temperature di annealing di interesse per lo studio del comportamento dei film di tungsteno in temperatura siano:

- 450°C: per poter studiare la stabilità del tungsteno amorfo;
- 650°C - 700°C: per poter valutare la dinamica di ricristallizzazione e una possibile formazione della fase  $\alpha$  del tungsteno.

In questo lavoro di tesi si estende poi l'analisi a campioni riscaldati a temperature di 800 - 1000°C; ci si aspetta quindi che i film sottoposti a questo tipo di trattamenti termici mostrino proprietà meccaniche molto diverse rispetto a quelle dei campioni sottoposti a processi termici di annealing a temperature inferiori per via di un possibile aumento della cristallinità.

## 5.5 Campioni WFW

Le proprietà dei campioni studiati sono riportate in tabella [5.2]:

<b>Campione</b>	Gas	Pressione [Pa]	$T_{Annealing}$ [°C]	Spessore [nm]
WFW96	He	40	0	684
WFW86	He	40	450	2315
WFW81	He	40	650	2474
WFW86	He	40	710	2747
WFW136	He	40	800	331
WFW89	He	75	650	2360
WFW121	He	75	800	1080
AS12			1000	1mm

Tabella 5.2: Proprietà caratteristiche dei campioni analizzati

Tutti questi film sono stati realizzati presso il Laboratorio di Materiali Micro e Nanostrutturati del Dipartimento di Energia del Politecnico di Milano; sono inoltre tutti film monoelemento il che permette di evitare problemi sia di adesione tra i vari layer di deposizione sia di comportamento meccanico per la possibile variazione di composizione, reazioni chimiche, e capacità di conduzione di calore.

I campioni sono stati scelti nel range di pressione 40 - 75Pa proprio per via della caratteristica morfologia *amorphous-like* che simula il danneggiamento del materiale per l'esposizione agli alti campi neutronici all'interno della camera di contenimento di un reattore a fusione nucleare. Successivamente sono stati sottoposti a processi di annealing a temperature crescenti che, modificandone la morfologia e la struttura, permettono di studiare un possibile effetto della ricristallizzazione sulle proprietà meccaniche del film.

Vengono ora passati in rassegna i diversi film elencati in tabella [5.2], focalizzando l'attenzione sugli spettri Brillouin ottenuti in fase di misura e sulle immagini cross section relative all'analisi SEM.

### 5.5.1 Film Sottili

Come già anticipato nei capitoli precedenti, in questo lavoro di tesi si parla di film sottili quando lo spessore degli stessi è minore di circa un micron. In questa branca rientrano dunque i campioni **WFW96** e **WFW136**.

Nel seguito vengono presentati gli spettri Brillouin riferiti a ciascuno dei film sia nella forma *grezza*, che presenta direttamente i numeri di conteggio per ciascuno dei 512 canali, sia in una forma filtrata, il cui obiettivo è la riduzione del rumore. La curva filtrata, continua, è ottenuta mediante una media mobile ed una successiva media geometrica, che sfrutta le proprietà di simmetria dello spettro, tra le due parti Stokes ed anti-Stokes del segnale. Tutti gli spettri di tutti i film sono stati acquisiti illuminando il campione con una potenza del laser di 200mW, in configurazione di backscattering e orientando il campione in modo tale che il piano sagittale risulti essere un piano [100] del substrato di silicio; il pinhole di ingresso all'interferometro è fissato a 200 $\mu$ m e la distanza degli specchi a 8mm in modo da poter scansionare gli spettri con un FSR di  $\pm 18$  GHz.

#### **WFW96** ( $P_{deposizione} = 40$ Pa, $T_{annealing} = 0^\circ\text{C}$ )

Sono state eseguite misure a diversi angoli di incidenza del laser sul campione in modo da ottenere una relazione di dispersione dei modi acustici osservabili e quindi valutare gli andamenti delle onde di Rayleigh e Sezawa. Le misure ai diversi angoli sono state effettuate per periodi di tempo abbastanza lunghi (4 - 6 ore) in modo da ottenere un numero di scansioni dello spettro elevato (circa 30000) e quindi un buon rapporto segnale-rumore. L'insieme degli spettri Brillouin misurati per questo campione è rappresentato in Fig.[5.6].

Oltre alla presenza del picco dovuto all'onda di Rayleigh, ad angoli di incidenza di 60° e 50° è possibile osservare anche numerosi picchi spettrali relativi ai modi Sezawa; il rapporto segnale-rumore però peggiora al diminuire dell'angolo di incidenza rendendo visibile il solo modo di Rayleigh a 30° e 40°.

Dalle analisi al SEM nell'intorno del punto di misura (Fig.[5.7]) è stato possibile risalire allo spessore del film, che si ricorda essere non omogeneo in fase di deposizione. Un elevato gradiente di spessore porta ad un gradiente

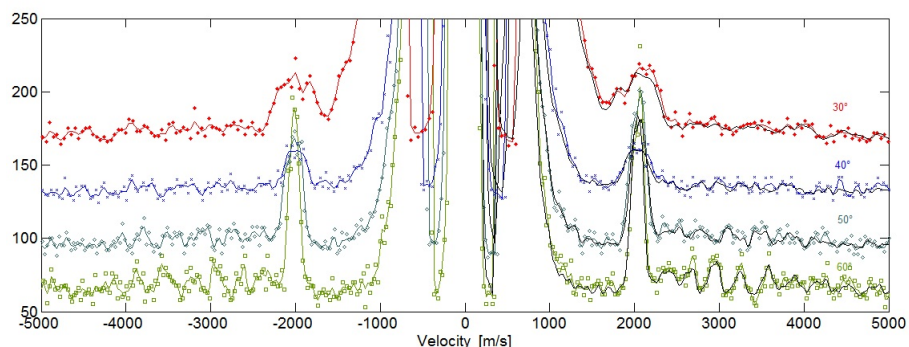


Figura 5.6: Spettri Brillouin ottenuti dal campione WFW96

anche delle velocità dei modi acustici che propagano nel mezzo; una corretta caratterizzazione del materiale deve quindi tenere conto di questa variazione dello spessore in modo da evitare di attribuire il gradiente di velocità ad un gradiente delle proprietà elastiche del film. Per questo motivo durante le operazioni di misura, pur variando l'angolo di incidenza, si è cercato di far incidere il laser nell'intorno di pochi millimetri dello stesso punto. Dal momento che questa operazione viene svolta manualmente, la disomogeneità dello spessore comunque introduce un contributo di incertezza non trascurabile nella successiva determinazione della relazione di dispersione del film.

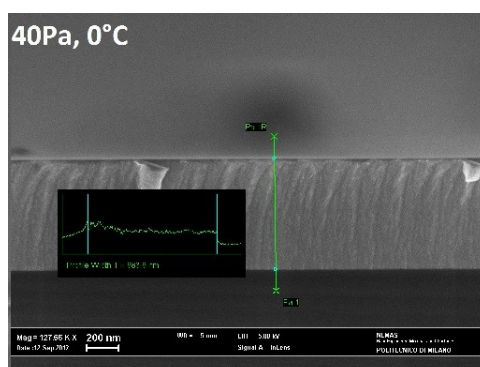


Figura 5.7: Immagine SEM del campione WFW96 con una misura dello spessore

Come si nota dalla Fig.[5.7] la struttura del campione è compatta, il film risulta essere amorfo, anche se si nota la presenza di strutture colonnari, e lo spessore nell'intorno del punto di misura è di circa 638 nm. Questo motiva

la presenza di tutte le onde acustiche superficiali misurate: lo spessore è tale da non rendere il campo di spostamenti associato alle onde completamente confinato nel film e la mancanza di forti disomogenità strutturali permette la propagazione di tali modi.

In seguito alle operazioni di fit degli spettri di Fig.[5.6] è stato possibile ottenere la relazione di dispersione dei modi acustici superficiali al variare dell'angolo di incidenza, come rappresentato in Fig.[5.8].

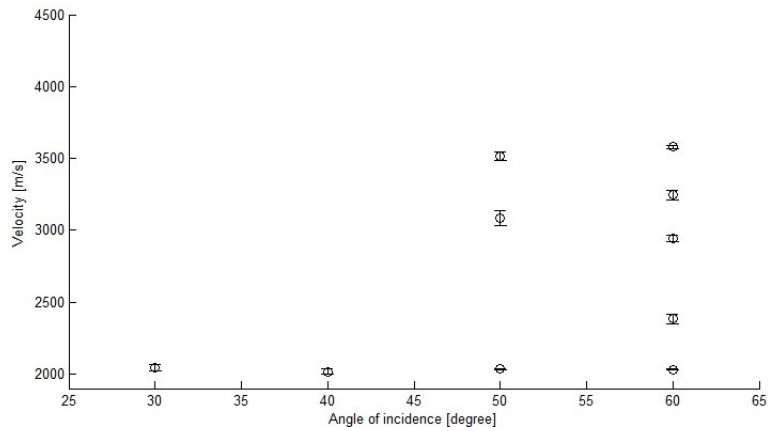


Figura 5.8: Relazione di dispersione misurata per il campione WFW96

Si nota come la velocità  $c_R$  dell'onda di Rayleigh si assesta su valori di circa  $2000 \text{ ms}^{-1}$ . Questo valore si discosta molto da quello riportato in letteratura per il tungsteno bulk e pari a  $2646 \text{ ms}^{-1}$ , il che indica un intrinseco rallentamento del film dovuto principalmente alle condizioni di deposizione. A pressioni di deposizione di 40Pa infatti si generano campioni amorfi ricchi di difetti e di vuoti che possono rallentare i modi acustici che propagano nel mezzo.

**WFW136 ( $P_{deposizione} = 40 \text{ Pa}$ ,  $T_{annealing} = 800^\circ\text{C}$ )**

Anche in questo caso sono state eseguite misure con un numero molto elevato di scansioni e a diversi angoli di incidenza permettendo di ottenere gli spettri di Fig.[5.9].

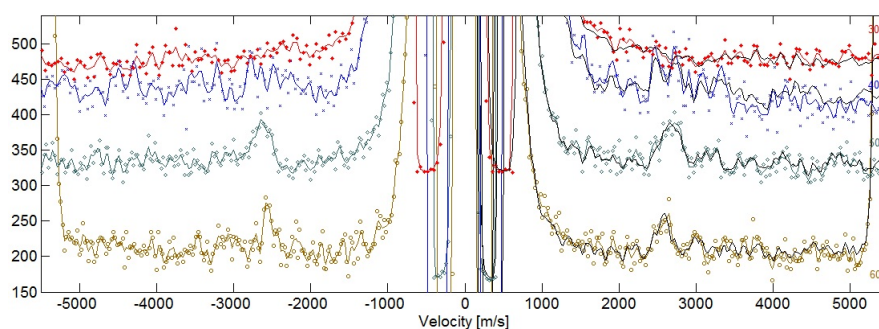


Figura 5.9: Spettri Brillouin ottenuti dal campione WFW136

Lo spessore è stato misurato in diversi punti nell'intorno del punto di misura di cui poi si è ottenuto il valor medio di circa 331 nm. Come si nota dalla Fig.[5.9] il numero dei modi guidati osservabili è inferiore al caso del campione precedente, il che è presumibilmente dovuto al basso rapporto segnale rumore.

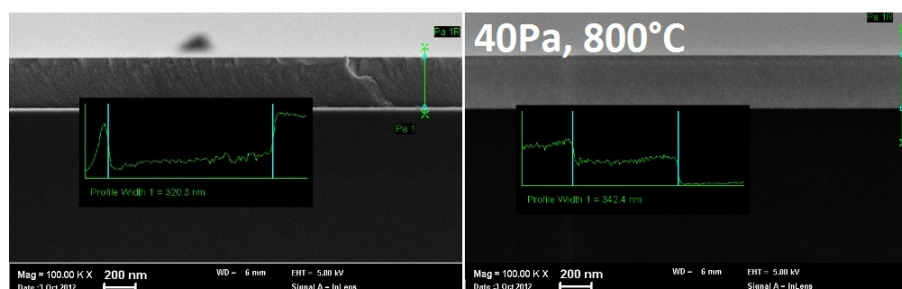


Figura 5.10: Immagini SEM riferite al campione WFW136

Dall'analisi degli spettri si ottiene la relazione di dispersione di Fig.[5.11] in cui si nota come la velocità del modo RaW si avvicini molto a quella del tungsteno bulk proposta in letteratura. E' dunque lecito pensare che il processo di annealing ad 800°C a cui è stato sottoposto il campione possa aver modificato la struttura del campione stesso rispetto a quella del caso precedente non riscaldato compattandolo ed aumentando l'ordine cristallino. Come verrà discusso nel capitolo successivo, per temperature di annealing maggiori di 650°C si incomincia a verificare il fenomeno della ricristallizzazione, che modifica consistentemente le proprietà strutturali, elastiche e meccaniche del

mezzo. Bisogna però considerare anche il fatto che il campione WFW136 è intrinsecamente più veloce del WFW96 per via del minore spessore. Infatti i film di tungsteno su substrato di silicio sono un caso di film lento su substrato veloce: al diminuire dello spessore del film, il campo di spostamento dell'onda di Rayleigh penetra più profondamente nel substrato di silicio, che è acusticamente più veloce, determinando inevitabilmente un aumento della velocità dei modi. La variazione della velocità dell'onda di Rayleigh è quindi dovuta ad una convoluzione dei due effetti: da una parte l'aumento o la diminuzione dello spessore e dall'altro il cambiamento strutturale dovuto ai processi termici che favoriscono la diffusione dei difetti, un successivo riordinamento atomico e la crescita dei grani. Considerare solo uno dei due effetti è pertanto molto approssimativo; per questo motivo nel capitolo successivo non si farà riferimento alla sola velocità dell'onda di Rayleigh come un parametro caratterizzante quantitativamente le proprietà del film al variare della temperatura di annealing; tuttavia tutti questi commenti possono portare a confronti utili qualitativamente per comprendere l'effetto della variazione della morfologia sulle proprietà elastiche del mezzo.

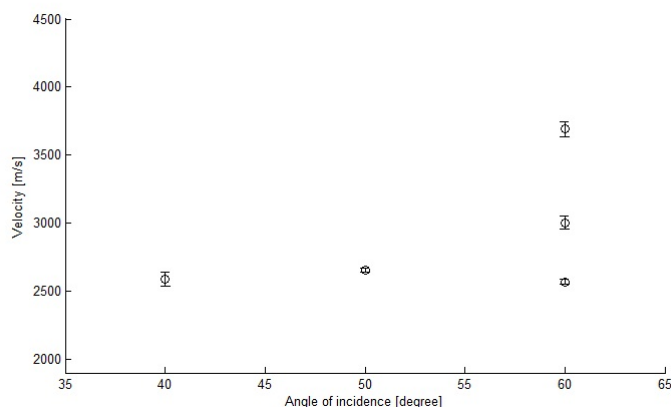


Figura 5.11: Relazione di dispersione misurata per il campione WFW136

### 5.5.2 Film Spessi

In questa sezione sono compresi tutti i campioni rimanenti ovvero **WFW86**, **WFW81**, **WFW89**, **WFW121**. L'**AS12**, pur essendo tungsteno bulk, può comunque essere considerato appartenente a questa categoria dal momento che possiede uno spessore di circa 1mm e quindi ad esso possono essere estese le stesse considerazioni fatte per gli altri film.

Dal momento che lo spessore di tutti questi campioni supera abbondantemente il micrometro è possibile considerare il campo di spostamenti delle onde acustiche come completamente confinato nel film superficiale, che si comporta quindi come mezzo semi-infinito. Negli spettri Brillouin non ci si dovrà aspettare quindi la presenza dei modi guidati di Sezawa, ma il solo picco Rayleigh. Per questo motivo, non disponendo di sufficiente segnale, sarà possibile solo una caratterizzazione meccanica qualitativa di tali campioni, nel senso che pur rimanendo le operazioni di fit di tipo quantitativo, è possibile che avendo a disposizione pochi punti sperimentali e dovendo determinare 3 parametri liberi, più valori diversi delle costanti elastiche e della densità portino a fit del modo di Rayleigh confrontabili.

**WFW86** ( $P_{deposizione} = 40 \text{ Pa}$ ,  $T_{annealing} = 450^\circ\text{C}$ )

Dalla Fig.[5.12] si nota come l'unico picco presente è quello relativo all'onda di Rayleigh superficiale. La velocità  $c_R$  è costante e pari a circa  $2100 \text{ ms}^{-1}$ . La non dispersività del modo RaW al variare dell'angolo di incidenza del laser sul campione è un tratto caratterizzante dei film spessi, come già discusso nel Cap.[2], ed è confermata dall'andamento della relazione di dispersione di Fig.[5.14].

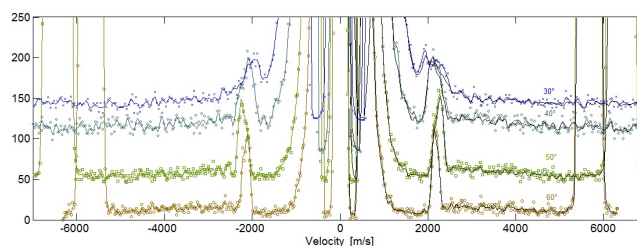


Figura 5.12: Spettri Brillouin relativi al campione WFW86



Dall'immagine al SEM [5.13] si apprezza una struttura amorfa, ma con uno short-range order cristallino ancora visibile, carattere proprio dei film *amorphous-like*, e uno spessore di circa 2315 nm.

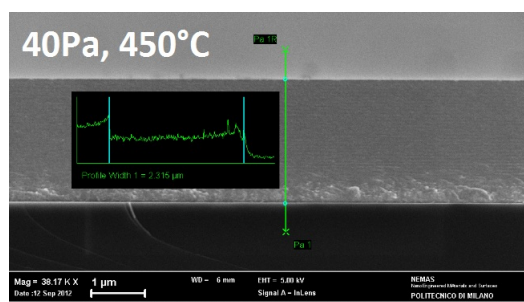


Figura 5.13: Immagine SEM relativa al campione WFW86

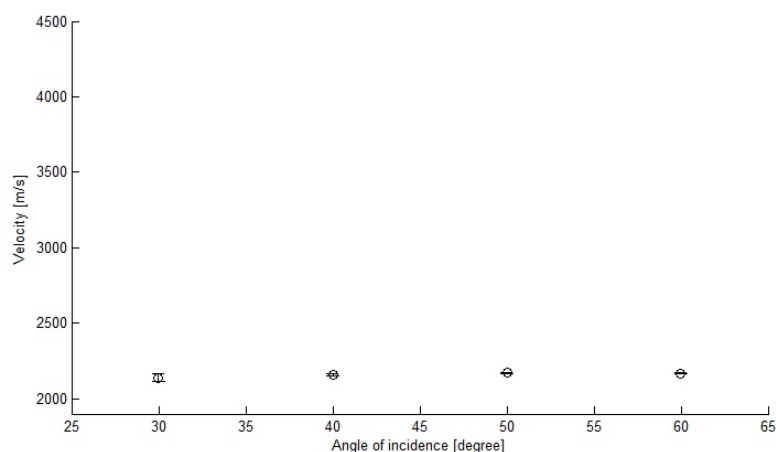


Figura 5.14: Relazione di dispersione misurata relativa al campione WFW86

**WFW81** ( $P_{deposizione} = 40 \text{ Pa}$ ,  $T_{annealing} = 650^\circ\text{C}$ )

In questo caso si nota dall'analisi delle cross section al SEM che lo spessore è fortemente non omogeneo; è possibile quindi che il carattere di apparente dispersività che l'onda RaW assume a bassi angoli di incidenza del laser sulla superficie del film sia legato ad un forte gradiente dello spessore stesso nell'intorno del punto di misura.

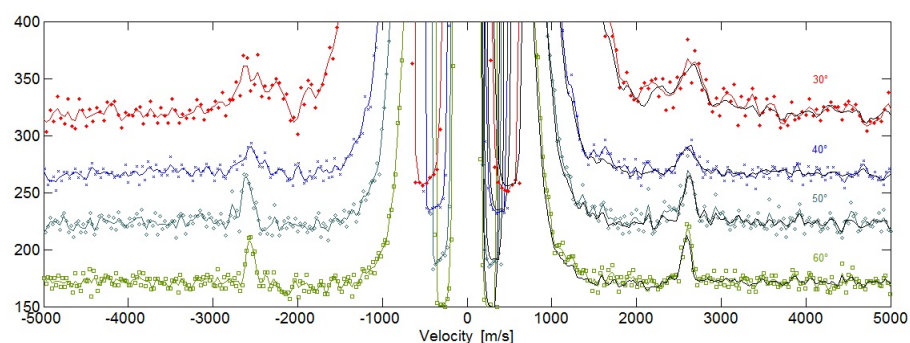


Figura 5.15: Spettri Brillouin relativi al campione WFW81

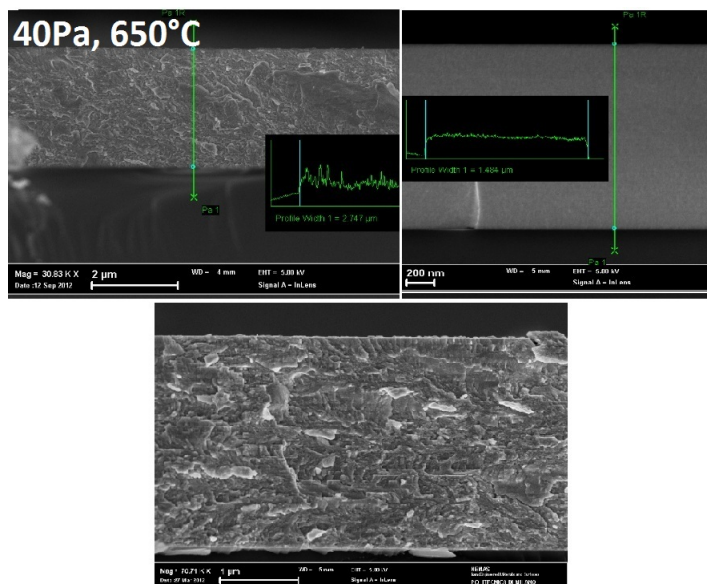


Figura 5.16: Immagine SEM relativa al campione WFW81

In Fig.[5.16] si nota anche la nascita di nanolayers con spessore dell'ordine di qualche decina di nanometri. Il laser incidente ha una lunghezza d'onda molto superiore alle dimensioni del singolo layer quindi il film viene sempre visto come omogeneo; tuttavia cambiano le condizioni di isotropia del film che può essere considerato anisotropo lungo la direzione trasversale e isotropo nel piano. La condizione di lieve dispersività ai bassi angoli di incidenza del laser sul campione può pertanto essere ricondotta anche a questa parziale variazione di simmetria del film.

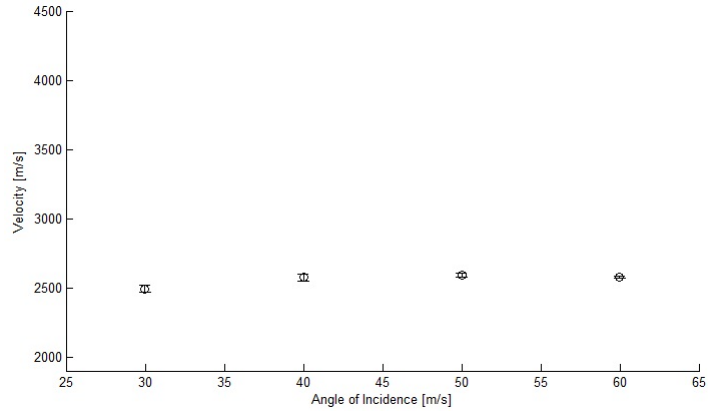


Figura 5.17: Relazione di dispersione misurata relativa al campione WFW81

Lo spessore del film, determinato con una media dei valori ottenuti nell'intorno del punto di misura, è circa 2474 nm e quindi l'unico mod visibile è il solo RaW, con una velocità di circa  $2570 \text{ ms}^{-1}$ .

**WFW86** ( $P_{\text{deposizione}} = 40 \text{ Pa}$ ,  $T_{\text{annealing}} = 710^\circ\text{C}$ )

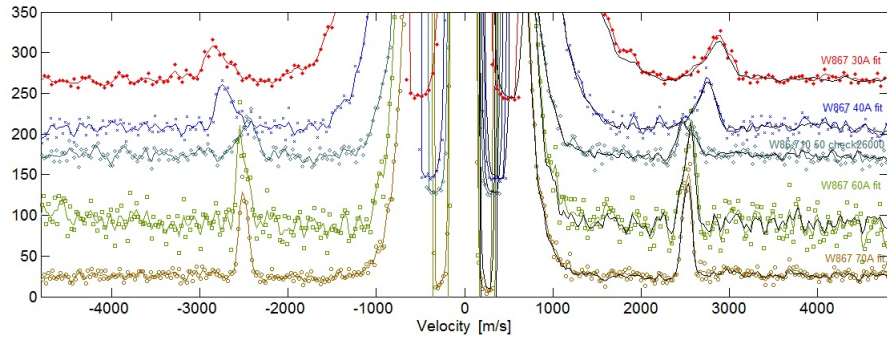


Figura 5.18: Spettri Brillouin relativi al campione WFW86

Anche questo campione, come il precedente, mostra un elevato gradiente di spessore nell'intorno del punto di misura; questo potrebbe spiegare la forte dispersività dell'onda di Rayleigh ai bassi angoli che si nota anche direttamente dagli spettri Brillouin in figura [5.18]. Tuttavia, come è possibile notare dalle immagini SEM, la formazione di nanolayers è più evidente che nel caso del WFW81. Si può pertanto supporre che la variazione di simmetria del film pesi maggiormente rispetto al caso precedente.

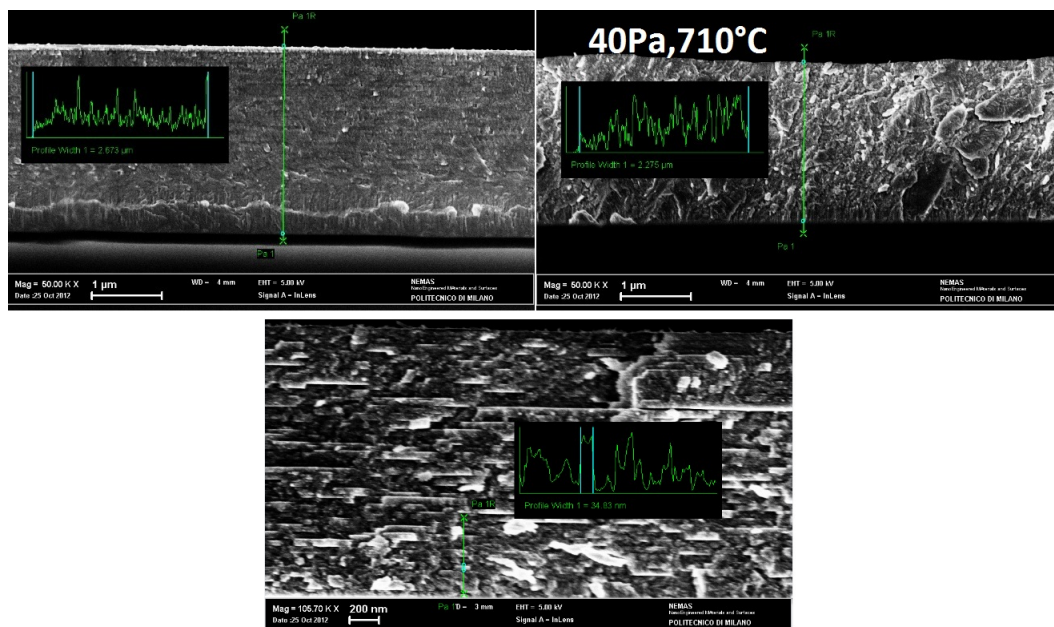


Figura 5.19: Immagine SEM relativa al campione WFW86

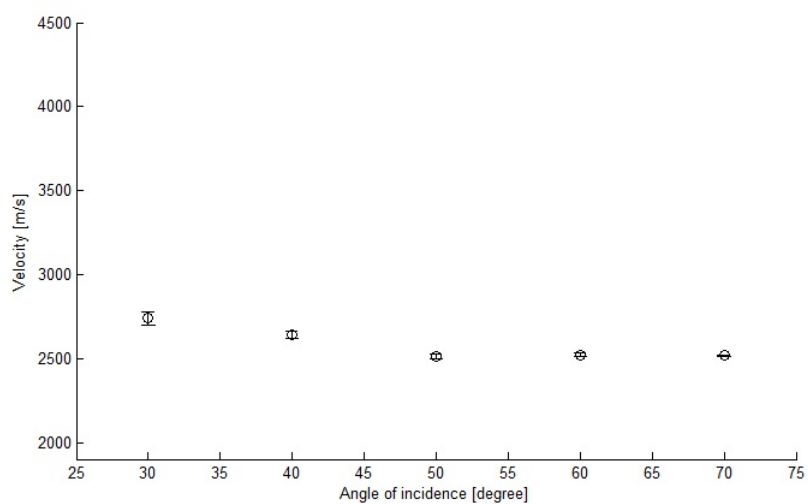


Figura 5.20: Relazione di dispersione misurata relativa al campione WFW86

Lo spessore nell'intorno del punto di misura è di circa 2747 nm e la velocità dell'onda RaW ad alti angoli si assesta su valori di circa  $2540 \text{ ms}^{-1}$  mentre sale ad oltre  $2650 \text{ ms}^{-1}$  a  $30^\circ$ .

**WFW89** ( $P_{\text{deposizione}} = 75 \text{ Pa}$ ,  $T_{\text{annealing}} = 650^\circ\text{C}$ ) e

**WFW121** ( $P_{\text{deposizione}} = 75 \text{ Pa}$ ,  $T_{\text{annealing}} = 800^\circ\text{C}$ )

Questi due campioni, a differenza dei precedenti deposti a 75 Pa di pressione di He, permettono di valutare l'effetto dell'aumento della pressione di deposizione sulle proprietà elastiche del film.

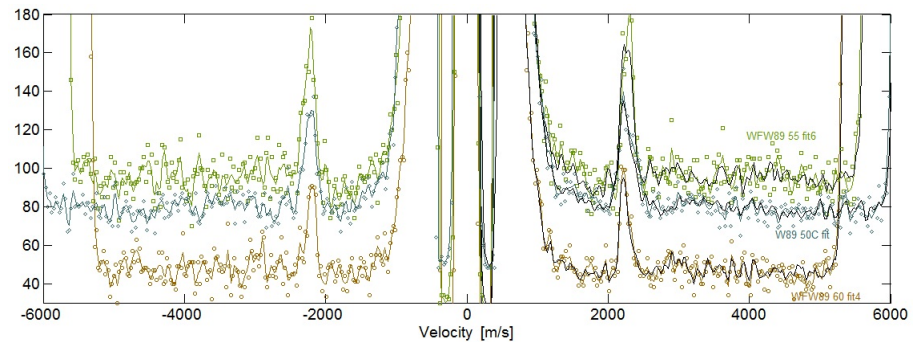


Figura 5.21: Spettri Brillouin relativi al campione WFW89

Dalle immagini SEM del campione WFW89 si può notare come si siano verificati problemi di adesione tra il substrato e il film che, nell'intorno del punto di misura, risulta essere non supportato.

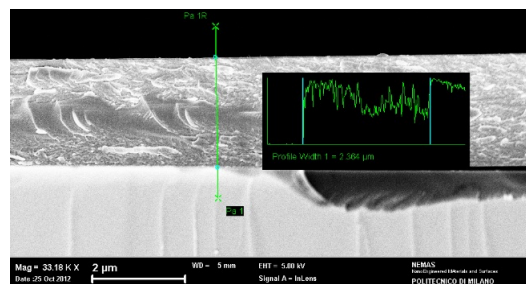


Figura 5.22: Immagine SEM relativa al campione WFW89

Cambia quindi la geometria del problema e i picchi che si dovrebbero rico-

noscere nello spettro Brillouin sono da ricondurre ai modi di Lamb di una piastra infinita ed isotropa. Tuttavia, dal momento che lo spessore del film è di circa 2360 nm, si osserva un solo picco; dalla sezione [2.6] è noto che per lunghezze d'onda del laser incidente minori dello spessore della piastra tutti i modi di Lamb tendono alla velocità di Rayleigh superficiale. Per questo motivo la relazione di dispersione ottenuta in Fig.[5.23] è da considerarsi come relativa al solo modo RaW di un mezzo semi-infinito.

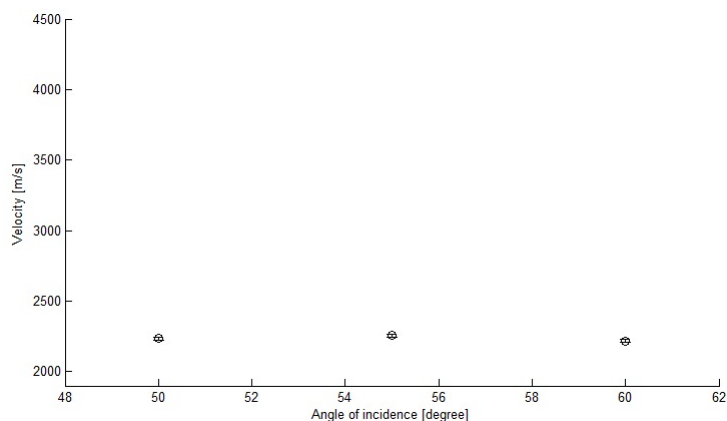


Figura 5.23: Relazione di dispersione misurata relativa al campione WFW89

Come si nota in figura, l'andamento della velocità dell'onda di Rayleigh al variare dell'angolo di incidenza è costante e si assesta intorno ai  $2220 \text{ ms}^{-1}$ . E' quindi lecito considerare il fatto che la maggiore concentrazione di difetti presenti intrinsecamente nel film rispetto agli altri campioni, per via dell'aumento della pressione di deposizione, possa influenzare il regime di propagazione dell'onda acustica abbassandone la velocità rispetto allo stesso campione depositato a 40 Pa.

Gli spettri Brillouin del campione WFW121 sono invece riportati in Fig.[5.24]. Come si nota, non è stato possibile osservare alcun picco di segnale, il che può essere ricondotto alla rugosità superficiale del film che aumenta l'intensità della diffusione della luce peggiorando il rapporto segnale rumore. Per questo campione non è stato quindi possibile misurare alcuna relazione di dispersione.



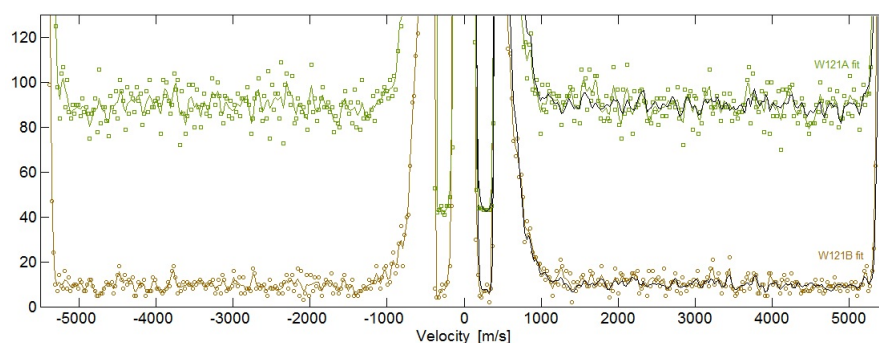


Figura 5.24: Spettri Brillouin relativi al campione WFW121

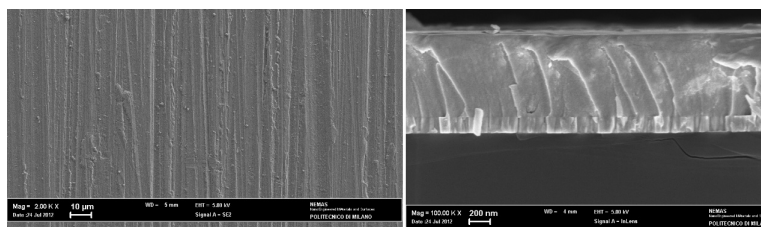


Figura 5.25: Immagine SEM relativa al campione WFW121

### AS12 ( $T_{annealing} = 1000^{\circ}\text{C}$ )

Quest'ultimo campione analizzato consiste in un 1 mm circa di tungsteno bulk sottoposto ad annealing in forno alla temperatura di  $1000^{\circ}\text{C}$ , per indagare la variazione delle proprietà meccaniche rispetto ai valori di bulk.

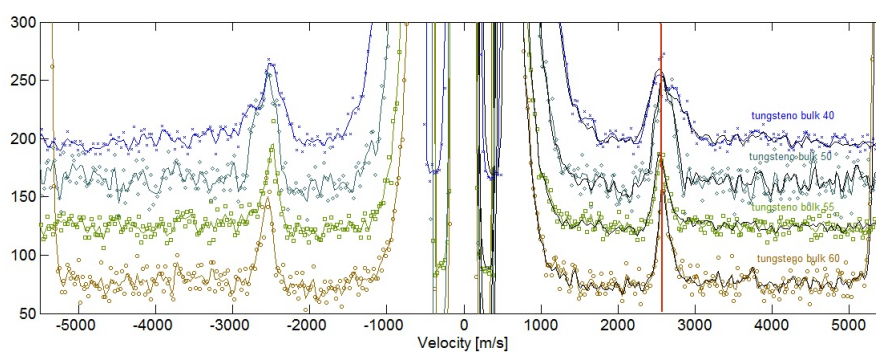


Figura 5.26: Spettri Brillouin relativi al campione AS12

Per via dell'elevato spessore è stato possibile osservare il solo modo RaW che, come è mostrato in Fig.[5.27], soddisfa la condizione di non dispersività al

variare dell'angolo di incidenza. E' importante notare come  $c_R$  si assesta ad un valore di circa  $2590 \text{ ms}^{-1}$ , comunque inferiore a quello di bulk. C'è quindi da aspettarsi anche in questo caso un cambiamento di struttura a seguito del processo di annealing.

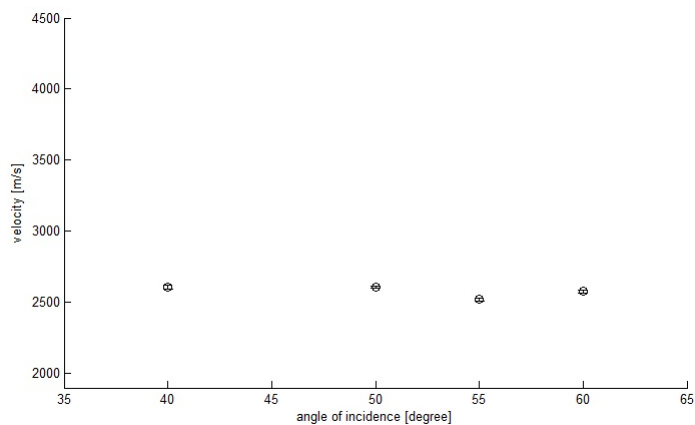


Figura 5.27: Relazione di dispersione misurata relativa al campione AS12

Dopo aver proposto in questo capitolo una descrizione di tutti i campioni analizzati, si passa nel capitolo 6 all'analisi dei risultati sperimentali in cui si presenta il metodo computazionale utilizzato per le procedure di fit dei dati sperimentali per ottenere le costanti elastiche dei film. Si studiano infine gli andamenti dei moduli elastici di Young, taglio, Poisson e bulk al variare della temperatura di annealing in modo da poterne valutare il legame con la variazione di morfologia e struttura in seguito ai processi termici a cui sono soggetti i film di tungsteno.



# Capitolo 6

## Analisi dei risultati sperimentali

In questo capitolo si mostra il procedimento impiegato per la caratterizzazione meccanica dei film di tungsteno elencati in tabella [5.2]. Il metodo utilizzato è il medesimo per ogni campione e per questo motivo si provvede all'analisi dettagliata di solo due di essi, ovvero il film di tungsteno non sottoposto a processi termici di annealing e quello riscaldato a 800°C. Una volta ricavate le costanti elastiche dei film si passa alla valutazione dell'effetto dei processi termici di annealing sulle proprietà meccaniche dei campioni stessi; con un lavoro parallelo di ricerca in letteratura si è cercato infine di contestualizzare i risultati ottenuti, ponendo particolare attenzione agli andamenti dei moduli elastici di Young ( $E$ ), Poisson ( $\nu$ ), di taglio ( $G$ ) e del rapporto tra il modulo di bulk e di taglio ( $K/G$ ) al variare della temperatura di annealing.

### 6.1 Metodo di analisi

#### 6.1.1 Generalità

Gli spettri Brillouin presentati nel capitolo 5 vengono analizzati con un metodo che consiste in procedure di fit delle relazioni di dispersione sperimentali al variare dei parametri indipendenti caratterizzanti il film. Questi possono

essere la densità, lo spessore o le costanti elastiche indipendenti del campione. La densità del film in particolare è un parametro critico per le procedure di analisi; la determinazione del suo valore di partenza è stata possibile a partire da misure combinate dello spessore dei campioni tramite cross section al SEM, in seguito alla deposizione, e di massa alla microbilancia al quarzo, durante la fase di deposizione, come mostrato in [35].

In figura [6.1] è poi rappresentato l'andamento della densità dei film in funzione della pressione di deposizione: si nota come nel range di pressioni in cui sono stati depositati i campioni analizzati in questo lavoro di tesi, ovvero tra i 40 e i 75 Pa, il valore di  $\rho$  ha un andamento quasi costante intorno a circa  $11.5 \text{ gcm}^{-3}$ .

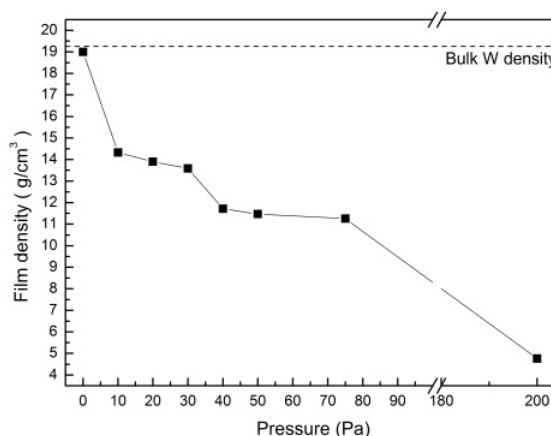


Figura 6.1: Densità in funzione della pressione dell'He nella camera di deposizione.

Si nota come l'andamento di  $\rho$  sia strettamente legato al tipo di struttura e morfologia del materiale depositato: man mano che la pressione in camera di deposizione aumenta, come mostrato nella sezione [5.3.2], si generano film sempre meno compatti e la densità passa dal valore bulk di  $19.25 \text{ gcm}^{-3}$  agli  $11.5 \text{ gcm}^{-3}$  dei film amorfi, per poi seguire una drastica diminuzione a pressioni dei 200 Pa, alle quali si ottengono film particolarmente aperti.

Lo spessore dei film invece, come già esposto nel capitolo precedente, è stato determinato grazie alle analisi di cross section al SEM.

Le rimanenti variabili della procedura di fit sono pertanto le costanti elastiche indipendenti del campione, di cui il numero, come è noto dal Cap.[2], dipende

dal modello di simmetria applicato al film: nel caso di corpo isotropo, le costanti indipendenti sono  $C_{11}$  e  $C_{44}$ , mentre per materiali anisotropi il numero della costanti salirebbe, nel caso più generale, a 21; nel primo caso, quindi, i parametri variabili delle procedure di analisi sono  $\rho$ ,  $C_{11}$  e  $C_{44}$ , mentre se si considera l'anisotropia del film bisogna considerare le 21 costanti indipendenti e la densità, aumentando vertiginosamente i tempi di calcolo e di simulazione. In questo caso, come è già stato anticipato nella sezione [2.7] ed in relazione alle immagine SEM proposte nel capitolo precedente, è possibile ritenere il film isotropo nel suo stesso piano, ed eventualmente con proprietà diverse nella direzione ortogonale. Pertanto si può applicare la simmetria esagonale come modello per la descrizione dell'anisotropia del materiale limitando il numero di parametri variabili a 6; ragionando poi sull'influenza di ognuno di essi sulle relazioni di dispersione il numero può ancora diminuire. In generale è possibile individuare una linea guida di base sulla quale si sono fondate tutte le simulazioni computazionali; essa è riassumibile in:

1. **Assunzione del modello di film isotropo e substrato come mezzo semi-infinito:** questa ipotesi fornisce risultati molto accurati per tutti i campioni con struttura completamente amorfa; tuttavia per i film riscaldati a temperature sufficienti da permetterne la ricristallizzazione, la nucleazione di nuovi grani e quindi la nascita di direzioni preferenziali di crescita degli stessi, corrispondente ad un aumento dell'ordine cristallino, introducono un grado di anisotropia che porta inevitabilmente allo scostamento dei risultati sperimentali da quelli teorici, ottenuti in caso di film isotropo. In questo caso verranno presentati solo dei risultati qualitativi ottenuti mediante procedure di fit manuale dei dati sperimentali applicando il modello di simmetria esagonale a partire dai risultati ottenuti dal modello isotropo. Facendo variare opportunamente le costanti elastiche indipendenti della simmetria esagonale, si cercano le relazioni di dispersione che meglio fittano quelle sperimentali. Infatti, come già anticipato, un procedimento rigoroso di simulazioni con questo tipo di simmetria porterebbe a tempi e procedure di calcolo molto onerose;

2. **Simulazione iniziale a 3 parametri variabili:** si fissa lo spessore  $d$  del film e si tengono come parametri liberi la densità  $\rho$ , e le due costanti elastiche indipendenti  $C_{11}$  e  $C_{44}$ . Lo scopo di questa simulazione è quello di determinare per ogni film il valore medio della densità  $\bar{\rho}$  nell'intorno del valore ottenuto in [35]. E' noto infatti (Sezione [5.4]) come i processi termici di annealing influenzino i parametri strutturali del materiale andando inevitabilmente ad influenzare anche la densità del film e il suo spessore. Grazie a misure SEM dei campioni prima e dopo l'annealing è stato verificato che lo spessore del film rimane approssimativamente costante, quindi è lecito non aspettarsi una grande variazione della densità tra pre e post trattamento termico. Per questo motivo si è scelto un intervallo di variazione della  $\rho$  di circa  $\pm 10\%$  del valore riportato in [35];
3. **Simulazione finale a 2 parametri variabili:** una volta trovato  $\bar{\rho}$ , la simulazione viene svolta con due parametri variabili, ovvero solamente  $C_{11}$  e  $C_{44}$ , fissati  $d$  e  $\bar{\rho}$ , in modo da determinare gli andamenti delle costanti elastiche del film;
4. **Rappresentazione dei risultati:** i risultati della simulazione vengono poi rappresentati in mappe bidimensionali in cui sono mostrate le curve di isolivello che indicano gli intervalli di variazione dei parametri variabili. Una volta identificata la regione di confidenza relativa ad un determinato livello di confidenza, come esposto nella sezione [4.3.1], si determinano valor medio e varianza delle costanti elastiche  $C_{11}$  e  $C_{44}$ . A partire proprio dai valori medi di queste due grandezze si calcola la relazione di dispersione del film e la si mostra in sovrapposizione a quella sperimentale ottenuta dalle procedure di analisi degli spettri Brillouin; in questo modo è possibile valutare la bontà del fit dei dati sperimentali e anche capire se l'approssimazione del film ad un corpo isotropo fatta in partenza sia buona.

Si ricorda come le operazioni di simulazione per la caratterizzazione elastica dei film sfruttino il metodo esposto nel Capitolo 4 di minimizzazione dello

scarto quadratico medio tra i valori delle velocità dei modi acustici teoriche, ottenute facendo variare i parametri indipendenti del film, e quelle sperimentali, ricavate dall'analisi degli spettri Brillouin. Per una dettagliata analisi del metodo si rimanda quindi alla sezione [4.3.1].

Si passa ora a mostrare in dettaglio le procedure di simulazione relative al film di tungsteno non sottoposto ad annealing e quello riscaldato ad 800°C.

### 6.1.2 Risultati Sperimentali

Per quanto riguarda il campione WFW96, depositato a 40Pa e non sottoposto ad alcun processo termico di annealing, è stata possibile una sua caratterizzazione partendo direttamente dalla simulazione a due parametri variabili considerando fissati lo spessore a 683nm (Tab.[5.2]) e la densità a  $11.5\text{gcm}^{-3}$ . In figura [6.2] è rappresentata la relazione di dispersione teorica che si ottiene con i parametri del tungsteno bulk di tabella [5.1]; si nota come con i valori di densità e costanti elastiche di bulk i dati sperimentali non vengono fittati correttamente; in figura [6.3] invece viene valutata la relazione di dispersione del materiale depositato mantenendo invariate le costanti elastiche di bulk e impostando il valore di densità a  $11.5\text{gcm}^{-3}$ . Anche in questo caso è evidente la discrepanza tra i dati teorici e quelli sperimentali e quindi si capisce come anche le costanti elastiche del film depositato a 40Pa subiscono una netta variazione rispetto ai valori di bulk.

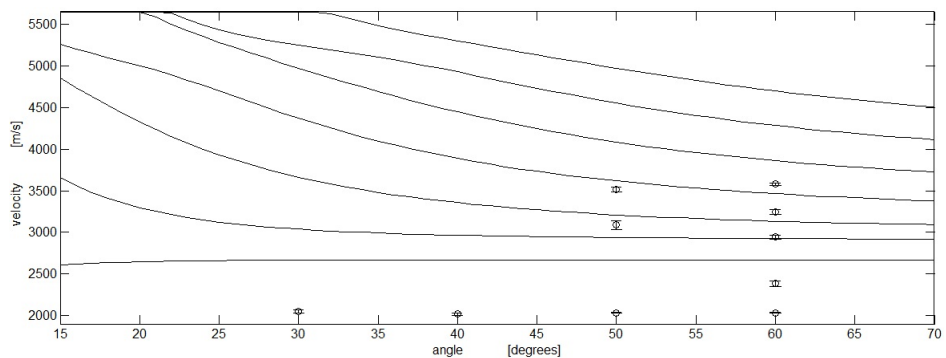


Figura 6.2: Relazione di dispersione del film di tungsteno non annilato ottenuta con le caratteristiche elastiche e densità del tungsteno bulk.

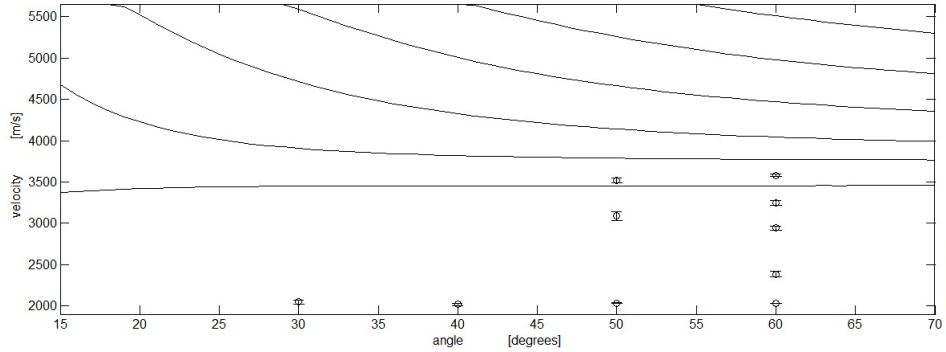


Figura 6.3: Relazione di dispersione del film di tungsteno non annilato ottenuta con le caratteristiche elastiche di bulk e densità di  $11.5\text{gcm}^{-3}$

Dalla figura [6.3] in particolare, si nota come la relazione di dispersione teorica mostri dei modi acustici superficiali molto più veloci di quelli misurati sperimentalmente. E' noto come la costante elastica  $C_{44}$  influenza maggiormente la velocità dei modi: all'aumentare di  $C_{44}$  si osserva un aumento della velocità delle SAW, mentre per una sua diminuzione un corrispettivo rallentamento delle onde acustiche superficiali.

Partendo da questa considerazione, risulta evidente come il valore ricercato di  $C_{44}$  sia molto minore di quello del tungsteno bulk di 161GPa. Si è svolta quindi una prima simulazione bidimensionale suddividendo il piano ( $C_{11}$ ,  $C_{44}$ ) in una mesh di pochi punti, con lo scopo di individuare le regioni di valori in cui l'operazione di minimizzazione degli scarti quadratici medi tra valori teorici e sperimentali restituisca i risultati migliori. E' stata utilizzata quindi la seguente mesh di punti:

	$C_{11}$	$C_{44}$
$\text{val}_{min}$	220GPa	40GPa
$\text{val}_{max}$	500GPa	160GPa
Step	40GPa	10GPa

Tabella 6.1: Intervalli di variazione dei parametri liberi della prima simulazione bidimensionale.

Il risultato di questa prima simulazione determina i seguenti intervalli di variazione delle costati elastiche:  $220\text{ GPa} < C_{11} < 400\text{ GPa}$  e  $40\text{ GPa} < C_{44}$

$< 80$  GPa; risulta evidente come le costanti elastiche di un film di W amorfo depositato a 40 Pa posseggano valori di molto inferiori a quelli relativi al tungsteno metallico bulk. Al fine di individuare con più precisione la regione di variazione di  $C_{11}$  e  $C_{44}$  in cui lo scarto quadratico medio presenta un minimo si è passati ad una seconda simulazione in cui i valori delle costanti elastiche vengono fatti variare in questi intervalli con un passo minore in modo da poter visualizzare più finemente le curve di livello. Si è quindi ricercato il minimo della scarto quadratico medio nella seguente mesh:

	$C_{11}$	$C_{44}$
$val_{min}$	220 GPa	40 GPa
$val_{max}$	400 GPa	80 GPa
Step	10 GPa	4 GPa

Tabella 6.2: Intervalli di variazione dei parametri liberi della seconda simulazione bidimensionale.

Le curve di isolivello ottenute per questa simulazione sono rappresentate in Fig.[6.4]. La linea blu rappresenta la regione di confidenza valutata ad un livello di confidenza del 68% che, per una statistica gaussiana, corrisponderebbe a considerare degli intervalli di variazione delle costanti elastiche definiti come

$$C_{ij} = \bar{C}_{ij} \pm \sigma_{C_{ij}} \quad (6.1)$$

Tutti i risultati delle simulazioni di tutti i campioni analizzati sono stati riferiti ad un livello di confidenza del 68%; questa scelta è stata dettata dal fatto che i film più spessi, come è stato mostrato e discusso nel capitolo precedente, sono poveri di segnale, mostrando pochi picchi sperimentali relativi solamente all'onda di Rayleigh. Il livello di confidenza dipende proprio dal numero dei punti sperimentali e, come è mostrato in letteratura [27], la regione di confidenza relativa viene determinata in funzione dei parametri variabili e del numero di picchi osservabili (Cap.[4]). Le regioni di confidenza relative ad una variabile aleatoria generica  $\theta$  vengono definite secondo la distribuzione

statistica di Fisher-Snedecor, valutata ad un livello di confidenza  $\alpha$ , come:

$$\{\theta : \frac{S(\theta) - S(\bar{\theta})}{S(\bar{\theta})} \leq \frac{p}{n-p} F_{p,n-p}^\alpha\} \quad (6.2)$$

dove  $p$  indica il numero di picchi sperimentali ed  $n$  il numero dei parametri variabili della simulazione e  $S(\theta)$  la stima, tramite lo scarto quadratico medio, della variabile aleatoria  $\theta$  considerata. Si capisce quindi come per i film ricchi di segnale le regioni di confidenza al 68% comprendano un set di valori più limitato rispetto a quelle relative ai campioni più spessi che, inevitabilmente, portano a barre di errore delle  $C_{11}$  e  $C_{44}$  più ampie.

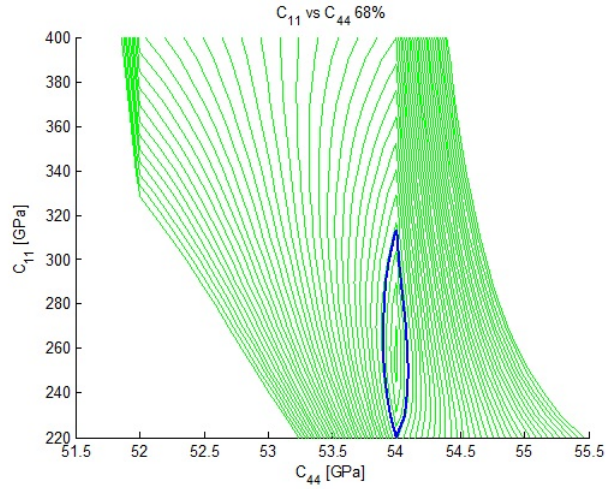


Figura 6.4: Curve di livello del film di tungsteno non riscaldato. La curva blu rappresenta la regione di confidenza relativa al livello di confidenza del 68%.

Dall'analisi di figura [6.4], si determinano quindi i seguenti valori delle costanti elastiche:

$C_{11}$ [GPa]	$\sigma_{C_{11}}^2$	$C_{44}$ [GPa]	$\sigma_{C_{44}}^2$	$C_{12}$ [GPa]	$\sigma_{C_{12}}^2$
267	46	54	0.09	159	46.36

Tabella 6.3: Tabella riassuntiva dei valori delle costanti elastiche riferite al film di tungsteno non sottoposto ad annealing.



dove il valore di  $\sigma_{C_{12}}^2$  viene valutato a partire dalle incertezze relative alle altre due costanti tramite la legge di propagazione degli errori (Eq.[4.21]). Considerando questi valori si ricalcola la relazione di dispersione teorica del film e si ottiene il fit dei dati sperimentali di Fig.[6.5]; si nota come gli andamenti delle diverse branche ottenuti a partire dai risultati mostrati in tabella [6.3] e con un valore di densità di  $11.5 \text{ gcm}^{-3}$  portano ad un fit decisamente migliore dei dati sperimentali rispetto a quello di figura [6.3].

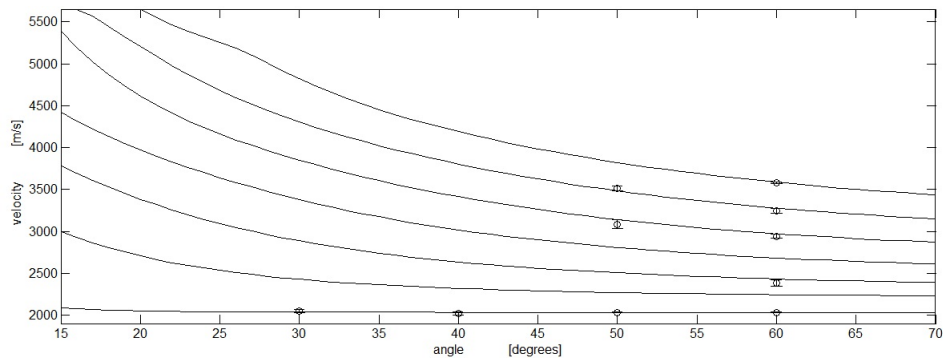


Figura 6.5: Relazione di dispersione ottenuta con i parametri di best fit mostrati in tabella [6.3].

Per ottenere una completa caratterizzazione elastica del film, si passa ora allo studio dei moduli elastici di Young, di Poisson e di taglio. Sfruttando le espressioni [4.39],[4.40] e [4.41] di legame tra le costanti elastiche e i moduli elastici è possibile applicare una trasformazione dal piano  $(C_{11}, C_{44})$  al piano  $(E, \nu)$  e ottenere in questo piano le relative curve di livello (Fig.[6.6]). Così facendo, si determinano i valori medi e le varianze anche dei moduli elastici, riassunti in tabella [6.4].

E [GPa]	$\sigma_E^2$	G [GPa]	$\sigma_G^2$	$\nu$	$\sigma_\nu^2$
147	3	54	0.09	0.37	0.03

Tabella 6.4: Tabella riassuntiva dei valori dei moduli elastici riferiti al film di tungsteno non sottoposto ad annealing.

Anche in questo caso si trovano dei valori di molto inferiori rispetto a quelli del tungsteno bulk; è pertanto evidente come le condizioni di deposizione,

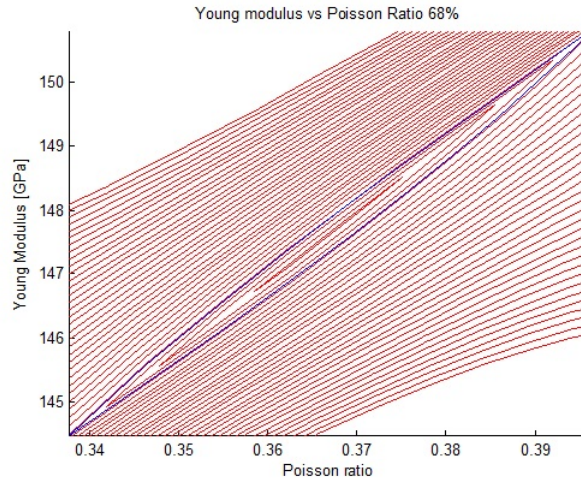


Figura 6.6: Curve di livello nel piano  $(E, \nu)$  relative al film di tungsteno non sottoposto ad annealing.

oltre a modificare la struttura e morfologia, influenzino le proprietà meccaniche del film: un campione di tungsteno amorfo ottenuto a 40 Pa di pressione in camera di deposizione mostra un drastico abbassamento della rigidità lineare e di taglio e un aumento del modulo di Poisson rispetto ai valori di bulk.

Come è possibile notare dalle figure [6.4, 6.6], la minimizzazione dello scarto quadratico medio restituisce delle curve di isolivello chiuse che permettono una completa identificazione degli intervalli di variazione dei parametri variabili. Tuttavia, non sempre si ottengono delle regioni nel piano  $(C_{11}, C_{44})$  perfettamente delimitate e, invece che trovarsi di fronte ad una regione di minimo dello scarto quadratico medio ben definita, si incorre in una valle. A titolo di esempio si propone l'analisi dettagliata del film di tungsteno sottoposto ad annealing a  $800^{\circ}\text{C}$  che mostra nelle proprie mappe di livello delle costanti e dei moduli elastici proprio una valle.

Diversamente dal caso precedente il campione è stato sottoposto a processi termici di annealing che possono aver modificato, oltre le costanti elastiche, anche la densità; per questo motivo si procede con una prima simulazione a tre parametri liberi dove, oltre a fare variare  $C_{11}$  e  $C_{44}$ , si valuta anche l'effetto della variabilità della densità nell'intorno di  $11.5 \text{ gcm}^{-3}$ . Lo scopo

di questa analisi è quello di determinare il valore medio  $\bar{\rho}$  in modo da poter procedere poi seguendo gli stessi passaggi del caso precedente. Come è mostrato nella relazione di dispersione sperimentale in figura [5.11], le velocità dei modi acustici di questo campione si assestano su valori nettamente più alti rispetto a quelli del caso precedente e prossimi a quelli relativi al tungsteno bulk. Per questo motivo, è lecito aspettarsi un aumento evidente delle costanti elastiche del materiale; è quindi stata definita la mesh di punti nello spazio tridimensionale riassunta in tabella [6.5].

	$C_{11}$ [GPa]	$C_{44}$ [GPa]	$\rho$ [gcm <sup>-3</sup> ]
$val_{min}$	350	70	10
$val_{max}$	550	130	13
Step	20	10	0.1

Tabella 6.5: Intervalli di variazione dei parametri variabili utilizzati nella simulazione tridimensionale per il campione annilato a 800°C

In questo caso, sono stati presi i dieci nodi della mesh, in cui è stato diviso lo spazio  $(C_{11}, C_{44}, \rho)$ , in cui lo scarto quadratico medio presenta i valori più bassi. Su di essi, in modo non del tutto rigoroso, è stata eseguita una semplice operazione di media che permette di determinare il valore  $\bar{\rho} = 12.6$  gcm<sup>-3</sup>; è importante ricordare come il valore reale della media può essere diverso da quello così stimato, in quanto il punto di minimo è definito in funzione dell'operazione di discretizzazione della mesh in cui si suddivide lo spazio delle variabili indipendenti. E' altrettanto chiaro come il numero di 10 nodi utilizzati per le operazioni di media è totalmente arbitrario.

In figura [6.7] è rappresentata la mappa di livello tridimensionale relativa al valor medio della densità calcolato; come è possibile notare, non si evidenzia un minimo definito dello scarto quadratico medio nel piano  $(C_{11}, C_{44})$ , bensì una valle. In relazione alla figura [6.7], ci si dovrà pertanto aspettare un'ampia variabilità della costante  $C_{11}$  e la possibilità di definire  $C_{44}$  con un'incertezza più piccola.

A questo scopo, una volta determinato  $\bar{\rho}$ , si è passati alla simulazione a due parametri variabili descritta per il campione precedente. Le curve di livello

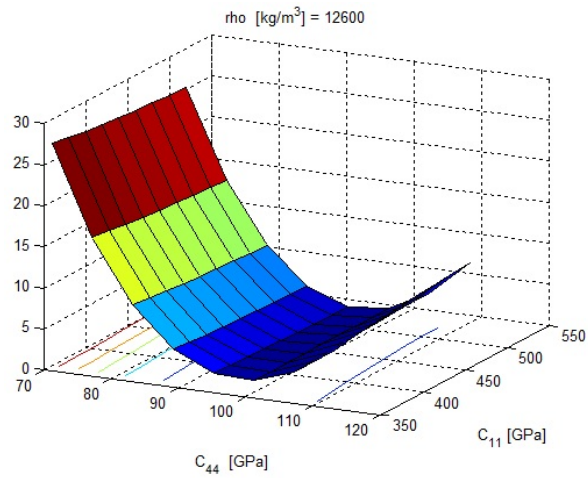


Figura 6.7: Mappa di livello corrispondente ad un valore medio di densità pari a  $12.6 \text{ gcm}^{-3}$ .

risultanti sono mostrate in Fig.[6.8]. Si dimostra come anche in questo la costante elastica più definita risulta essere  $C_{44}$ ;  $C_{11}$ , invece, è limitata solo inferiormente.

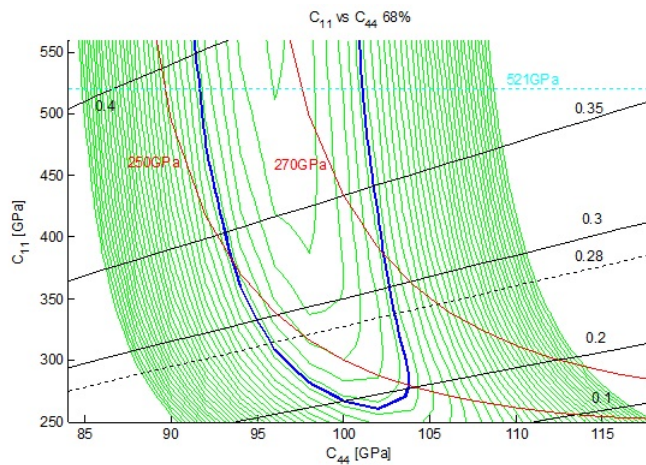


Figura 6.8: Mappa di livello relativa al film di tungsteno sottoposto ad annealing a  $800^\circ\text{C}$ . Le rette in nero corrispondono alle curve a Poisson costante, mentre le curve in rosso quelle a modulo Young costante. La linea tratteggiata in azzurro invece rappresenta il limite fisico del valore di bulk per la costante  $C_{11}$ , mentre quella in nero corrisponde al valore del modulo di Poisson relativo al tungsteno bulk.

Come mostrato in figura, nei casi in cui la regione di confidenza non è limitata, è necessario andare a ragionare sui limiti fisici e termodinamici del materiale. A questo scopo, sono state tracciate le curve a modulo di Poisson e di Young costanti; si nota come nella regione di confidenza al 68% il modulo di Poisson assume valori anche maggiori di quello relativo al tungsteno bulk, il che è congruente con il risultato ottenuto per il campione precedente, mentre il modulo E si assesta ancora a valori di molto inferiori a 411 GPa. Inoltre, pur estendendo la mappa a valori di  $C_{11}$  maggiori di 521 GPa (corrispondente alla  $C_{11}$  del tungsteno bulk), il che corrisponde a comportamenti meccanici del materiale sconosciuti, le curve non sembrano chiudersi. Il valor medio della  $C_{11}$  è pertanto valutato considerando come limite massimo quello relativo al tungsteno bulk; lo stesso ragionamento viene fatto nel piano  $(E, \nu)$  rappresentato in Fig.[6.9]. I valori relativi alle costanti e ai moduli elastici sono riportati nelle tabelle [6.6] e [6.7].

$C_{11}$ [GPa]	$\sigma_{C_{11}}^2$	$C_{44}$ [GPa]	$\sigma_{C_{44}}^2$	$C_{12}$ [GPa]
388	132	98	7	192

Tabella 6.6: Tabella riassuntiva dei valori delle costanti elastiche riferite al film di tungsteno riscaldato a 800°C.

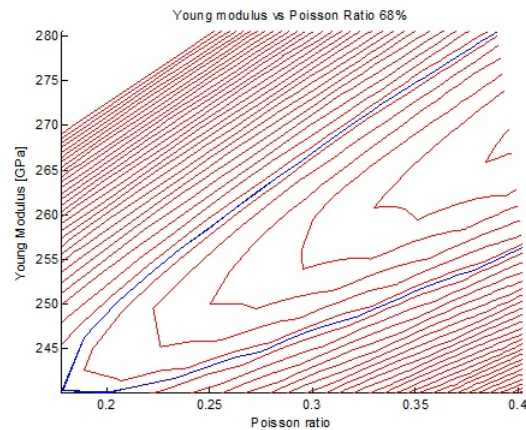


Figura 6.9: Curve di livello nel piano  $(E, \nu)$  relative al film di tungsteno riscaldato a 800°C.

E [GPa]	$\sigma_E^2$	G [GPa]	$\sigma_G^2$	$\nu$	$\sigma_\nu^2$
265	25	98	7	0.29	0.08

Tabella 6.7: Tabella riassuntiva dei valori dei moduli elastici riferiti al film di tungsteno riscaldato a 800°C.

Utilizzando i risultati ottenuti in tabella [6.6] si è passati poi al calcolo della relazione di dispersione teorica mostrata in figura [6.10]. E' possibile notare come il fit dei dati sperimentali non risulti molto buono; questo può essere attribuito sia all'elevata incertezza che caratterizza i valori della costanti elastiche, sia al modello di corpo isotropo utilizzato. E' possibile che a temperature di annealing di 800°C, l'aumento della fase  $\alpha$  del W, e quindi la nucleazione di nuovi grani, possa introdurre un certo grado di anisotropia delle proprietà elastiche del film; per questo motivo si sono effettuate procedure di fit manuale considerando la simmetria esagonale con lo scopo di ottenere un fit migliore dei dati sperimentali.

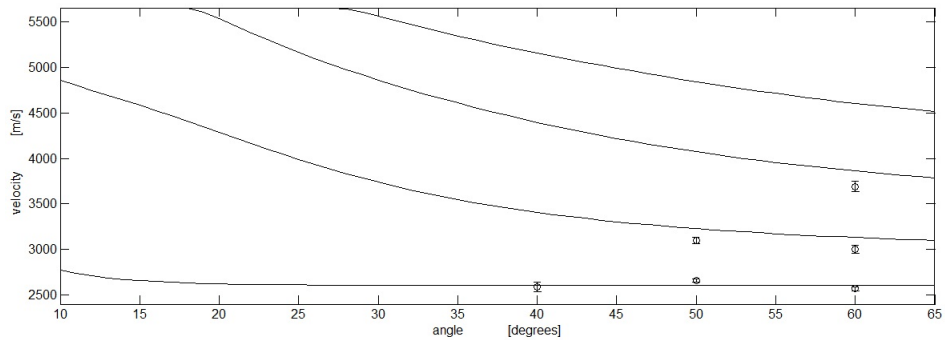


Figura 6.10: Relazione di dispersione relativa al film di tungsteno sottoposto ad annealing a 800°C ottenuta considerando i valori delle costanti elastiche in tabella [6.6].

Se si volesse procedere con una simulazione rigorosa, la regione dello spazio dei parametri in cui si calcolano le mappe di livello, in questo caso, non risulterebbe visualizzabile, per via delle 6 variabili indipendenti. Per questo motivo, oltre al fatto che, come già detto, eseguire una simulazione di questo tipo porterebbe a tempi di calcolo esorbitanti, si è deciso di eseguire delle procedure di fit manuale facendo variare le costanti elastiche  $C_{13}$  e  $C_{33}$  a

partire dai valori di  $C_{12}$  e di  $C_{11}$  rispettivamente e mantenendo il valore di  $C_{12}$  fissato a quello del caso isotropo.

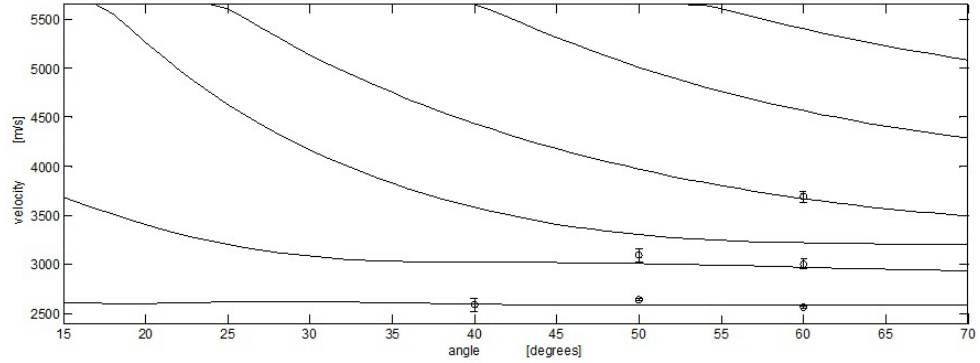


Figura 6.11: Relazione di dispersione relativa al film di tungsteno sottoposto ad annealing a 800°C nel caso di simmetria esagonale.

La procedura di fit è stata effettuata ricordando come nel passaggio da modello isotropo ad esagonale la costante  $C_{13}$  aumenta rispetto al valore di  $C_{12}$ , mentre  $C_{33}$  diminuisce rispetto al valore di partenza di  $C_{11}$ ; questo è dovuto ad una variazione dei modi di deformazione dovuti alla condizione di anisotropia che portano ad una modifica dello stato di compressione e trazione nel film nel passaggio dal modello isotropo a quello esagonale. In questo modo si è ottenuta la relazione di dispersione di figura [6.11] dove si nota un fit nettamente migliore dei dati sperimentali rispetto al caso precedente (Fig.[6.10]). Inoltre, si nota come la simmetria esagonale introduce nuovi modi di propagazione: le onde Sezawa misurate, che nel caso isotropo erano il primo e il secondo modo, diventano rispettivamente il primo e il terzo modo di propagazione. I risultati dell'operazione di fit manuale sono rappresentati in tabella [6.8].

$C_{11}$ [GPa]	$C_{13}$ [GPa]	$C_{12}$ [GPa]	$C_{33}$ [GPa]	$C_{44}$ [GPa]
500	230	192	360	90

Tabella 6.8: Tabella riassuntiva dei risultati delle procedure di fit al 68%

Per quanto riguarda i rimanenti campioni si sono riassunti i risultati in tabella [6.9].

$T_{ann} [^{\circ}\text{C}]$	$E$ [GPa]	$\sigma_E^2$	$\nu$	$\sigma_\nu^2$	$G$ [GPa]	$\sigma_G^2$	$\rho$ [ $\text{gcm}^{-3}$ ]
0	147	3	0.37	0.03	54	0.08	11.5
450	175	4	0.3625	0.03	64	0.2	11.9
650	236	40	0.34	0.06	88	3	11.5
710	233	2	0.357	0.012	86	0.2	11.9
800	265	25	0.29	0.08	98	7	12.6
650(75Pa)	189	11	0.38	0.03	68	3	12
1000	330	70			150	25	19.25

Tabella 6.9: Tabella riassuntiva dei risultati delle procedure di fit al 68%

Per un commento di quanto esposto in tabella si è deciso di rappresentare gli andamenti dei diversi moduli elastici al variare della temperatura di annealing. A questo scopo si sono evidenziati:

### Andamento del modulo di Young al variare di $T_{ann}$

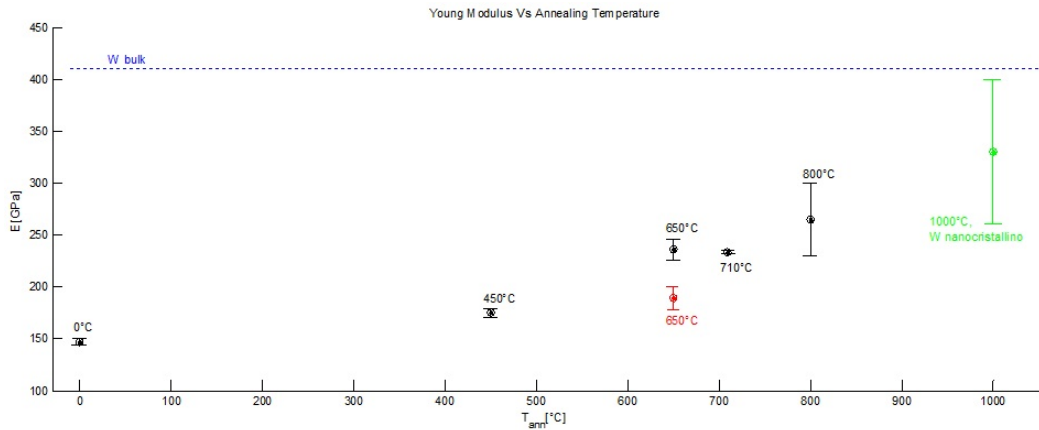


Figura 6.12: Andamento del modulo di Young al variare della temperatura di annealing. In nero sono rappresentati i campioni depositati a 40Pa, in rosso quelli a 75Pa mentre in verde il tungsteno bulk riscaldato a 1000°C. La linea tratteggiata mostra il limite del modulo di Young per tungsteno bulk e pari a 411GPa.



Il grafico in figura [6.12] mostra l'andamento del modulo di Young al variare della temperatura di annealing con le rispettive barre di errore valutate a partire dai risultati di tabella [6.9]. Per i campioni depositati a 40Pa si nota un trend crescente del modulo di elasticità all'aumentare della  $T_{ann}$ ; si è cercato di contestualizzare il valore del modulo di Young ottenuto per il campione non sottoposto ad annealing con altri lavori proposti in letteratura sulla caratterizzazione elastica di film amorfi. Dai valori riportati in tabella [6.9] si nota come il materiale amorfo presenta un modulo di elasticità circa tre volte inferiore rispetto a quello di bulk. Questa drastica diminuzione della rigidità del materiale, dovuta alla variazione della struttura nel passaggio da un materiale cristallino ad uno amorfo trova riscontro in diversi studi su ferro, nichel, silicio ed allumina ([55],[56],[57],[58] e [59]). In tutti i lavori viene evidenziato come i materiali amorfi presentino un modulo di Young e una durezza inferiori rispetto al medesimo materiale di riferimento cristallino. In particolare, in [57] e [58] si verifica come per l'allumina e per film di nichel il passaggio da fase cristallina a fase amorfa determina un modulo di elasticità circa tre volte inferiore rispetto a quello iniziale. Pur non considerando tali risultati come un criterio rigoroso su cui fondare le conclusioni, dal momento che i materiali studiati posseggono caratteristiche e comportamenti meccanici diversi da quelli del tungsteno, e sono stati ottenuti con tecniche diverse dalla PLD, possono fornire delle linee guida per la comprensione dei valori del modulo di Young dei film studiati in questo lavoro di tesi. Depositando un film di tungsteno alla pressione di 40Pa per simulare la condizione di estremo danneggiamento da campi neutronici intensi a cui sono sottoposti i materiali di prima parete in un reattore a fusione nucleare, si generano strutture quasi-amorfe ricche di difetti nell'ordine della nanoscala (interstiziali, vacanze, e bordi grano) e con densità inferiore a quella del tungsteno bulk che, probabilmente per via della maggiore concentrazione di volume libero e una conseguente diminuzione dell'energia di legame interatomica, determinano un abbassamento del modulo di elasticità del mezzo e quindi della sua rigidità.

In relazione al grafico [6.12], l'andamento crescente del modulo di elasticità rappresenta un risultato conforme a ciò che è stato possibile trovare in

letteratura per quanto riguarda gli effetti dei processi termici di annealing sulle proprietà elastiche del materiale. Infatti, come è mostrato in [37],[39] e [41], l'annealing del materiale porta ad un'inevitabile diffusione dei difetti del film di tungsteno e ad una loro successiva annichilazione. Scaldando oltre una certa soglia di temperatura, nota come *temperatura di ricristallizzazione*  $T_{ric}$ , si verifica poi la nucleazione di nuovi grani, una loro crescita e quindi la nascita di una nuova struttura cristallina ordinata.

L'effetto della temperatura di ricristallizzazione sulle proprietà strutturali del materiale è confermata grazie ad analisi XRD svolte esternamente a questo lavoro di tesi (Fig.[6.13]). Si nota come a temperature di annealing dell'ordine dei  $650^{\circ}\text{C}$  si verifica la nascita dei picchi di cristallinità relativi alla fase  $\alpha$  del W ed una progressiva diminuzione della banda relativa alla fase amorfa  $A$ . Questo indica che scaldando sopra i  $650^{\circ}\text{C}$  il film subisce una ricristallizzazione parziale che porta ad un aumento della dimensione media cristallina.

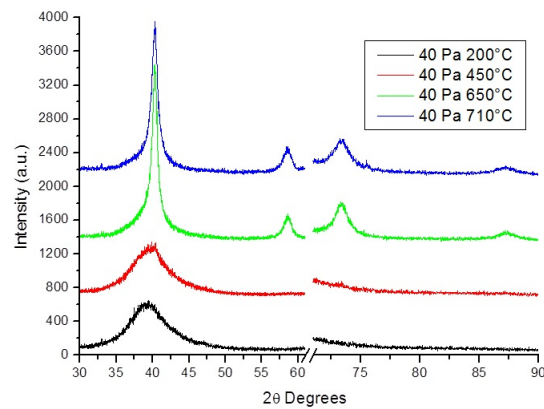


Figura 6.13: Analisi XRD dei campioni di tungsteno sottoposti a processi termici di annealing a temperature crescenti. Si nota come all'aumentare della  $T_{ann}$  diventino visibili i 4 picchi di cristallinità e diminuisca la banda amorfa.

Tramite la formula di Sherrer:

$$D_{grano} = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (6.3)$$

si è quindi potuti risalire alla dimensione media cristallina dei vari campioni; nell'equazione [6.3]  $\lambda, \beta$  e  $\theta$  rappresentano rispettivamente la lunghezza d'onda della radiazione X usata, la FWHM del picco o della banda dello spettro analizzate e l'angolo di diffrazione considerato. In figura [6.14] sono quindi rappresentate le dimensioni medie cristalline prima e dopo il trattamento termico di annealing.

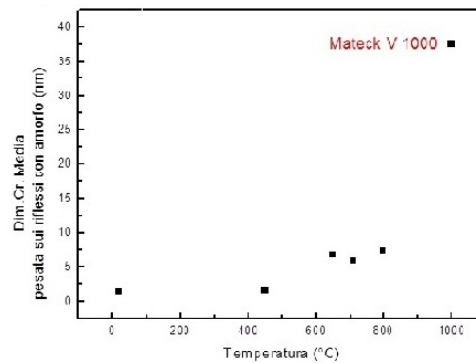


Figura 6.14: Dimensione media cristallina pesata sulla fase amorfa in funzione della temperatura di annealing.

Si nota una variazione quasi a gradino della dimensione del grano intorno alla temperatura di ricristallizzazione; rispetto al campione non sottoposto ad annealing e a quello scaldato a  $450^{\circ}\text{C}$  si verifica dunque una nucleazione di grani, che crescono pur rimanendo sempre nanometrici. Si nota quindi dal grafico in figura [6.12] come, in corrispondenza di una crescita della frazione di fase cristallina presente nella matrice amorfa, si verifica un aumento del modulo di elasticità lineare, e quindi della rigidità del materiale.

La figura [6.15], invece, confronta l'andamento della fase cristallina rispetto a quella amorfa, ottenuta andando a valutare l'area dei picchi nel grafico XRD. Questo grafico sottolinea quello che si può notare dall'analisi XRD di figura [6.13]: oltre i  $650^{\circ}\text{C}$  incomincia a manifestarsi il fenomeno della ricristallizzazione. Si deduce quindi come l'aumento del modulo di Young possa essere dato dalla convoluzione dell'aumento della frazione di fase  $\alpha$  nel film e della dimensione media cristallina. Tuttavia, si nota come anche riscaldando sopra la temperatura di ricristallizzazione la dimensione del grano non varia di molto rispetto ai punti a  $0^{\circ}\text{C}$  e  $450^{\circ}\text{C}$ . E' dunque lecito pensare al fatto

che l'aumento considerevole del modulo di Young per temperature maggiori di 650°C sia prevalentemente legato non tanto alla dimensione del grano ma alla frazione di fase cristallina presente nel campione.

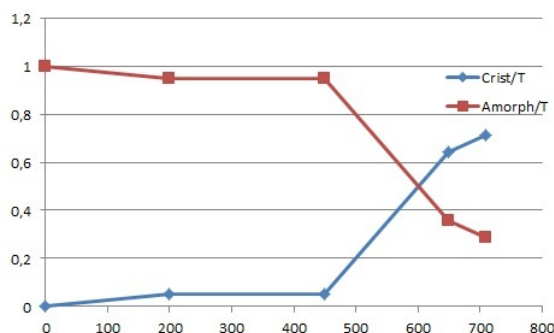


Figura 6.15: Andamento percentuale della fase amorfa e cristallina al variare della temperatura di annealing; non vengono considerati gli effetti della diversa sezione d'urto del materiale.

Questa considerazione trova riscontro in diversi lavori di letteratura ([62],[63], [64]) in cui si dimostra come la nucleazione di nanograni nella matrice amorfa sia la vera causa dell'aumento della rigidezza e dei moduli elastici del materiale. E' noto da tali lavori che nei vetri metallici e nei materiali nanocristallini (dimensione media cristallina minore di 100 nm) la distanza media atomica è maggiore rispetto a quella di un solido cristallino e di conseguenza è maggiore anche il volume libero del mezzo; questo porta ad una diminuzione dell'energia di legame tra gli atomi. Quando a questo tipo di materiali viene applicato uno sforzo di compressione o trazione, esso si concentra in bande, note come *shear bands*, che attraversano completamente il campione, entro le quali il campo di deformazione è massimo, mentre all'esterno praticamente nullo; la formazione delle *shear bands*, che è legata all'alta frazione di volume libero, limita poi la plasticità dei vetri metallici prima della frattura. Sottoponendo tali materiali a processi termici di annealing porta quindi a due effetti sostanziali:

1. Diminuzione del rateo di formazione delle *shear bands* in seguito alla minore frazione del volume libero corrispondente ad una variazione della distanza interatomica;

2. Nucleazione di nanocristalli, che possono essere visti come dei difetti della struttura amorfa, che vanno ad ostacolare il moto delle shear bands nel solido.

Si presume quindi come questi due effetti, e non la variazione della dimensione media cristallina, possono essere considerati come i responsabili dell'aumento della rigidità e del modulo di Young dei film di tungsteno analizzati.

Il punto a 650°C riferito al campione depositato a 75Pa fornisce poi un elemento aggiuntivo per comprendere il ruolo della concentrazione dei difetti nanometrici e del disordine strutturale sulle proprietà elastiche del mezzo; infatti, nonostante a 650°C i film depositati a 40Pa mostrano un certo grado di ricristallizzazione, che trova riscontro in un aumento consistente del modulo di Young, altrettanto non si può dire per il campione depositato a 75Pa. Si dimostra quindi che la temperatura di ricristallizzazione, che normalmente risulta essere circa un terzo della temperatura di fusione, sia fortemente influenzata dalle condizioni di deposizione e dalle proprietà strutturali del materiale: il processo in sé si innesta a temperature tanto più basse quanto più il materiale è ricco di difetti e disordinato, ma è possibile che temperature di annealing di 650°C non siano sufficienti per garantire lo stesso grado di recovery del materiale depositato a 40Pa, intrinsecamente meno ricco di difetti e disordinato. È noto infatti come la struttura cristallina sia la configurazione a minore energia; un solido amorfo sarà quindi caratterizzato da un'energia interna più elevata di quella riferita allo stato cristallino. All'aumentare del grado di amorfizzazione del materiale ci si aspetta quindi un gap energetico maggiore tra le due fasi. Questo spiega come l'annealing del campione a 75 Pa non riesca a generare una struttura con lo stesso grado di cristallinità di quella riferita al campione a 40 Pa; pur innestandosi prima, il processo di diffusione è più ostacolato per via del maggiore disordine intrinseco e quindi la barriera cinetica, ovvero il gap energetico tra la fase A e  $\alpha$  del tungsteno, è più alta richiedendo tempi più lunghi di permanenza del campione alle alte temperature per completare il processo.

La diminuzione di E nel passaggio da film cristallino a quasi-amorfo porta anche ad una variazione degli sforzi termici a cui sono soggetti i materiali di

prima parete. E' noto che tali sforzi sono definiti come

$$\sigma_T \propto \alpha_T E \quad (6.4)$$

seguendo quindi un andamento direttamente proporzionale al modulo di Young e con come costante di proporzionalità il coefficiente di dilatazione termica  $\alpha_T$ . Dal momento che non si ha a disposizione alcuna misura diretta del coefficiente di dilatazione termica per i film di tungsteno, si può solo ipotizzare che la fase amorfa, che porta ad una diminuzione di  $E$ , va incontro a sforzi termici più contenuti rispetto alla corrispondente fase cristallina.

### Andamento del modulo di Poisson e di taglio al variare di $T_{ann}$

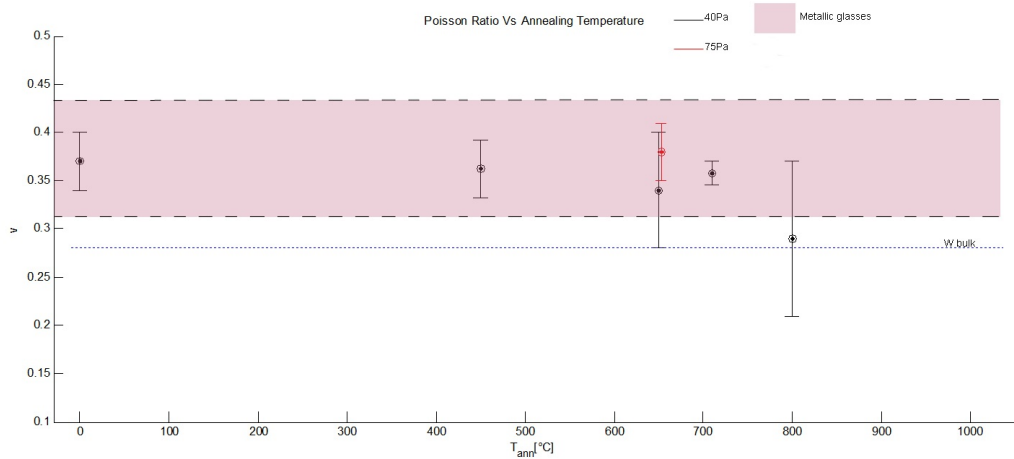


Figura 6.16: Andamento del modulo di Poisson al variare della temperatura di annealing. In nero sono rappresentati i campioni depositati a 40Pa, in rosso quelli a 75Pa. La linea tratteggiata mostra il limite del modulo di Poisson per tungsteno bulk e pari a 0.28.

L'andamento del modulo di Poisson al variare della temperatura di annealing è mostrato in figura [6.17]. Si può notare come il valore di  $\nu = 0.37$  corrispondente al campione non sottoposto ad annealing sia molto superiore al valore di bulk di 0.28; all'aumentare della temperatura di annealing  $\nu$  mostra poi un trend decrescente e asintotico al valore di bulk. Nel grafico non è stato riportato il valore del modulo di Poisson relativo al tungsteno

nanocristallino trattato a  $1000^{\circ}\text{C}$  per via della eccessiva incertezza associata. Per poter discutere propriamente il grafico si è ricorso ad un lavoro di ricerca in letteratura mirato alla valutazione del modulo di Poisson nei vetri metallici. A questo scopo ci si è riferiti ai risultati determinati in una serie di studi sui materiali amorfi [47], [50 - 54], mirati ad un'attenta caratterizzazione meccanica degli stessi. Nel grafico di figura [6.16] è evidenziata la regione nel piano che corrisponde ai valori del modulo di Poisson dei vetri metallici, con  $0.31 < \nu < 0.44$ . In [47] si dimostra la forte dipendenza del modulo di Poisson dalla modalità di impacchettamento degli atomi del materiale; definendo con  $C_g$  la densità atomica di impacchettamento si mostra che ad un aumento della stessa corrisponde un aumento anche del valore di  $\nu$ . Per questo motivo i solidi amorfi, che possiedono una  $C_g$  maggiore di quella dei solidi cristallini, si collocano in genere in regioni a modulo di Poisson più elevato (Fig.[6.17]).

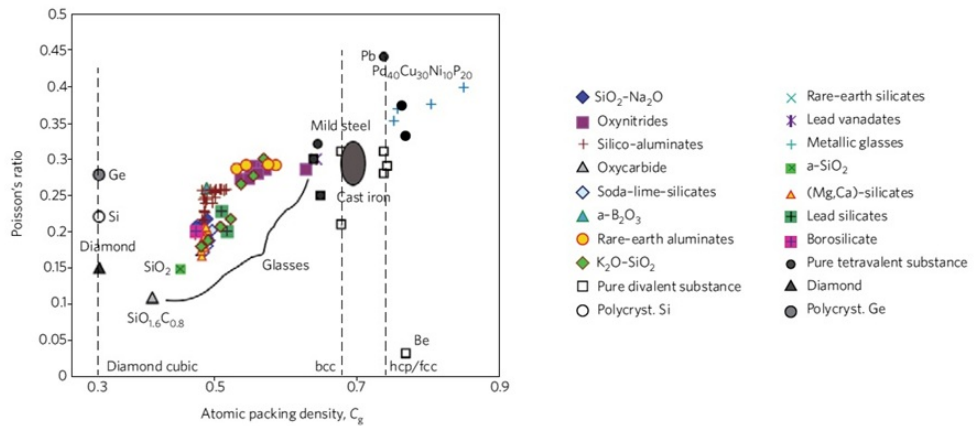


Figura 6.17: Andamento del modulo di Poisson in funzione della densità di impacchettamento atomica. Immagine tratta da [47].

Tuttavia, ciò che deriva dalla caratterizzazione meccanica dei film di tungsteno quasi-amorfi proposta in questo lavoro di tesi è una densità del film molto minore rispetto a quella di bulk ( $11.5 \text{ gcm}^{-3}$  contro  $19.25 \text{ gcm}^{-3}$ ); la densità minore dei film amorfi rispetto a quelli cristallini trova riscontro in testi in letteratura come [62] e [63]. Questo risultato è invece parzialmente in contrasto con quanto proposto da Greaves nel suo lavoro [47] in quanto,

pur trovando un valore di  $\nu$  dei film maggiore rispetto a quello di bulk, non si conferma un aumento della densità di impaccettamento  $C_g$  nel passaggio dalla fase cristallina a quella amorfa. Questi risultati contrastanti nei lavori citati sono un indice del fatto che lo studio delle proprietà meccaniche dei vetri metallici è ancora alle fasi iniziali e richiede ulteriori approfondimenti. L'andamento del modulo di taglio  $G$  è invece rappresentato in figura [6.18]; si nota come per i campioni puramente amorfi il modulo  $G$  si assesta su valori intorno a 55 - 60 GPa, circa tre volte inferiori a quello di bulk di 161 GPa. Dalla figura [6.18] si nota come l'andamento del modulo di taglio ricalchi quello del modulo di Young; infatti, per via della validità dell'equazione di legame costitutivo

$$G = E \frac{1}{2(1 + \nu)} \quad (6.5)$$

$G$  risulta essere direttamente proporzionale al valore di  $E$  e scalato di una quantità, quasi costante per via della ristretta variabilità associata a  $\nu$ , pari a  $1/(2(1 + \nu))$ .

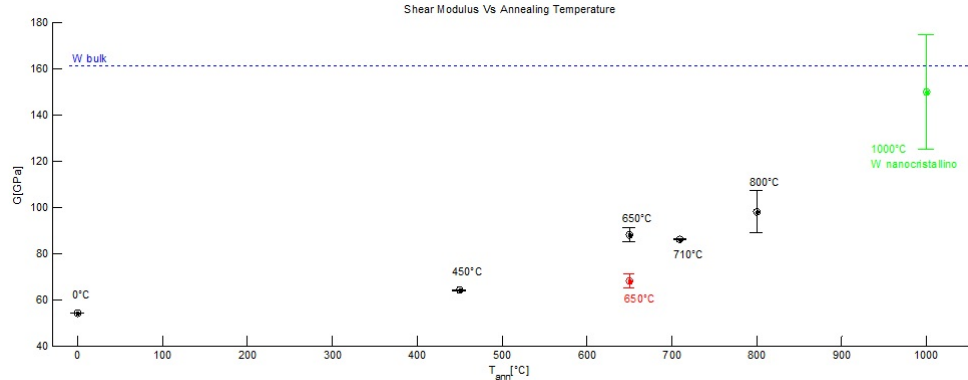


Figura 6.18: Andamento del modulo di taglio al variare della temperatura di annealing. In nero sono rappresentati i campioni depositati a 40Pa, in rosso quelli a 75Pa mentre in verde il tungsteno bulk trattato a 1000°C. La linea tratteggiata mostra il limite del modulo di taglio per tungsteno bulk e pari a 161GPa.

E' stato poi trovato un riscontro sullo studio di altri materiali amorfi come leghe di ferro [61] e carbonio in cui, per temperature di annealing superiori a quelle di ricristallizzazione, si verifica un aumento del modulo di taglio del 30% rispetto al valore di un film amorfo scaldato a temperature minori di



$T_{ric}$ . Pur mantenendo un grado di confronto solo qualitativo, si può ritrovare all'incirca lo stesso grado di crescita anche nei risultati ottenuti per i film di tungsteno analizzati.

E' possibile infine relazionare il modulo di taglio a quello di Poisson attraverso il modulo di bulk  $K$ , andando a valutare, per ogni campione, il rapporto  $K/G$ ; in questo caso, quando uno sforzo causa una variazione di forma ma non di volume, il corpo è incomprimibile e quindi  $\nu \sim 0.5$ , a cui corrisponde un rapporto  $K/G \gg 1$ . Man mano che  $K/G$  decresce, il corpo acquista maggior resistenza alla deformabilità di taglio e  $\nu \rightarrow 0$ .

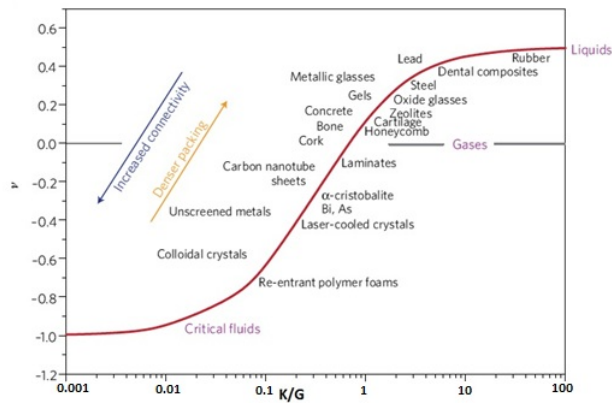


Figura 6.19: Andamento del modulo di Poisson in funzione del rapporto  $K/G$ . Immagine tratta da [47].

Si nota in figura [6.19] come i vetri metallici possiedono un valore del rapporto  $K/G$  di circa 3, a cui corrisponde un modulo di Poisson nell'intorno di 0.4. Ciò indica come questi tipi di materiali, diversamente da quelli cristallini della stessa composizione, posseggano una resistenza alla deformazione tangenziale minore.

Dal momento che l'incertezza associata al modulo di bulk è molto grande, si è scelto di rappresentare in figura [6.20] solamente l'andamento relativo al valor medio di  $K/G$ . Si nota quindi come l'andamento del valor medio del rapporto  $K/G$  permetta di confermare il comportamento meccanico caratteristico della fase amorfa dei film di tungsteno, dal momento che per tutti i campioni  $K/G > 3$ ; a questi valori di  $K/G$  corrisponde un modulo di Poisson elevato che, con le rispettive barre di errore, rientra anch'esso nella banda

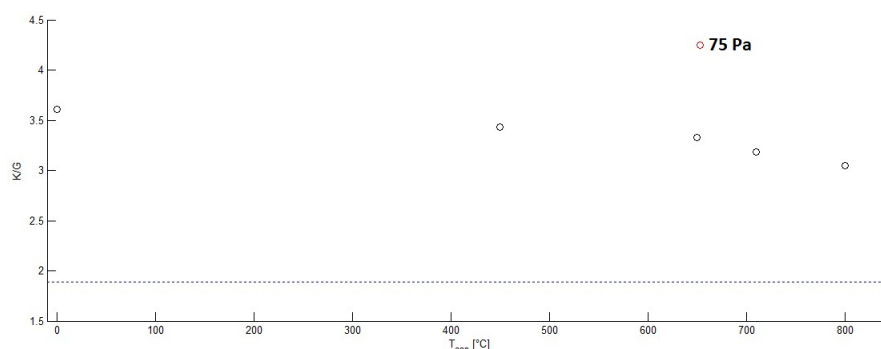


Figura 6.20: Andamento del rapporto  $K/G$  al variare della temperatura di annealing. La linea tratteggiata indica il valore di  $K/G = 1.89$  corrispondente al tungsteno bulk metallico. In nero sono rappresentati i campioni depositi a 40 Pa, mentre in rosso quello a 75Pa.

dei vetri metallici.

Dall'andamento dei moduli elastici di Young, taglio e Poisson e del rapporto  $K/G$  è stato quindi possibile osservare l'influenza della temperatura di annealing sulle proprietà elastiche dei film di tungsteno. Potendo riscaldare i campioni a temperature crescenti è stato dimostrato come ad una progressiva ricristallizzazione degli stessi si verifica un aumento dei moduli elastici del materiale; tuttavia, anche dopo trattamenti termici di annealing ad  $800^{\circ}\text{C}$ , si nota come i valori di  $E$ ,  $G$ ,  $\nu$  e  $K/G$  siano ancora lontani da quelli relativi al tungsteno bulk. E' quindi dimostrato come la ricristallizzazione sia strettamente legata alle caratteristiche strutturali del campione e al tipo di trattamento termico utilizzato: è possibile che, riscaldando il materiale alla stessa temperatura ma per tempi più lunghi, si ottenga un aumento più consistente della percentuale di fase  $\alpha$  del W e un corrispondente aumento dell'ordine strutturale. Questa verifica potrebbe dunque essere un ulteriore passo per la caratterizzazione del comportamento in temperatura di questo tipo di film.

Sempre dallo studio dei moduli elastici, si può concludere come i film di tungsteno analizzati in questo lavoro di tesi mostrino un comportamento elastico in linea con quello riportato in letteratura relativamente ai vetri metallici.

# Conclusioni

L'obiettivo di questo lavoro di tesi è stato la caratterizzazione elastica, tramite spettroscopia Brillouin, di film di tungsteno ottenuti mediante PLD. I campioni sono stati depositati facendo variare la pressione nella camera di deposizione nel range 40 - 75 Pa in modo da ottenere dei film con struttura *amorphous - like*, in grado di simulare le estreme condizioni di danneggiamento da bombardamento di neutroni dei materiali di prima parete di un reattore a fusione nucleare. I campioni di tungsteno sono stati poi sottoposti a processi termici di annealing a temperature crescenti (450 K - 800 K), in modo da valutarne il comportamento in temperatura. I risultati ottenuti permettono di qualificare la spettroscopia Brillouin come un metodo di analisi non distruttiva utile per la caratterizzazione di questo tipo di film. Infatti, tale tecnica si è mostrata sensibile alle diverse morfologie e strutture dei vari campioni di tungsteno. E' stato possibile osservare una variazione delle velocità dei modi acustici superficiali al variare del grado di cristallinità dei film, potendo quindi valutare quantitativamente l'effetto del trattamento termico di annealing sulle proprietà elastiche dei materiali. Sfruttando il metodo della minimizzazione dello scarto quadratico medio tra le velocità sperimentali dei modi acustici superficiali e quelle teoriche, valutate al variare dei parametri liberi del film ( $\rho$  e  $C_{ij}$ ), si sono ottenuti i valori delle costanti elastiche e della densità che caratterizzano il campione. Per tutti i film, applicando il modello di corpo isotropo, per cui le costanti elastiche indipendenti risultano  $C_{44}$  e  $C_{11}$ , è stato possibile determinare la costante  $C_{44}$  con un'elevata precisione; questo è indice della forte sensibilità dell'errore quadratico, e quindi della dipendenza delle velocità delle onde acustiche superficiali, dalle variazioni di tale costante. Per quanto riguarda la determinazione della costante  $C_{11}$ , si

è verificato, invece, come per tutti i film di tungsteno non è stata possibile una sua determinazione con un'elevata precisione.

Una volta determinati valor medio ed incertezza delle costanti elastiche, si sono valutati gli andamenti dei moduli elastici di Young, di taglio, di Poisson e del rapporto K/G al variare della temperatura di annealing, in modo da quantificare l'effetto dei trattamenti termici sulle proprietà elastiche dei campioni. Si è osservato come il valore del modulo di Young relativo al film di tungsteno non sottoposto ad annealing si assesti intorno ai 150 GPa, circa tre volte inferiore a quello proprio del tungsteno bulk e pari a 411 GPa; questo risultato indica come il passaggio dalla fase cristallina a quella amorfa induca una modifica sostanziale dei parametri strutturali caratterizzanti il film, come può essere la distanza interatomica tra gli atomi del materiale. Questo trova riscontro nella stima della densità del film che si assesta su un valore medio di circa  $11.5 \text{ gcm}^{-3}$ , molto minore rispetto a quella del tungsteno bulk e corrispondente a  $19.25 \text{ gcm}^{-3}$ . All'aumentare della temperatura di annealing si verifica un trend crescente del modulo di elasticità, che passa dai 150 GPa a circa 265 GPa dopo un trattamento termico del materiale a  $800^\circ\text{C}$ . Grazie a risultati ottenuti esternamente a questo lavoro di tesi sull'analisi XRD dei campioni, è stato possibile osservare come, parallelamente all'aumento del modulo di Young e quindi della temperatura di annealing, si verifichi una crescita della frazione di fase cristallina e della dimensione dei grani dei film di tungsteno. L'aumento del modulo di elasticità, e quindi della rigidità del materiale, è dovuto pertanto alla nucleazione dei nanocristalli nella matrice amorfa e ad un conseguente aumento dell'energia di legame interatomica, corrispondente ad un riordinamento strutturale. Dall'analisi XRD, in seguito alla comparsa dei picchi di cristallinità del tungsteno intorno ai  $650^\circ\text{C}$ , è lecito pensare che il film cominci a ricristallizzare proprio a  $650^\circ\text{C}$ , il che è sottolineato da un aumento di circa il 35% del modulo elastico; è dimostrato quindi come la temperatura di ricristallizzazione, che per il tungsteno bulk è di circa  $1000^\circ\text{C}$ , sia fortemente dipendente dalla struttura del materiale, in maniera inversamente proporzionale alla concentrazione di difetti e al grado di disordine nel film. Tuttavia, il modulo di Young anche per temperature superiori a quella di ricristallizzazione si assesta su valori ancora nettamente

inferiori rispetto a quello del tungsteno bulk; si può quindi pensare che la ricristallizzazione del materiale non sia ancora completa e che siano necessari maggiori tempi di permanenza dei film ad alta temperatura per portare a termine tale processo. Lo stesso andamento del modulo di Young è stato riscontrato nel modulo di taglio che, partendo da 54 GPa per il campione non riscaldato, si assesta, alla temperatura di annealing di 800°C, a 98 GPa, con un aumento del 37% intorno alla temperatura di ricristallizzazione. Il modulo di Poisson, invece, assume valori superiori ( $\sim 0.4$ ) rispetto a quello relativo al tungsteno bulk e si mantiene quasi costante fino a 710°C, per poi decrescere fino a 0.29 a 800°C. Dallo studio del rapporto K/G, infine, si è dimostrato come, al variare della temperatura di annealing, il valor medio di K/G è quasi costante e pari a circa 3, contro 1.89 del tungsteno bulk.

I risultati ottenuti sui moduli elastici sono stati contestualizzati con lavori presenti in letteratura riguardanti studi sulle proprietà elastiche di film amorfi di altri elementi. E' stato quindi dimostrato come il comportamento dei film di tungsteno quasi-amorfi risulti essere in linea con quello di altri vetri metallici come film amorfi di ferro, nichel e allumina; in generale, si è notato come la struttura quasi-amorfa dei film di tungsteno conferisca al materiale una minore resistenza alla deformazione di taglio, il che è confermato dagli elevati valori del modulo di Poisson, che cadono nella banda 0.31 - 0.44, e del rapporto K/G, e un modulo di elasticità di taglio di molto inferiore rispetto a quello relativo alla fase cristallina.

Concludendo, in ottica di utilizzo del tungsteno come materiale di prima parete in un reattore a fusione nucleare, devono essere contemporaneamente considerati sia una consistente diminuzione della rigidità, dovuta alla possibile *amorfizzazione* del materiale per via del danneggiamento causato dal bombardamento neutronico, sia la possibilità di un progressivo stato di recovery dovuto alle alte temperature di esposizione al plasma, che comunque non sembrano in grado di controbilanciare completamente l'effetto del peggioramento delle proprietà elastiche del materiale in seguito al deterioramento.

# Appendice A

## Derivazione della legge di Hooke generalizzata

Per un materiale conservativo il lavoro prodotto dalle forze esterne sul materiale  $\delta L_{ext}$  deve bilanciare l'aumento dell'energia di deformazione  $\delta U$ . Pertanto

$$\delta L_{ext} = \delta U = \int_V \delta U_0 dV$$

Esplicitando il lavoro esterno come il contributo comprendente le forze di volume  $f_i$  e quelle di superficie  $T_i$  per uno spostamento infinitesimo  $\delta u_i$  si ha che:

$$\int_V \delta U_0 dV = \int_V f_i \delta u_i dV + \int_A T_i \delta u_i dA$$

Sapendo che il legame tra le forze di superficie e gli sforzi è dato da:

$$T_i = \sigma_{ij} n_j$$

applicando il teorema di Gauss è possibile scrivere

$$\begin{aligned} \int_V \delta U_0 dV &= \int_V f_i \delta u_i dV + \int_A (\sigma_{ij} \delta u_i) n_j dA = \\ &= \int_V f_i \delta u_i dV + \int_V \left( \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} \delta u_i + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \sigma_{ij} \right) dV = \int_V \left( \left( f_i + \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} \right) \delta u_i + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \sigma_{ij} \right) dV \end{aligned}$$

Sostituendo le equazioni di equilibrio [2.] si ottiene

$$\int_V \delta U_0 dV = \int_V \sigma_{ij} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} dV = \int_V \frac{1}{2} \left( \sigma_{ij} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \sigma_{ij} \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) dV =$$

$$= \int_V \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right) \sigma_{ij} dV = \int_V \sigma_{ij} \delta \epsilon_{ij} dV$$

Svolgendo l'integrazione

$$\delta U_0 = \sigma_{ij} \delta \epsilon_{ij}$$

Per un materiale elastico l'energia di deformazione dipende quindi solo dal tensore di deformazione:

$$\delta U_0 = \frac{\partial U_0}{\partial \epsilon_{ij}} \delta \epsilon_{ij}$$

Uguagliando i due termini si ottiene:

$$\sigma_{ij} = \frac{\partial U_0}{\partial \epsilon_{ij}}$$

che esprime per l'appunto la dipendenza dell'energia dalle componenti di deformazione. Tenendo conto dell'ipotesi di piccole deformazioni si consideri uno sviluppo in serie arrestato al secondo ordine:

$$U_0 = D_0 + D_{kl} \epsilon_{kl} + D_{klmn} \epsilon_{kl} \epsilon_{mn}$$

da cui

$$\begin{aligned} \sigma_{ij} &= D_{kl} \delta_{ik} \delta_{lj} + D_{klmn} (\delta_{ik} \delta_{lj} \epsilon_{mn} + \delta_{im} \delta_{jn} \epsilon_{kl}) = \\ &= D_{ij} + (D_{ijkl} + D_{klij}) \epsilon_{kl} \end{aligned}$$

tenendo conto che  $D_{ij} = 0$ , ossia che a sforzo nullo corrisponde una deformazione nulla, ed introducendo  $(D_{ijkl} + D_{klij}) = C_{ijkl}$  si ottiene la legge di Hooke generalizzata

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \epsilon_{kl}$$

# Appendice B

## Onde di Lamb in una piastra infinita

Considerando nell'equazione

$$\mathbf{u} = \nabla\phi + (\nabla \times \Psi)$$

la non dipendenza diretta da  $y$  è possibile scrivere:

$$u_x = \frac{\partial\phi}{\partial x} - \frac{\partial\psi_y}{\partial z}$$
$$u_y = -\frac{\partial\psi_z}{\partial x} + \frac{\partial\psi_x}{\partial z}$$
$$u_z = \frac{\partial\phi}{\partial z} + \frac{\partial\psi_y}{\partial x}$$

mentre per la condizione di solenodailità:

$$\frac{\partial\psi_x}{\partial x} + \frac{\partial\psi_z}{\partial z} = 0$$

Sostituendo le espressioni

$$\phi = (A\cos\alpha z + B\sin\alpha z)e^{i(\gamma x - \omega t)}$$

$$\psi_z = (C\cos\beta z + D\sin\beta z)e^{i(\gamma x - \omega t)}$$

$$\psi_y = (E\cos\beta z + F\sin\beta z)e^{i(\gamma x - \omega t)}$$

$$\psi_x = (G\cos\beta z + H\sin\beta z)e^{i(\gamma x - \omega t)}$$



nelle espressioni delle componenti  $u_x, u_y, u_z$  e considerando le condizioni al contorno sul tensore degli sforzi

$$\sigma_{zx} |_{z=\pm b} = \sigma_{zy} |_{z=\pm b} = \sigma_{zz} |_{z=\pm b} = 0$$

esprese in termini del campo di deformazione attraverso la legge di Hooke generalizzata

$$T_{zx} |_{z=\pm b} = (C_{12} + C_{44}) \frac{\partial u_z}{\partial z} + C_{12} \frac{\partial u_x}{\partial x}$$

$$T_{zy} |_{z=\pm b} = C_{44} \frac{\partial u_y}{\partial z}$$

$$T_{zz} |_{z=\pm b} = C_{44} \left[ \frac{\partial u_z}{\partial x} + \frac{\partial u_x}{\partial z} \right]$$

è possibile ottenere un sistema omogeneo di 6 equazioni nei coefficienti A,B,C,D,E,F,G e H:

$$[(C_{12} + 2C_{44})\alpha^2 + C_{12}\gamma^2](A\cos\alpha b + B\sin\alpha b) + i2C_{44}\gamma\beta(-E\sin\beta b + F\cos\beta b) = 0$$

$$[(C_{12} + 2C_{44})\alpha^2 + C_{12}\gamma^2](A\cos\alpha b - B\sin\alpha b) + i2C_{44}\gamma\beta(E\sin\beta b + F\cos\beta b) = 0$$

$$\beta^2(G\cos\beta b + H\sin\beta b) + i\gamma\beta(-C\sin\beta b + D\cos\beta b) = 0$$

$$\beta^2(G\cos\beta b - H\sin\beta b) + i\gamma\beta(C\sin\beta b + D\cos\beta b) = 0$$

$$i2\gamma\alpha(-A\sin\alpha b + B\cos\alpha b) + (\gamma^2 - \beta^2)(E\cos\beta b + F\sin\beta b) = 0$$

$$i2\gamma\alpha(A\sin\alpha b + B\cos\alpha b) + (\gamma^2 - \beta^2)(E\cos\beta b - F\sin\beta b) = 0$$

$$\beta(-C\sin\beta b + D\cos\beta b) + i\gamma(G\cos\beta b + H\sin\beta b) = 0$$

$$\beta(C\sin\beta b + D\cos\beta b) + i\gamma(G\cos\beta b - H\sin\beta b) = 0 \quad (16)$$

Le due equazioni necessarie per rendere il problema determinato sono date dalla condizione di solenoidalità. In seguito alla sostituzione di:

$$c = [(C_{12} + 2C_{44})\alpha^2 + C_{12}\gamma^2]$$

$$d = i2\gamma\alpha$$

$$f = i2C_{44}\gamma\beta$$

$$g = \gamma^2 - \beta^2$$

$$h = i\gamma\beta$$

è possibile ottenere l'equazione secolare nella forma

$$\begin{bmatrix} (i\gamma\cos\beta b) & (\beta\cos\beta b) \\ (\beta^2\cos\beta b) & (h\cos\beta b) \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} (-\beta\sin\beta b) & (i\gamma\sin\beta b) \\ (-h\sin\beta b) & (\beta^2\sin\beta b) \end{bmatrix} \\ \cdot \begin{bmatrix} (c\cos\alpha b) & (f\cos\beta b) \\ (-d\sin\alpha b) & g\sin\beta b \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} (g\cos\beta b) & (d\cos\alpha b) \\ (f\sin\beta b) & (c\sin\alpha b) \end{bmatrix} = 0$$

Le soluzioni dell'equazione secolare sono pertanto riassumibili come:

- **Soluzione I**  $A, B, C, E, F, H = 0, D, G \neq 0$

Imponendo

$$\begin{bmatrix} (i\gamma\cos\beta b) & (\beta\cos\beta b) \\ (\beta^2\cos\beta b) & (h\cos\beta b) \end{bmatrix} = 0$$

si trovano tre distinte soluzioni: (1a)  $\beta = 0$ , (2a)  $\gamma^2 + \beta^2 = 0$  e (3a)  $\cos\beta b = 0$ . Le prime due rappresentano rispettivamente la soluzione banale  $u = 0$  e un modo che non può propagare nel mezzo, mentre la terza soluzione è soddisfatta da un set infinito di valori dati da

$$\beta b = (p - \frac{1}{2})\pi, \quad p = 1, 2, 3, 4, \dots$$

a cui corrisponde un campo di spostamenti

$$u_x = 0 \\ u_y = (\beta G + i\gamma D)(\sin\beta z)e^{i(\gamma x - \omega t)} \\ u_z = 0$$

Ogni valore di  $p$  specifica una soluzione dell'equazione differenziale del moto [2.35] e delle condizioni al contorno. Si avranno dunque  $p$  modi di propagazione noti come *antisymmetric shear horizontal (SH) modes* (AS) in cui il campo di spostamenti risulta essere perpendicolare alla direzione di propagazione dell'onda. I modi AS corrispondono dunque ad onde di taglio polarizzate orizzontalmente con moto paticolare parallelo alla superficie  $z = \pm b$ .

- **Soluzione II**  $A, B, D, E, F, G = 0$  ,  $C, H \neq 0$

In questo caso si ha

$$\begin{bmatrix} (-\beta \sin \beta b) & (i\gamma \sin \beta b) \\ (-h \sin \beta b) & (\beta^2 \sin \beta b) \end{bmatrix} = 0$$

dove, come nel caso precedente, è possibile notare come siano ammesse tre soluzioni: (1b)  $\beta = 0$ , (2b)  $\gamma^2 + \beta^2 = 0$  non accettabili e (3b)  $\sin \beta b = 0$  soddisfatta da un infinito set di valori

$$\beta b = q\pi, \quad q = 0, 1, 2, 3, \dots$$

I modi corrispondenti ai diversi valori di  $q$  permessi sono noti come *symmetrical SH modes* (SS) a cui è associato, come per i modi (AS), un campo di spostamenti perpendicolare rispetto alla direzione di propagazione di cui le componenti saranno:

$$\begin{aligned} u_x &= 0 \\ u_y &= (-\beta H + i\gamma C) \cos \beta z e^{i(\gamma x - \omega t)} \\ u_z &= 0 \end{aligned}$$

Il set di soluzioni date dall'annullamento del primo e del secondo subdeterminante rappresenta la famiglia di modi di taglio che possono propagare in una piastra elastica, isotropa e infinita.

In particolare, si identificano con AS(1) e SS(0) i modi antisimmetrici e simmetrici corrispondenti a  $p = 1$  e  $q = 0$  e analizzando la relazione tra frequenza adimensionale  $\omega b/c_s$  e costante di propagazione  $\gamma b$ , ed esplicitandone il legame reciproco con la velocità di gruppo adimensionale  $c_g/c_s$  e la velocità di fase adimensionale  $c_{ph}/c_s$ , è possibile affermare come per tutti i modi di propagazione ad eccetto del modo SS(0):

$$\begin{aligned} c_{ph}/c_s &= c_{ph}/c_s(\omega b/c_s, \gamma b) = \pm [1 - \pi^2(p - 1/2)^2/(\omega b/c_s)^2]^{-\frac{1}{2}} \\ c_{ph}/c_s &= c_{ph}/c_s(\omega b/c_s, \gamma b) = \pm [1 - \pi^2(p - 1/2)^2/(\omega b/c_s)^2]^{\frac{1}{2}} \end{aligned}$$

sottolineando la dispersività dell'onda viaggiante. E' possibile inoltre individuare una frequenza di taglio corrispondente a  $\Omega_c = (p - \frac{1}{2})\pi$  per cui se (a)  $\omega b/c_s < \Omega_c$  sia la velocità di gruppo che quella di fase diventano immaginarie e il modo non può propagare liberamente; per (b)  $\omega b/c_s = \Omega_c$  invece la velocità di gruppo di un dato modo diventa zero e con essa la costante di propagazione  $\gamma b$ . Come si nota dalla Fig.[2.10] per valori reali di  $\omega b/c_s$  e minori di  $\Omega_c$  allora  $\gamma b$  diventa immaginario puro e il campo di spostamenti associato a questo tipo di soluzione decade esponenzialmente con x; per valori reali della costante di propagazione invece avremo una componente sinusoidale del campo che propaga senza smorzarsi.

Per il modo SS(0) si ha invece che

$$\gamma b = \omega b/c_s$$

dunque sia la velocità di gruppo che quella di fase sono indipendenti dalla frequenza rendendo il primo modo simmetrico l'unico non dispersivo.

La Fig.[2.10] mostra poi come per una data frequenza esiste un numero finito di soluzioni corrispondenti a valori reali di  $\gamma b$  che soddisfino le condizioni di moto SH; di conseguenza, si avrà un numero finito di modi SH che possono propagare liberamente.

- **Soluzione III**  $B, C, D, E, G, H = 0$  ,  $A, F \neq 0$

Anche se la formulazione matematica del terzo subdeterminante non è più complessa di quella dei primi due non è stato ancora possibile trovare in forma analitica delle soluzioni; procedendo per via numerica quindi è possibile risalire alla relazione tra  $\gamma b$  e la frequenza di propagazione. In questo caso, ponendo

$$\begin{bmatrix} (c \cos \alpha b) & (f \cos \beta b) \\ (-d \sin \alpha b) & g \sin \beta b \end{bmatrix} = 0$$

sfruttando le equazioni [2.71] e [2.72] e le relazioni:

$$\frac{C_{12}}{C_{44}} = \frac{2\nu}{1 - 2\nu}$$

$$\frac{2C_{44} + C_{12}}{C_{44}} = \frac{2 - 2\nu}{1 - 2\nu}$$

la relazione di dispersione per questo tipo di modi può essere scritta come

$$\frac{\tan\beta b}{\tan\alpha b} = -\frac{4(\gamma b)^2(\beta b)(\alpha b)}{[(\gamma b)^2 - (\beta b)^2]^2}$$

L'equazione precedente prende il nome di *Rayleigh - Lamb frequency equation* e sottolinea come, dal momento che sia  $\beta b$  che  $\alpha b$  dipendono esclusivamente da  $\gamma b, \omega b/c_s$  e  $\nu$ , sia possibile considerare questa relazione come descrivente il legame diretto tra  $\gamma b$  e  $\omega b/c_s$  con  $\nu$  come parametro.

A questa famiglia di modi è associato un campo di spostamenti del tipo:

$$u_z = (-\alpha A \sin\alpha z - i\gamma F \sin\beta z)e^{i(\gamma x - \omega t)}$$

$$u_y = 0$$

$$u_x = (\beta F \cos\beta z + i\gamma A \cos\alpha z)e^{i(\gamma x - \omega t)}$$

Rispetto alla propagazione SH si hanno due componenti non nulle del campo di spostamenti e il moto totale include una combinazione tra onde di taglio e dilatazionali. In questo caso l'insieme dei vettori  $\mathbf{u}$  del campo di spostamento risulta essere simmetrico rispetto al piano  $z = 0$ . Questo set di soluzioni viene dunque associato ai modi simmetrici o longitudinali (L).

- **Soluzione IV**  $A, C, D, F, G, H = 0$  ,  $B, E \neq 0$

Anche in questo caso le radici dell'equazione

$$\begin{bmatrix} (g \cos\beta b) & (d \cos\alpha b) \\ (f \sin\beta b) & (c \sin\alpha b) \end{bmatrix} = 0$$

sono da ricercarsi per via numerica; in maniera del tutto analoga alla trattazione dei modi longitudinali si ottiene come relazione di dispersione

$$\frac{\tan\beta b}{\tan\alpha b} = -\frac{[(\gamma b)^2 - (\beta b)^2]^2}{4(\gamma b)^2(\beta b)(\alpha b)}$$

in cui è ancora evidente la dipendenza tra  $\gamma b$  e  $\omega b/c_s$  passando da  $\beta b$  e  $\alpha b$ . Diversamente da quanto riportato per i modi longitudinali, la famiglia dei vettori del campo di spostamento che soddisfano l'equazione del moto risulta essere antisimmetrica rispetto al piano centrale della piastra; si ha quindi come per la soluzione III un moto combinato di onde di taglio e di dilatazione arrangiate antisimmetricamente rispetto ad  $z = 0$  il che identifica questo set di soluzioni come l'insieme dei *flexural modes* (F). In particolare, il campo di spostamenti ad essi associato prende la forma di:

$$u_z = (\alpha B \cos \alpha z - i \gamma E \cos \beta z) e^{i(\gamma x - \omega t)}$$

$$u_y = 0$$

$$u_x = (-\beta E \sin \beta z + i \gamma B \sin \alpha z) e^{i(\gamma x - \omega t)}$$

Senza soffermarsi sul metodo numerico adottato per la risoluzione delle equazioni caratteristiche è importante ricordare come nell'analisi dei modi simmetrici e antisimmetrici la frequenza e il modulo di Poisson assumano valori reali, mentre  $\gamma b, \alpha b$  e  $\beta b$  possano essere reali, immaginari puri o complessi. E' importante sottolineare come pur se nella piastra siano presenti moti non accoppiati di onde di taglio (SV) e onde di dilatazione (D) sono proprio le condizioni al contorno di stress-free sulle superfici libere a  $z = \pm b$  a legare questi due modi di propagazione generando quindi l'insieme dei modi (L) ed (F).

# 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).
- [2] G. Signoriello, *Caratterizzazione meccanica di film mediante spettroscopia Brillouin*, tesi di laurea, politecnico di Milano, (2005).
- [3] A. Giuliani, *Caratterizzazione di film di tungsteno, ottenuti mediante la tecnica PLD, attraverso la spettroscopia Brillouin*, tesi di laurea, Politecnico di Milano, (2011).
- [4] A. G. Every, *The elastic properties of solids: static and dynamic principles*, Handbook of elastic properties, (2001).
- [5] G.W.Farnell, *Properties of Elastic Surface Waves*, 109 - 165.
- [6] B. Hillebrands *et al.*, J. Appl. Phys **58**, 3166 (1985).
- [7] O. Hardouin Duparc *et al.*, The American Physical Society **30**, 2042 - 2048 (1984).
- [8] J.A. Forrest *et al.*, Journal of Polymer Science Part B **34**, 3009 - 3016 (1996).
- [9] X. Zhang *et al.*, Physical Review B **58**, 13677 (1998).
- [10] Gui Rong Liu & Z. C. Xi, *Elastic Waves in Anisotropic Laminates*.
- [11] E. Sanz-Velasco *et al.*, Surface Science **126**, 202 - 207 (1983).

- [12] Hua Xia *et al.*, J. Appl. Phys. **75**, 475 (1994).
- [13] T.R. Meeker & A.H. Meitzler, *Modes of Propagation in Plates*.
- [14] Rudra Shyam Bandhu, *Light scattering from acoustic vibrational modes in confined structures*, Ph.D Thesis, The Ohio State University, (2004).
- [15] Don L. Anderson, *Theory of the Earth*, Boston: Blackwell Scientific Publications, (1989).
- [16] L.A. Falkovsky *et al.*, *Surface excitations in metals: Brillouin and Raman light scattering*, (1995).
- [17] 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, 2 th edition in press.
- [18] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, J. Wiley & Sons, 7 th edition (1996).
- [19] G.Bassani, U. Grassano, *Fisica Dello Stato Solido*, edited by Bollati Boinghieri, 2000.
- [20] M. Ohring, *Materials Science of Thin Films*, Academic Press, 2 th edition (2002).
- [21] *The coherent INNOVA 300 series ion laser*. Operator's manual.
- [22] J. R. Sandercock, *Operator Manual for Tandem interferometer*, (1980).
- [23] J.M Vaughan, *The Fabry Perot Interferometer*.
- [24] P.R. Stoddart *et al.*, J. Opt. Soc. Am. B **15**, (1998).
- [25] M.G.Beghi *et al.*, Journal of Applied Physics **81**, 672 (1997).
- [26] T. Blachowicz *et al.*, Journal of Applied Physics **192**, 093519 (2007).
- [27] G.A.F. Seber & C.J. Wild, *Nonlinear regression*, Wiley Interscience (2003).



- [28] Informazioni tratte dal sito *www.webelements.com*.
- [29] Naoaki Yoshida, *Journal of Nuclear Materials* 266 - 269, 197 - 206 (1999).
- [30] M. Kaufmann *et al.*, *Fusion Engineering and Design* **82**, 521 - 527 (2007).
- [31] V. Philipps, *Journal of Nuclear Materials Tungsten as Material for plasma-facing components in fusion devices* (2011).
- [32] C. Belouet, *Applied Surface Science* 96-98 (1996) 630-642
- [33] J. Schou, *Applied Surface Science* 255 (2009) 5191–5198
- [34] A. Bailini *et al.*, *Applied Surface Science* **253**, 8130 - 8135 (2007).
- [35] D. Dellasega *et al.*, *Nanostructured and Amorphous-like Tungsten films grown by Pulsed Laser Deposition*.
- [36] Sukmock Lee *et al.*, *Solid State Communications* **94**, 691 - 693 (1995).
- [37] JongSung Hong *et al.*, *J. Appl. Phys* **70**, 2366 (1991).
- [38] S. Gayathri *et al.*, *Journal of Applied Science* **12**, 1706 - 1709 (2012).
- [39] Chia-Ching Wu *et al.*, *Ceramics International* **38**, 223 - 227 (2012).
- [40] R. Das *et al.*, *Cryst. Res. Technol* **45**, 725 - 731 (2010).
- [41] Ling Zhang *et al.*, *Applied Surface Science* **255**, 1686 - 1691 (2008).
- [42] A. Pezzoli, Tesi di laurea, Politecnico di Milano, 2012.
- [43] A.M. Polomska-Harlick *et al.*, *J. Phys. D:Appl. Phys.* **45**, 075302 (2012).
- [44] G. Abadias *et al.*, *Surface & Coatings Technology* **202**, 844 - 853 (2007).
- [45] L. Dong *et al.*, *Thin Solid Films* **520**, 5328 -5332 (2012).
- [46] M. Grimsditch *et al.*, *Brillouin scattering from amorphous materials at high pressures*, (1988).

- [47] G.N. Greaves *et al.*, Nature Materials *Poisson's ratio and modern materials*, (2011).
- [48] Yujie Wei *et al.*, Materials Science & Engineering **560**, 510 - 517 (2013).
- [49] I. Uytendhouwen *et al.*, Journal of Nuclear Materials **363 - 365**. 1099 - 1103 (2007).
- [50] Z. Dimitrova *et al.*, Materials Research Bulletin **40**, 333–340 (2005).
- [51] K.Q. Qiu *et al.*, Intermetallics **10**, 1283–1288 (2002).
- [52] S.V. Madge *et al.*, Acta Materialia **60**, 4800–4809 (2012).
- [53] W.L. Johnson *et al.*, *Bulk Amorphous Metal, An Emerging Engineering Material*.
- [54] M.Q. Jiang and L.H. Dai, Philosophical Magazine Letters Vol. 90, No. 4, April 2010, 269–277.
- [55] V. Kulikovskiy *et al.*, Surface & Coatings Technology **202**, 1738 – 1745 (2008).
- [56] P. Codde *et al.*, Surface & Coatings Technology **206**, 3567–3571 (2012).
- [57] G Alcalà *et al.*, Nanotechnology **13**, 451–455 (2002).
- [58] Stanka Jovanovic and Cyril Stanley Smith, J. Appl. Phys. **32**, 121 (1961).
- [59] Ann Witvrouw and Frans Spaepen, J. Appl. Phys. **73**, 7344 (1993).
- [60] M.L. Vaillant *et al.*, Scripta Materialia 47 (2002) 19–23.
- [61] T. Soshiroda, M. Koiwa, T. Masumoto, *The internal friction and elastic modulus of amorphous Pd<sub>x</sub>Si and Fe<sub>x</sub>P<sub>y</sub>C alloys*
- [62] J.Gu *et al.*, Materials and Design 47 (2013), **706-710**.
- [63] Y.F. Gao *et al.*, Acta Materialia 59 (2011) **4159–4167**.

[64] Q. Wei *et al.*, APPLIED PHYSICS LETTERS VOLUME 81, NUMBER  
7 (2002)

## Ringraziamenti

Un primo grande ringraziamento va di diritto ai miei genitori, a mio fratello e a tutta la mia famiglia che, per tutti questi cinque anni, mi ha supportato (e sopportato) e spronato a raggiungere la meta della laurea magistrale, grazie di cuore. Un secondo ringraziamento invece è rivolto al Prof. Marco Beghi e al Dott. David Dellasega, senza cui questo lavoro di tesi sarebbe stato impossibile: grazie a voi mi sono appassionato ancora di più alla fisica dei materiali, capendo che il mio futuro sarà nella ricerca, e grazie alla vostra guida sono potuto crescere sia a livello professionale che umano: GRAZIE! Grazie anche a tutti i professori del CeSNEF: sono convinto che uno studente si appassioni veramente alla materia anche perchè un buon professore sia in grado di trasmettere effettivamente questa passione; in questi due anni di laurea magistrale veramente di rado mi è capitato di uscire da lezione senza essere entusiasta degli argomenti trattati e ciò sottolinea la competenza e la capacità dei docenti nello svolgere il loro lavoro.

Come non ringraziare poi la mitica squadra di noi tesisti dell'acquario: giorni e giorni a lavorare supportandoci l'un l'altro e ad affrontare discorsi che spaziavano dai *metodi computazionali per il trasporto di contaminante* ai più frequenti gossip sui politici, calciatori, nuovi talenti musicali e cene e feste di vario genere. Ringrazio quindi (in ordine sparso): il Bomber Marco, per la sua fede varesotta, il cuchu Sam, per aver portato in acquario un grande spirito manageriale e una vena orientale, Davide (Aquilani), per la fede juventina e il Riga, per lo stile di vita sempre da seguire. Un sentito grazie va poi al mio compagno di sventure Lorenzo *Ben-j* Cialfi senza di cui la vita al CeSNEF non sarebbe stata STRAORDINARIA. Un grazie anche a tutti gli altri miei compagni di corso più cari, con cui in questi anni siamo davvero diventati grandi amici: siete tanti e per non dimenticare nessuno vi ringrazio in una sola volta tutti insieme, ma non pensiate che io mi dimentichi di voi!

Grazie poi a tutti i miei amici, quelli veri, che in tutti questi anni hanno creduto in me e mi hanno sempre supportato; in particolare ringrazio voi Michele e Davide per il supporto e l'amicizia che avete sempre dimostrato.

Infine, il ringraziamento più grande è ovviamente destinato a te, Fede: sei

stata la persona con cui ho passato e condiviso tutti i momenti più belli e intensi della mia vita; sei sempre stata un punto di riferimento, anche quando si trattava di portare avanti gli studi universitari con la tua perseveranza e tanta voglia di fare, dandomi sempre un grande stimolo e facendomi crescere e diventare quello che sono. Ci sei sempre stata e insieme abbiamo affrontato e superato tutti gli ostacoli che ci si sono presentati davanti in questi anni. Tutto quello che sono e che ho raggiunto lo devo praticamente a te; grazie per avermi arricchito anche dal punto di vista umano, con la tua voglia di viaggiare e di portarmi in posti stupendi. Senza di te probabilmente l'unica attrazione visitata sarebbe stato il bunker del Parco Europa!!! Grazie di cuore per tutto quello che hai fatto per me: *“tu sei una persona di quelle che si incontrano quando la vita decide di farti un regalo”...*