

**POLITECNICO DI MILANO**

Scuola di Ingegneria Industriale e dell'Informazione

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Nucleare



**MODI ACUSTICI DI CRISTALLI FONONICI A  
SIMMETRIA ESAGONALE**

**Relatore: Prof. Marco G. BEGHI**

**Tesi di Laurea di:  
Michele CAFAGNA  
Matr. 786454**

**Anno Accademico 2013-2014**



*Alla mia famiglia*

*“C’è una forza motrice più forte del vapore, dell’elettricità e dell’energia atomica: la volontà.”*

Albert Einstein



# Indice

<b>Sommario</b>	<b>XV</b>
<b>Abstract</b>	<b>XVII</b>
<b>1 Introduzione</b>	<b>1</b>
1.1 Contesto . . . . .	1
1.2 Obiettivi della tesi . . . . .	2
1.3 Struttura della tesi . . . . .	3
<b>2 Proprietà elastiche dei solidi: principi statici e dinamici</b>	<b>5</b>
2.1 Introduzione . . . . .	5
2.2 Proprietà elastiche dei solidi: principi statici . . . . .	5
2.3 Proprietà elastiche dei solidi: principi dinamici . . . . .	12
2.4 Onde di volume . . . . .	13
2.5 Onde di superficie . . . . .	15
2.5.1 Mezzi semi-infiniti: onde di Rayleigh . . . . .	17
2.5.2 Film non supportati . . . . .	20
2.5.3 Film supportati: generalità . . . . .	21
2.5.4 Film supportato lento su substrato veloce . . . . .	22
2.5.5 Film supportato veloce su substrato lento . . . . .	25
2.5.6 Film supportato e substrato con proprietà simili . . . . .	25
2.5.7 Interfaccia solido-solido: onde di Stoneley . . . . .	25

<b>3</b>	<b>Biossido di Titanio e modello del cristallo fononico</b>	<b>27</b>
3.1	Introduzione . . . . .	27
3.2	Titanio . . . . .	28
3.3	Biossido di titanio . . . . .	28
3.3.1	Fotocatalisi . . . . .	31
3.3.2	Idrofilia fotoindotta . . . . .	32
3.3.3	Applicazione alle celle fotovoltaiche . . . . .	33
3.3.4	DSSCs: Dye-Sensitized Solar Cells (celle di Grätzel)	35
3.4	Modellizzazione del film . . . . .	38
3.5	Cristalli fononici (Phononic Crystals o PCs) . . . . .	45
3.5.1	Introduzione . . . . .	45
3.5.2	Struttura del cristallo fononico . . . . .	45
3.5.3	Modello matematico . . . . .	46
<b>4</b>	<b>Principi di analisi FEM</b>	<b>51</b>
4.1	Introduzione . . . . .	51
4.2	Metodo di funzionamento . . . . .	52
4.3	Discretizzazione agli elementi finiti:	
	equazione agli autovalori . . . . .	54
<b>5</b>	<b>Mezzo omogeneo infinito</b>	<b>57</b>
5.1	Introduzione . . . . .	57
5.2	Descrizione del software . . . . .	58
5.3	Modello omogeneo e isotropo in alluminio . . . . .	59
<b>6</b>	<b>Modellizzazione di un film nanostrutturato</b>	<b>67</b>
6.1	Introduzione . . . . .	67
6.2	Cella esagonale di film omogeneo ed infinito di $TiO_2$ . .	70
6.3	Cella esagonale nanostrutturata di $TiO_2$ . . . . .	77
6.3.1	Poisson: $\nu_{\text{matr}} = \nu_{\text{col}} = \mathbf{0.28}$ . . . . .	81

6.3.2	Poisson: $\nu_{\text{matr}} = \nu_{\text{col}} = \mathbf{0.35}$ . . . . .	85
6.3.3	Poisson: $\nu_{\text{col}} = \mathbf{0.28}$ $\nu_{\text{matr}} = \mathbf{0.35}$ . . . . .	89
6.4	Cella esagonale nanostrutturata free-standing di $TiO_2$ .	93
6.4.1	Poisson: $\nu_{\text{matr}} = \nu_{\text{col}} = \mathbf{0.28}$ . . . . .	98
6.4.2	Poisson: $\nu_{\text{matr}} = \nu_{\text{col}} = \mathbf{0.35}$ . . . . .	101
6.4.3	Poisson: $\nu_{\text{col}} = \mathbf{0.28}$ $\nu_{\text{matr}} = \mathbf{0.35}$ . . . . .	105
<b>7</b>	<b>Primo modello di un film supportato</b>	<b>111</b>
7.1	Introduzione . . . . .	111
7.2	Cella esagonale nanostrutturata del film supportato . .	112
<b>8</b>	<b>Conclusioni</b>	<b>125</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>127</b>
	<b>Ringraziamenti</b>	<b>131</b>





# Elenco delle figure

2.1	Configurazione del corpo materiale dallo stato indeformato a quello deformato . . . . .	6
2.2	Relazione sforzo-deformazione per materiale: (a)lineare elastico, (b) non lineare elastico, (c)-(d)-(e)-(f) non elastici	8
2.3	Geometria di riferimento per il problema dinamico superficiale . . . . .	17
2.4	Andamento delle ampiezze dell'onda di Rayleigh con la distanza. Immagine tratta da [4] . . . . .	19
2.5	Sistema di riferimento adottato per lo studio di film depositati su substrati semi-infiniti . . . . .	21
2.6	Relazione di dispersione relativa ai primi cinque modi di superficie per un film di W amorfo su substrato di Si .	23
3.1	Struttura cristallina del titanio . . . . .	28
3.2	Polvere di biossido di titanio . . . . .	29
3.3	Cella unitaria dell'anatasio. Gli atomi del Ti sono rappresentati in rosso mentre quelli dell'O sono rappresentati in verde . . . . .	30
3.4	Meccanismo di fotocatalisi su biossido di titanio . . . . .	31
3.5	Angolo di contatto delle superfici di materiale . . . . .	32

3.6	Sistema salva energia, usando film di biossido di Titanio su edificio . . . . .	33
3.7	Esempio di una cella fotovoltaica standard usata per la produzione di energia elettrica . . . . .	34
3.8	Giunzione p-n . . . . .	35
3.9	Esempio di celle di Grätzel: la vernice serve ad aumentare la quantità di luce assorbita dalla cella . . . . .	36
3.10	Schema di funzionamento della cella di Grätzel . . . . .	37
3.11	Immagini al microscopio a scansione elettronica (SEM), nano-struttura del biossido di titanio depositato tramite PLD alle pressioni indicate. . . . .	39
3.12	Immagini al microscopio a scansione elettronica (SEM), nano-struttura del biossido di titanio depositato tramite PLD. . . . .	40
3.13	Immagini al microscopio a scansione elettronica (SEM), nano-struttura del biossido di titanio depositato tramite PLD a 5 Pa. (100nm) [18] . . . . .	41
3.14	Immagini al microscopio a scansione elettronica (SEM), nano-struttura del biossido di titanio depositato tramite PLD a 7 Pa. (100nm) [18] . . . . .	41
3.15	Immagini al microscopio a scansione elettronica (SEM), nano-struttura del biossido di titanio depositato tramite PLD a 10 Pa. (100nm) . . . . .	43
3.16	Immagini al microscopio a scansione elettronica (SEM), nano-struttura del biossido di titanio depositato tramite PLD a 10 Pa. (200nm) . . . . .	43

3.17	Immagini al microscopio a scansione elettronica (SEM), nano-struttura del biossido di titanio depositato tramite PLD a 10 Pa. (1000nm) . . . . .	44
3.18	Struttura cristallo fononico esagonale bidimensionale . . . . .	46
3.19	Relazione tra spazio reale e spazio $\mathbf{k}$ . Immagine tratta da [10] . . . . .	47
3.20	Prima zona di Brillouin per un reticolo quadrato. Tutti i valori di $\mathbf{k}$ al di fuori possono essere raggiunti dall'interno della zona aggiungendo $\mathbf{G}$ . Immagine tratta da [10] . . . . .	49
5.1	Moduli del software COMSOL 4.4 e possibili interfacce con altri software . . . . .	59
5.2	Imposizione delle condizioni al contorno per il problema cubico . . . . .	60
5.3	Geometria del modello 2D e relativa mesh . . . . .	61
5.4	Geometria del modello e relativa mesh . . . . .	62
5.5	Prima zona di Brillouin per reticolo quadrato. Il parametro reticolare è indicato con $a$ . . . . .	62
5.6	Modo trasversale di taglio orizzontale, Modo trasversale di taglio verticale, Modo longitudinale valutati nel punto X della zona irriducibile di Brillouin. Le frecce rappresentano la polarizzazione dei modi . . . . .	63
5.7	Relazione di dispersione per cella cubica omogenea ed isotropa in alluminio. Modello 2D in nero, modello 3D in blu. . . . .	64
5.8	Relazione di dispersione per cella cubica omogenea ed isotropa in alluminio. Modello 3D. . . . .	64

5.9	Relazione di dispersione per cella cubica omogenea ed isotropa in alluminio tratta da [10] . . . . .	65
6.1	Zona di Brillouin e zona irriducibile per reticolo esagonale	68
6.2	Geometria del modello a struttura esagonale . . . . .	70
6.3	Geometria del modello esagonale 2D . . . . .	72
6.4	36 elementi . . . . .	73
6.5	235 elementi . . . . .	73
6.6	763 elementi . . . . .	74
6.7	1687 elementi . . . . .	74
6.8	5081 elementi . . . . .	75
6.9	Relazione di dispersione per reticolo esagonale, $\nu = 0.28$ . In colore nero il modello $2D$ , in colore blu il modello $3D$	75
6.10	Modi trasversali e longitudinali a bassa frequenza . . .	76
6.11	Geometria del modello colonnare nanostrutturato esagonale . . . . .	78
6.12	Relazione di dispersione del modello colonnare nanostrutturato, $\nu = 0.28$ . . . . .	79
6.13	Relazione di dispersione del modello colonnare nanostrutturato, $\rho_{matr} = 0.9\rho_{col}$ , $\nu = 0.28$ , $r = 0.3l$ . . . . .	82
6.14	Relazione di dispersione del modello colonnare nanostrutturato, $\rho_{matr} = 0.9\rho_{col}$ , $\nu = 0.28$ , $r = 0.47l$ . . . . .	83
6.15	Relazione di dispersione del modello colonnare nanostrutturato, $\rho_{matr} = 0.6\rho_{col}$ , $\nu = 0.28$ , $r = 0.3l$ . . . . .	84
6.16	Relazione di dispersione del modello colonnare nanostrutturato, $\rho_{matr} = 0.6\rho_{col}$ , $\nu = 0.28$ , $r = 0.47l$ . . . . .	84
6.17	$\rho_{matr} = 0.6\rho_{col}$ , $\nu = 0.28$ , $r = 0.47l$ . . . . .	85
6.18	$\rho_{matr} = 0.6\rho_{col}$ , $\nu = 0.28$ , $r = 0.47l$ . . . . .	85

6.19	Relazione di dispersione del modello colonnare nanostrutturato, $\nu = 0.35$ . . . . .	86
6.20	Relazioni di dispersione per $\rho_{matr} = 0.9\rho_{col}$ , $\nu = 0.35$ . .	87
6.21	Relazioni di dispersione per $\rho_{matr} = 0.6\rho_{col}$ , $\nu = 0.35$ . .	88
6.22	Relazioni di dispersione per $\rho_{matr} = \rho_{col}$ , . . . . .	90
6.23	Relazioni di dispersione per $\rho_{matr} = 0.9\rho_{col}$ , . . . . .	91
6.24	Relazioni di dispersione per $\rho_{matr} = 0.6\rho_{col}$ . . . . .	92
6.25	Onda longitudinale nel punto $M$ . . . . .	93
6.26	Relazioni di dispersione per film omogeneo, $\nu = 0.28$ . .	95
6.27	Campo degli spostamenti per onda di Lamb antisimmetrica . . . . .	96
6.28	Spostamenti per onda di Lamb antisimmetrica per film sottile . . . . .	96
6.29	Onda superficiale in direzione $x$ . . . . .	96
6.30	Densità di energia elastica per l'onda superficiale considerata in direzione $x$ . . . . .	97
6.31	Relazione di dispersione del modello colonnare nanostrutturato, $\rho_{matr} = 0.9\rho_{col}$ , $\nu = 0.28$ , $r = 0.3l$ . . . . .	99
6.32	Relazione di dispersione del modello colonnare nanostrutturato, $\rho_{matr} = 0.9\rho_{col}$ , $\nu = 0.28$ , $r = 0.47l$ . . . . .	99
6.33	Relazione di dispersione del modello colonnare nanostrutturato, $\rho_{matr} = 0.6\rho_{col}$ , $\nu = 0.28$ , $r = 0.3l$ . . . . .	100
6.34	Relazione di dispersione del modello colonnare nanostrutturato, $\rho_{matr} = 0.6\rho_{col}$ , $\nu = 0.28$ , $r = 0.47l$ . . . . .	100
6.35	Campo degli spostamenti del ramo colorato in blu a frequenza minore, $r = 0.3l$ $\nu = 0.28$ . . . . .	101
6.36	Campo degli spostamenti del ramo colorato in blu a frequenza maggiore, $r = 0.3l$ $\nu = 0.28$ . . . . .	101

6.37	Relazione di dispersione del modello colonnare nano-strutturato, $\nu = 0.35$ . . . . .	102
6.38	Relazioni di dispersione per $\rho_{matr} = 0.9\rho_{col}$ , $\nu = 0.35$ . .	103
6.39	Relazioni di dispersione per $\rho_{matr} = 0.6\rho_{col}$ , $\nu = 0.35$ . .	104
6.40	Campo degli spostamenti per il ramo evidenziato in colore rosso, $r = 0.47$ . . . . .	105
6.41	Campo degli spostamenti per il ramo evidenziato in colore rosso, $r = 0.47$ . . . . .	105
6.42	Relazioni di dispersione per $\rho_{matr} = \rho_{col}$ , . . . . .	106
6.43	Campo di spostamenti dell'onda di Lamb simmetrica .	107
6.44	Relazioni di dispersione per $\rho_{matr} = 0.9\rho_{col}$ , . . . . .	108
6.45	Relazioni di dispersione per $\rho_{matr} = 0.6\rho_{col}$ . . . . .	109
7.1	Geometria e mesh del modello film su substrato di silicio	113
7.2	Variazione della curva di dispersione in termini di velocità e del parametro $kh$ per il modo sagittale indicato con $D_1$ in relazione al modo di Rayleigh di oro su quarzo fuso variando lo spessore del substrato, $H_{substrato} = 9H_{film}, 20H_{film}, 100H_{film}$ . Immagine tratta da [5] . . .	114
7.3	Relazione di dispersione in direzione $\Gamma - M$ $\rho_{matr} = \rho_{col}$	116
7.4	Esempio di onda stazionaria in direzione $z$ . . . . .	117
7.5	Esempio di onda di superficie in $z = -H_{substrato}$ . . . . .	117
7.6	Onda di superficie e campo di spostamento $\rho_{col} = \rho_{matr}$ , $r = 0.3l$ . . . . .	118
7.7	Onda di superficie e campo di spostamento $\rho_{col} = \rho_{matr}$ , $r = 0.3l$ . . . . .	119
7.8	Onda di Sezawa e campo di spostamento $\rho_{col} = \rho_{matr}$ , $r = 0.3l$ . . . . .	119
7.9	Onda di Love di ordine superiore $\rho_{col} = \rho_{matr}$ , $r = 0.3l$	120

7.10	Onda di Rayleigh nella colonna $\rho_{col} = \rho_{matr}$ , $r = 0.47l$ .	120
7.11	Onda di Rayleigh nella matrice $\rho_{col} = \rho_{matr}$ , $r = 0.47l$	121
7.12	Onda di Rayleigh nella matrice $\rho_{col} = 0.9\rho_{matr}$ , $r = 0.3l$	121
7.13	Onda di superficie e campo di spostamento $\rho_{col} = 0.6\rho_{matr}$ , $r =$ $0.3l$ . . . . .	122
7.14	Onda di superficie e campo di spostamento $\rho_{col} = 0.6\rho_{matr}$	123
7.15	Onda di superficie e campo di spostamento $\rho_{col} = 0.6\rho_{matr}$ e $r = 0.3l$ . . . . .	123
7.16	Onda di superficie e campo di spostamento $\rho_{col} = 0.6\rho_{matr}$ e $r = 0.47l$ . . . . .	124





# Elenco delle tabelle

2.1	Proprietà di simmetria dei modi di Lamb . . . . .	20
3.1	Struttura cristallina del titanio . . . . .	29
5.1	Proprietà alluminio isotropo . . . . .	59
6.1	Valori medi selezionati per modellizzare il film di $TiO_2$ .	71
6.2	Parametri del film nanostrutturato, $\nu_{matr} = \nu_{col} = 0.28$	82
6.3	Parametri del film nanostrutturato, $\nu_{matr} = \nu_{col} = 0.35$	85
6.4	Parametri del film nanostrutturato, $\nu_{matr} = 0.35$ $\nu_{col} =$ 0.28 . . . . .	89
6.5	Parametri del film nanostrutturato, $\nu_{matr} = \nu_{col} = 0.28$	98
6.6	Parametri del film nanostrutturato, $\nu_{matr} = \nu_{col} = 0.35$	101
6.7	Parametri del film nanostrutturato, $\nu_{matr} = 0.35$ $\nu_{col} =$ 0.28 . . . . .	105



# Sommario

I traguardi raggiunti in campo tecnico-scientifico hanno permesso la produzione e deposizione di film nanostrutturati dalle caratteristiche di primario interesse. L'estrema varietà di morfologie e di proprietà impone la necessità di poter ricorrere a strumenti di caratterizzazione adeguati. In particolare i metodi basati sulle eccitazioni vibrazionali, come la spettroscopia Brillouin, sono un buon mezzo per la caratterizzazione delle proprietà elastiche. Il biossido di titanio,  $TiO_2$ , è un materiale, particolarmente versatile, che si presta a molteplici impieghi; alcuni di questi possono trarre vantaggio dalle peculiarità di un film nanostrutturato. Risultati sperimentali preliminari ottenuti su nanostrutture colonnari indicano che gli spettri Brillouin sono particolarmente sensibili a piccole differenze della nanostruttura. Tuttavia l'interpretazione dei risultati richiede l'ausilio di un'adeguata modellazione. Obiettivo di questa tesi è quindi la modellazione dei modi vibrazionali di materiali nanostrutturati colonnari. L'approccio che si è dimostrato più praticabile è la schematizzazione in termini di cristallo fononico, analizzato mediante la tecnica degli elementi finiti; la presente tesi è probabilmente il primo tentativo in questa direzione. I risultati ottenuti sono promettenti ma, data la complessità dei modi vibrazionali nei film nanostrutturati, e le difficoltà riscontrate nella costruzione del modello, l'analisi qui presentata è lungi dall'essere esaustiva e apre la strada ad ulteriori approfondimenti.



# Abstract

The goals reached in scientific-technical field have allowed the production and deposition of nanostructured films with very interesting characteristics. Extreme variety of morphologies and properties imposes the need for using appropriate tools for characterization. Particularly, the methods based on vibrational excitations, such as Brillouin spectroscopy, are a good means for the characterization of the elastic properties. The titanium dioxide,  $TiO_2$ , is a very versatile material, useful to many applications; some of these can take advantage by the characteristics of a nanostructured film. Preliminary experimental results, obtained on columnar nanostructures, indicate that the Brillouin spectra are very sensitive to small differences in the nanostructure. However, the interpretation of the results requires the use of appropriate modeling. The aim of this thesis is, therefore, the modeling of the vibrational modes of columnar nanostructured materials. The approach that has proven most viable is the description in terms of phononic crystals, analyzed by the finite element technique; this thesis is probably the first attempt on this direction. The results are promising, but because of the complexity of the vibrational modes in nanostructured films and the difficulties encountered in the construction of the model, the analysis presented here is far to be complete and shows a way for further studies.



# Capitolo 1

## Introduzione

La continua innovazione tecnologica nel campo dei materiali ha portato enormi benefici di carattere economico ed industriale. Le nuove tecnologie, per le loro caratteristiche rivoluzionarie, hanno reso accessibile la manipolazione e la creazione di film di materiali micro e nanostrutturati, con caratteristiche fisiche in grado di dare importanti risposte a problemi fondamentali nei più svariati settori dell'industria moderna.

### 1.1 Contesto

Nel Laboratorio Materiali Micro- e Nanostrutturati del Dipartimento di Energia del Politecnico di Milano una tecnica ampiamente utilizzata è la deposizione di film sottili attraverso la metodologia della PLD (Pulsed Laser Deposition). Questa tecnica, che utilizza piume di plasma di particelle ablate ed ionizzate, permette un controllo fine della nanostruttura nel film generato mediante un'opportuna modulazione dei parametri di processo. Un materiale nanostrutturato è caratterizzato da un'organizzazione costitutiva di dimensioni dell'ordine dei nanometri: si capisce immediatamente come le dimensioni, l'estrema varietà di morfologie e di caratteristiche ottenibili attraverso la tecnica della PLD

necessitano di strumenti di caratterizzazione adeguati e non limitati alle classiche prove meccaniche. Una delle tecniche più utilizzate a questo scopo e sulla quale si sono condotte svariate campagne di ricerca è la spettroscopia Brillouin. Essa consiste nel sondare, tramite luce laser inviata sul target, le onde acustiche che si propagano all'interno di un film e nel substrato che supporta il film stesso. Lo scattering Brillouin (BS) dipende da fenomeni statistici e avviene in un mezzo fisico per via dell'interazione della luce con le inhomogeneità dinamiche. Queste inhomogeneità sono causate dalle fluttuazioni termiche del mezzo e possono essere viste come una sovrapposizione di onde acustiche (fononi termici) che si propagano in tutte le direzioni. Le eccitazioni vibrazionali dei film omogenei sono state analizzate in dettaglio. Per i film nanostrutturati le ricerche sperimentali finora condotte mostrano che i risultati ottenuti per film compatti sono applicabili solo parzialmente, suggerendo l'esistenza di eccitazioni vibrazionali le cui caratteristiche non sono ancora ben comprese. Pertanto, la possibilità di sfruttare la spettroscopia Brillouin per la caratterizzazione di film nanostrutturati appare promettente, ma necessita dello sviluppo di una modellazione specifica. Il tutto è ulteriormente complicato dalla eventuale non omogeneità del film. Il presente lavoro di tesi nasce quindi dall'esigenza di trovare una metodologia di studio delle caratteristiche proprie dei modi vibrazionali nei film nanostrutturati.

## 1.2 Obiettivi della tesi

Questo lavoro di tesi rappresenta uno dei primi tentativi di modellazione dei modi vibrazionali che si propagano in un film con nanostrutturazione di tipo colonnare in grado di supportare le onde acustiche. Come materiale di riferimento si è scelto il biossido di titanio, il quale



si presta a svariate applicazioni tecnologiche e la cui versatilità dovrebbe essere amplificata dall'organizzazione in colonne nanometriche. Lo scopo sarà perseguito approssimando il film di materiale ad un cristallo fononico perfetto bidimensionale, ovvero una struttura che presenta caratteristiche *elastiche* periodiche in due direzioni dello spazio. Attraverso la configurazione di cristallo perfetto si attuerà una forte semplificazione del sistema, poichè si trascurano tutti i difetti che necessariamente sono presenti all'interno della struttura di un film reale. Nello sviluppo del lavoro si è notato che la letteratura scientifica risulta ancora poco matura sulla modellizzazione dei cristalli fononici, in particolare riguardo allo studio di essi attraverso il metodo ad elementi finiti, presentando soltanto approcci parziali e semplificati al problema della propagazione dei modi acustici. Si è deciso quindi di utilizzare l'analisi per elementi finiti offerta dallo strumento software COMSOL Multiphysics, già utilizzata nel campo dei cristalli fotonici (cristalli che presentano caratteristiche *dielettriche* periodiche e che sfruttano la propagazione delle onde elettromagnetiche), valutandone l'efficacia come mezzo di studio per future e più approfondite modellizzazione dei modi vibrazionali in film nanostrutturati.

### 1.3 Struttura della tesi

Dopo questa introduzione, il presente lavoro di tesi si articolerà secondo la seguente struttura:

- Nel capitolo 2 si proporrà una descrizione teorica della propagazione di onde acustiche nei solidi per comprenderne il legame con le proprietà elasto-meccaniche del materiale.

- Nel capitolo 3 verranno descritte le possibili applicazioni del biossido di titanio e le caratteristiche generali dei cristalli fononici.
- Nel capitolo 4 si proporranno alcuni fondamenti teorici utili alla comprensione dell'analisi per elementi finiti, metodo di risoluzione delle equazioni utilizzato dal software COMSOL Multiphysics.
- Nel capitolo 5 si descriverà un primo utilizzo del software per descrivere il modello di un materiale omogeneo a geometria cubica.
- Nel capitolo 6 si descriverà ampiamente il modello di un film nanostrutturato.
- Nel capitolo 7 si valuterà un primo modello per il film supportato da substrato.

## Capitolo 2

# Proprietà elastiche dei solidi: principi statici e dinamici

### 2.1 Introduzione

Nel presente capitolo verranno descritte le onde acustiche e la loro relazione con le proprietà meccaniche del materiale in cui si propagano. Poichè non si desidera ripresentare in questa sede argomenti già ampiamente trattati nei testi specialistici di meccanica dei solidi, si rimanda ad essi per una descrizione più rigorosa e completa. [14]

### 2.2 Proprietà elastiche dei solidi: principi statici

I corpi reali, a differenza del modello fisico del corpo rigido, sono entità *deformabili*. Risulta quindi necessario mettere in relazione sforzi e deformazioni per comprendere le caratteristiche strutturali e valutarne le proprietà. In relazione alla Fig.2.1, fissiamo un sistema di assi cartesiani  $(x_1, x_2, x_3)$  nel quale collocare un corpo solido nel suo stato di equilibrio (cioè non soggetto ad alcuna sollecitazione esterna). Indichiamo poi con  $\mathbf{X} \equiv (x_1, x_2, x_3)$  un generico punto del corpo. A

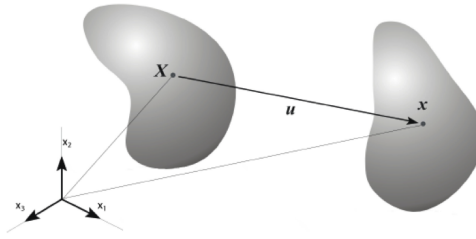


Fig. 2.1: Configurazione del corpo materiale dallo stato indeformato a quello deformato

differenza della traslazione e della rotazione che rappresentano delle isometrie (trasformazioni che mantengono inalterate le distanze tra i punti), una deformazione altera la distanza tra una qualsiasi coppia di punti del corpo. Sotto deformazione, il generico punto muta la sua posizione iniziale  $\mathbf{X}$  muovendosi verso la posizione individuata dal vettore  $\mathbf{x}(\mathbf{X})$  ed eseguendo uno spostamento pari al *vettore spostamento*  $\mathbf{u} = \mathbf{x}(\mathbf{X}) - \mathbf{X}$ . La variazione di configurazione di un corpo continuo, per effetto di una qualsiasi causa fisica, può essere definita tramite il vettore spostamento di ogni punto, nel passaggio dalla geometria iniziale indeformata a quella deformata. 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 dallo stato iniziale a quello finale attraverso il tensore derivato del vettore campo di spostamenti. Analizzando il tensore derivato del vettore campo di spostamenti:

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

risulta comodo scomporlo come segue

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

Nella (2.2) la parte simmetrica di  $U_{ij}$ , ovvero  $\epsilon_{ij}$ , prende il nome di *tensor delle deformazioni*. Gli elementi sulla diagonale del tensore delle deformazioni descrivono le deformazioni lungo gli assi principali, mentre gli elementi fuori diagonale descrivono deformazioni angolari. La parte antisimmetrica  $\omega_{ij}$  rappresenta invece il *tensor delle rotazioni* poichè descrive la rotazione rigida subita dal corpo durante il cambiamento di configurazione.

Quando un solido si deforma, ogni elementino di materia è sottoposto all'azione delle forze di deformazione, attribuibili ad una causa esterna o direttamente all'azione dei volumetti adiacenti, i quali rispettano le equazioni cardinali di equilibrio del corpo rigido, dal momento che ogni elemento può essere considerato in quiete. Il corpo risente quindi di uno stato di sforzo  $\sigma_{ij}$  descritto dalla *relazione di Cauchy*:

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ik} n_{kj} \quad (2.3)$$

L'indice  $i$  indica il piano su cui è definita la componente della forza mentre l'indice  $j$  indica la direzione di applicazione della componente di tale forza;  $n_{kj}$  è il versore normale alla superficie  $k$  con direzione  $j$ . Desideriamo concentrare la nostra attenzione sui materiali lineari elastici: analizzando la fig.2.2 si nota come un materiale lineare elastico presenta una relazione biunivoca tra sforzi e deformazioni. Questa relazione è detta *legge di Hooke generalizzata* e, utilizzando la notazione di Einstein, può essere indicata come segue:

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \epsilon_{kl} \quad (2.4)$$

I coefficienti  $C_{ijkl}$  qui introdotti, dipendono dal tipo di materiale costituente e sono chiamati *costanti elastiche*. Per un generico materiale

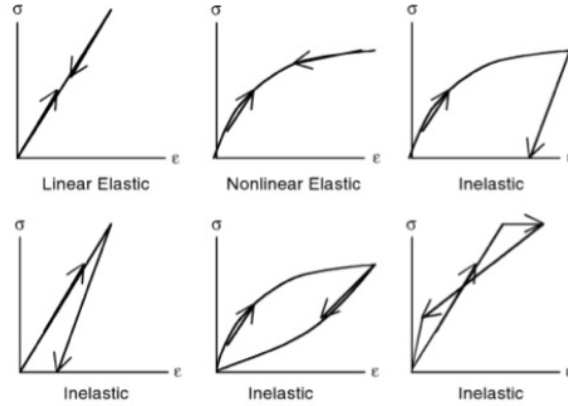


Fig. 2.2: Relazione sforzo-deformazione per materiale: (a)lineare elastico, (b) non lineare elastico, (c)-(d)-(e)-(f) non elastici

esistono teoricamente 81 costanti elastiche, dal momento che gli indici  $i,j,k,l$  possono assumere, ciascuno, valori numerici da 1 a 3. Tuttavia, tramite considerazioni sulla simmetria del tensore degli sforzi e delle deformazioni, si può dimostrare che non tutte le 81 costanti sono tra loro indipendenti. Infatti si può notare che:

$$C_{ijkl} = C_{jikl} = C_{jilk} \quad (2.5)$$

Questa considerazione riduce a 36 le costanti indipendenti. Poichè inoltre stiamo considerando materiali a comportamento elastico, per i quali l'energia di deformazione dipende soltanto dal tensore di deformazione, si ha un'ulteriore semplificazione data dalla seguente simmetria:

$$C_{ijkl} = C_{klij} \quad (2.6)$$

che porta ad avere 21 costanti indipendenti. Il caso più generale possibile, ovvero quello del generico corpo anisotropo, è quindi descrivibile dal seguente legame matriciale (in questa tesi si farà sempre uso della

notazione ad indici contratti):

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{21} & C_{31} & C_{41} & C_{51} & C_{61} \\ C_{12} & C_{22} & C_{32} & C_{42} & C_{52} & C_{62} \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & C_{43} & C_{53} & C_{63} \\ C_{14} & C_{24} & C_{34} & C_{44} & C_{54} & C_{64} \\ C_{15} & C_{25} & C_{35} & C_{45} & C_{55} & C_{65} \\ C_{16} & C_{26} & C_{36} & C_{46} & C_{56} & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \epsilon_3 \\ \gamma_4 \\ \gamma_5 \\ \gamma_6 \end{bmatrix} \quad (2.7)$$

È possibile dimostrare che, se il materiale presenta una risposta simmetrica rispetto a qualche piano o asse, il numero di costanti elastiche indipendenti si riduce ulteriormente. Ad esempio, un corpo a simmetria esagonale presenta un asse e tre piani di simmetria. In tal caso esistono 6 diverse costanti elastiche, delle quali solo 5 sono indipendenti. La (2.7) allora assume la forma:

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \epsilon_3 \\ \gamma_4 \\ \gamma_5 \\ \gamma_6 \end{bmatrix} \quad (2.8)$$

con:

$$C_{66} = \frac{C_{11} - C_{12}}{2} \quad (2.9)$$

Nel caso di massima simmetria (3 assi di simmetria e 3 piani di simmetria), cioè in presenza di un solido isotropo, è possibile verificare che le costanti elastiche indipendenti sono soltanto 2. In conseguenza di ciò, la conoscenza di soli due elementi della matrice permette di determinare in modo univoco tutti gli altri. Poiché in questo lavoro di tesi si assumerà sempre l'isotropia dei singoli materiali costituenti il

sistema fisico, risulta utile visualizzare la forma assunta dall'equazione matriciale:

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \epsilon_3 \\ \gamma_4 \\ \gamma_5 \\ \gamma_6 \end{bmatrix} \quad (2.10)$$

Dove:

$$C_{11} - C_{12} - 2C_{44} = 0 \quad (2.11)$$

Per materiali lineari elastici isotropi la relazione  $\sigma - \epsilon$  quindi diviene:

$$\sigma_{ij} = C_{12}\delta_{ij}\epsilon_{kk} + 2C_{44}\epsilon_{ij} \quad (2.12)$$

Se la relazione (2.11) non è rispettata, allora il materiale presenta simmetria cubica. In questo caso si può indicare il grado di anisotropia utilizzando l'indice di Zener:

$$A_Z = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (2.13)$$

Ovviamente per materiali isotropi l'indice di Zener risulta pari a 1. Si è detto che nel caso di materiale isotropo esistono soltanto 2 costanti elastiche indipendenti; questo permette di descrivere tutte le altre costanti in funzione di esse. Facciamo notare che raramente si usa descrivere le proprietà elastiche di un materiale in termini delle costanti elastiche. Si preferisce utilizzare dei parametri dal significato fisico più immediato derivanti da opportune combinazioni delle costanti stesse. Forniamo qui un breve elenco di questi parametri:

- *Modulo di Young*  $\mathbf{E}$ : è dato dal rapporto tra uno sforzo tensile uniassiale e la deformazione da esso prodotta lungo il medesimo



asse. Nel caso isotropo è possibile esprimerlo come:

$$E = \frac{C_{44}(3C_{12} + 2C_{44})}{C_{12} + C_{44}} \quad (2.14)$$

- *Modulo di taglio  $\mathbf{G}$* : è il rapporto tra uno sforzo uniassiale di taglio e la deformazione prodotta nella medesima direzione. Nel caso isotropo:

$$G = C_{44} \quad (2.15)$$

- *Rapporto di Poisson  $\nu$* : è il rapporto tra la deformazione trasversale e longitudinale in caso di sforzo uniassiale. Nel caso isotropo:

$$\nu = \frac{C_{12}}{C_{11} + C_{12}} \quad (2.16)$$

- *Modulo di Bulk  $\mathbf{K}$  (o  $\mathbf{B}$ )*: è il rapporto tra uno sforzo idrostatico e la variazione di volume da esso prodotta. Nel caso isotropo:

$$K = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (2.17)$$

Altre costanti molto usate nel caso isotropo sono le *Costanti di Lamè*  $\lambda$  e  $\mu$  così definite:

$$\lambda = C_{12} \quad (2.18)$$

$$\mu = \frac{C_{11} - C_{12}}{2} = C_{44} \quad (2.19)$$

Tutte le costanti qui descritte sono variabili in base al materiale preso in considerazione. Tuttavia da studi termodinamici inerenti la positività dell'energia elastica si può dimostrare che:

$$K, G, E > 0 \quad (2.20)$$

$$-1 < \nu < \frac{1}{2} \quad (2.21)$$

$$3K > E \quad (2.22)$$

Pur essendo permesso dalla condizione di stabilità sono rari i casi di materiali con  $\nu < 0$ .

### 2.3 Proprietà elastiche dei solidi: principi dinamici

In linea di principio la (2.4) può essere utilizzata per misurare le costanti elastiche di un materiale per mezzo di *metodi statici* di misura delle deformazioni: si applica una ben precisa e nota configurazione di forze e si misurano le deformazioni indotte lasciando come unici parametri incogniti i coefficienti  $C_{ijkl}$ . Risultano evidenti però le difficoltà connesse alla perfetta conoscenza degli sforzi agenti su un volumetto, anche se sono note le forze esterne applicate. Questi problemi non si presentano nei cosiddetti *metodi dinamici*. I metodi dinamici permettono di legare le costanti elastiche con la velocità e la frequenza di un'onda elastica nel mezzo, considerando essa come una piccola deformazione viaggiante nel materiale. Come già precedentemente detto nel capitolo 1, è all'interno di questo settore di ricerca che si colloca il presente lavoro: con questa tesi si vuole dare un primo impulso verso una completa modellizzazione delle onde elastiche nei mezzi materiali, in particolare quelli nanostrutturati, utilizzando gli strumenti forniti dal software di calcolo COMSOL Multiphysics.

In un mezzo lineare elastico anisotropo non omogeneo, in assenza di forze di volume, l'equazione del moto per il vettore spostamento può essere scritta come:

$$\rho(\mathbf{r})\ddot{u}_i(\mathbf{r}, t) = \partial_j [C_{ijkl}(\mathbf{r})\partial_l u_k(\mathbf{r}, t)] \quad (2.23)$$

dove  $\mathbf{r} = (x_1, x_2, x_3)$  è il vettore posizione;  $\rho(\mathbf{r})$ ,  $C_{ijkl}(\mathbf{r})$  sono rispettivamente la densità ed il tensore delle costanti elastiche dipendenti dalla posizione (questa equazione sarà la relazione matematica fondamentale nelle nostre analisi con il software). Essa è facilmente ricavabile attraverso opportune sostituzioni della legge di Hooke (2.4) all'interno della

equazione per la dinamica di un corpo continuo, valida in presenza delle forze di volume  $\mathbf{f}$ :

$$\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} + f_i = \rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} \quad (2.24)$$

Risulta utile analizzare cosa succede per un corpo omogeneo, in quanto in questo caso si possono trovare abbastanza agevolmente soluzioni in forma chiusa. Quando le forze di volume sono trascurabili o lentamente variabili, sfruttando l'ipotesi di mezzo omogeneo, l'equazione del moto (2.23) assume la forma:

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = C_{ijkl} \frac{\partial^2 u_k}{\partial x_j \partial x_l} \quad (2.25)$$

nota come **equazione delle onde** in un mezzo elastico omogeneo.

## 2.4 Onde di volume

La (2.25) rappresenta l'equazione delle onde in un generico mezzo *elastico, anisotropo, omogeneo, infinito* e nell'ipotesi di *piccole deformazioni*. Consideriamo, per questa equazione, soluzioni in forma di onde piane:

$$u_i = A_i e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)} \quad (2.26)$$

dove  $\mathbf{A}$  indica il vettore di polarizzazione e  $\mathbf{k}$  è il vettore d'onda. Se esistono soluzioni di questo tipo, esse possono essere usate per descrivere qualsiasi tipo di soluzione poichè costituiscono una base ortogonale e completa per lo spazio delle soluzioni dell'equazione 2.25. Sostituendo quindi la (2.26) nella (2.25) otteniamo:

$$(C_{ijkl} k_j k_l - \rho \omega^2 \delta_{ik}) A_k = 0 \quad (2.27)$$

queste condizioni ammettono soluzioni non nulle solo se il determinante dei coefficienti si annulla:

$$|\Gamma_{ij} - \rho c_{ph}^2 \delta_{ik}| = 0 \quad \text{equazioni di Christoffel} \quad (2.28)$$

dove:

$$c_{ph}(\mathbf{k}) = \frac{\omega(\mathbf{k}, j)}{k} \quad (2.29)$$

è la velocità di fase dell'onda e

$$\Gamma_{jk} = \sum_{i,l=1}^3 \frac{1}{2} (C_{ijkl} + C_{ijlk}) l_i l_l \quad (2.30)$$

è detto  *tensore di Christoffel* , con  $l_i$  coseno direttore del vettore d'onda. Le (2.27) e le (2.28) ci dicono che la velocità di fase di un'onda dipende da tutte le componenti del vettore d'onda e non solo dal suo modulo. Si hanno dunque diverse velocità in differenti direzioni di propagazione. Ovviamente queste equazioni non risultano semplificabili per un mezzo anisotropo. Tuttavia, volendo provare a visualizzare il significato delle precedenti equazioni, si consideri un materiale  *isotropo*  e si prenda un sistema di riferimento tale che l'asse  $x_1$  risulti parallelo alla direzione di propagazione. Dopo alcuni passaggi matematici si ottiene che:

$$\begin{aligned} \rho c_{ph}^2 A_1 &= C_{11} l^2 A_1 \\ \rho c_{ph}^2 A_2 &= C_{44} l^2 A_2 \\ \rho c_{ph}^2 A_3 &= C_{44} l^2 A_3 \end{aligned} \quad (2.31)$$

Queste tre equazioni sono completamente disaccoppiate e descrivono ciascuna un'onda polarizzata parallelamente ad uno degli assi cartesiani. Si noti che la velocità di fase  $c = \frac{\omega}{k}$  in questo caso non dipende dalla direzione di propagazione. Questa conclusione risulta facilmente accettabile, senza bisogno di troppe dimostrazioni, tenendo a mente la definizione di mezzo isotropo, ovvero un mezzo che non presenta direzioni privilegiate.

Per chiarire meglio il significato fisico, valutiamo cosa succede nelle precedenti equazioni quando soltanto una componente risulta diversa da zero: nel caso in cui  $A_1 \neq 0$  e  $A_2 = A_3 = 0$  si ottiene un'onda armonica con vettore di polarizzazione parallelo al vettore d'onda. Un'onda di

questo tipo è detta *longitudinale* o *P-wave*. Le oscillazioni avvengono nella direzione di propagazione dell'onda modificando il volume di materia attraversato. La velocità di un'onda di questo tipo è data da:

$$c_p(c_l \text{ o } v_l) = \frac{\omega}{k} = \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}} \quad (2.32)$$

Invece se  $A_2 \neq 0$  e  $A_1 = A_3 = 0$  o  $A_3 \neq 0$  e  $A_2 = A_1 = 0$  si ottengono modi di oscillazione degeneri che avvengono in direzione perpendicolare alla direzione di propagazione e producono variazione di forma ma non di volume. Queste onde sono dette *trasverse* o *S-waves*. La velocità di fase di queste due onde degeneri è data da:

$$c_s(c_t \text{ o } v_t) = \frac{\omega}{k} = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}} \quad (2.33)$$

In generale in un mezzo anisotropo si può dimostrare che le onde longitudinali risultano più veloci rispetto alle onde trasverse e per questo sono chiamate rispettivamente onde primarie e secondarie. In un mezzo anisotropo le onde secondarie si distinguono in trasverse-veloci e trasverse-lente avendo una differente velocità di fase ed una differente polarizzazione in base alla direzione di propagazione. Bisogna inoltre tenere a mente che in un mezzo anisotropo i modi sono chiamati quasi-longitudinali e quasi-trasversi poichè i vettori di polarizzazione non sono perfettamente paralleli o perpendicolari alla direzione di propagazione.

## 2.5 Onde di superficie

Fino ad ora sono state descritte onde che si propagano in mezzi supposti illimitati. Queste perturbazioni sono dette *onde di bulk* o *onde di volume*. Ovviamente un corpo reale non può essere completamente

descritto attraverso questa astrazione, dal momento che esso presenterà delle superfici che delimitano la sua estensione fisica nello spazio. Nonostante ciò, le perturbazioni che si propagano in mezzi di dimensione estese o comunque ben distanti dalle superfici delimitanti sono ben descritte dal modello delle onde di bulk, poichè non risentono in modo significativo della presenza della superficie e quindi della discontinuità nelle proprietà elastiche all'interfaccia delle superfici. Risulta evidente come la presenza di queste nuove condizioni fisiche comporti dei cambiamenti nel sistema; infatti si generano delle particolari onde, dette **onde di superficie** o **SAWs**(Surface Acoustic Waves). Lord Rayleigh fu il primo a dare un importante impulso nel campo della ricerca delle onde elastiche superficiali in mezzi isotropi, dal momento che esse ricoprono un ruolo fondamentale nella comprensione dei vari fenomeni sismici. È tuttora fonte di studio la possibilità di creare sistemi di guida d'onda per le onde elastiche similmente a quanto già avviene per le onde elettromagnetiche. La generazione delle SAWs può essere spiegata facendo riferimento alle onde di bulk che, raggiungendo una superficie libera o un'interfaccia, possono essere riflesse, rifratte oppure possono combinarsi in modo tale da generare questi nuovi modi di propagazione dell'energia elastica lungo la superficie del corpo. Esse rimangono confinate in prossimità della superficie, ovvero dove risulta importante l'effetto delle nuove condizioni al contorno del modello fisico. Possono essere descritte da una forma matematica del genere:

$$u_i = e^{i(\mathbf{k}_{\parallel} \cdot \mathbf{x} - \omega t)} w_i(x_3, \mathbf{k}_{\parallel}) \quad (2.34)$$

Dove abbiamo supposto che il piano  $(x_1, x_2, 0)$  rappresenti la superficie di separazione e che  $\mathbf{k}_{\parallel} \equiv (k_1, k_2, 0)$  sia la proiezione del vettore d'onda  $\mathbf{k}$  sul piano stesso. La funzione moltiplicativa  $w_i$  rappresenta il profilo trasversale dell'onda. Poichè stiamo trattando onde confinate in prossi-

mità della superficie (tipicamente l'energia associata alle SAWs risulta raccolta in uno spessore dell'ordine di una lunghezza d'onda  $\lambda = \frac{2\pi}{k_{||}}$  dalla superficie) la  $w_i$  dovrà annullarsi nella profondità del corpo.

### 2.5.1 Mezzi semi-infiniti: onde di Rayleigh

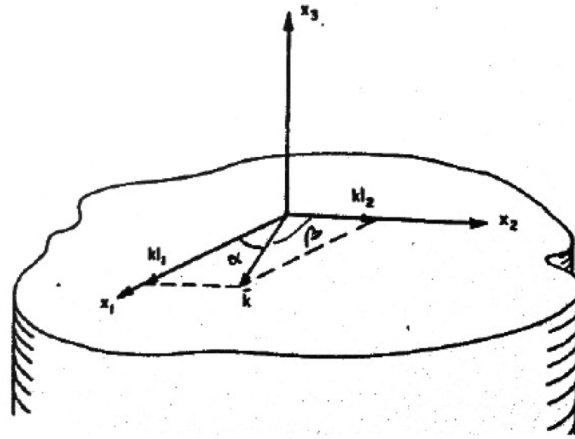


Fig. 2.3: Geometria di riferimento per il problema dinamico superficiale

Consideriamo la fig.2.3 dove supponiamo di avere un sistema cartesiano di coordinate  $(x_1, x_2, x_3)$  con  $x_1$  e  $x_2$  paralleli alla superficie libera  $x_3 = 0$  di un mezzo elastico e  $x_3$  perpendicolare in direzione uscente alla superficie. Definiamo *piano sagittale* il piano perpendicolare alla superficie libera e contenente il vettore  $\mathbf{k}$ . Sotto queste ipotesi è possibile ricavare l'esistenza di onde superficiali la cui ampiezza decade esponenzialmente con  $x_3 < 0$  e in cui non vi sia dipendenza del campo degli spostamenti dalla distanza del piano sagittale. Le soluzioni sono quindi da ricercarsi come combinazioni lineari dei termini:

$$u_i = \alpha_i e^{(ikl_3 x_3)} e^{ik(l_1 x_1 + l_2 x_2 - c_p h t)} \quad (2.35)$$

in questo modo sono soddisfatte sia l'eq.(2.25) sia le condizioni al

contorno di superficie libera:

$$\sigma_{3j}(x_3 = 0) = 0 \quad (2.36)$$

Affinchè possano essere chiamate onde superficiali, la quantità  $l_3$ , in ognuno dei termini della soluzione, deve essere tale da rendere nulla la componente del campo di spostamenti per  $\lim_{x_3 \rightarrow -\infty}$ . In questo modo si ottiene una perturbazione con fronte d'onda perpendicolare alla superficie ed al vettore d'onda, con ampiezza variabile nella direzione  $x_3$ , lungo un piano a fase costante. Andando a risolvere il problema agli autovalori (2.28), si ricava che le componenti del vettore spostamento presentano la seguente forma generale:

$$u_i = \sum_{n=1}^3 C_n \alpha_i^{(n)} e^{(ikl_3 x_3)} e^{ik(l_1 x_1 + l_2 x_2 - c_{ph} t)} \quad (2.37)$$

Per trovare i valori di  $\alpha_i^{(n)}$  si sostituisce l'espressione del vettore spostamento nella equazione delle onde, mentre i coefficienti  $C_n$  si ricavano dalle condizioni al contorno (2.36). In generale questo problema può essere risolto per via numerica, ma considerando il caso di materiali isotropi si può giungere alla seguente espressione in forma chiusa, ma implicita, per la velocità:

$$\left[ 2 - \left( \frac{c_{ph}}{c_t} \right)^2 \right]^2 = 4 \sqrt{\left[ 1 - \left( \frac{c_{ph}}{c_t} \right)^2 \right]} \sqrt{\left[ 1 - \left( \frac{c_{ph}}{c_t} \right)^2 \right]} \quad (2.38)$$

dove si è indicato con  $c_t$  la velocità trasversa di bulk. In molti casi si preferisce utilizzare un'altra relazione che, pur essendo approssimata, non si presenta in una forma implicita e quindi risulta di immediato utilizzo:

$$c_{ph} = c_t \left( \frac{0.87C_{11} + 2C_{12}}{C_{11} + 2C_{12}} \right) \quad (2.39)$$

Da questa equazione si nota subito che l'onda di Rayleigh ha necessariamente una velocità minore di quella dell'onda trasversa di bulk.



Le onde di Rayleigh si propagano dando origine ad un campo di spostamenti di tipo ellittico, polarizzato sagittalmente, che si smorza in ampiezza con la profondità. Volendo fare un esempio, si possono visualizzare le componenti del campo degli spostamenti per un'onda di Rayleigh in tungsteno. La fig.(2.4) mostra l'andamento delle ampiezze di  $u_1$  e  $u_3$  in funzione della profondità in unità di lunghezze d'onda; questo andamento è tipico nei materiali isotropi.

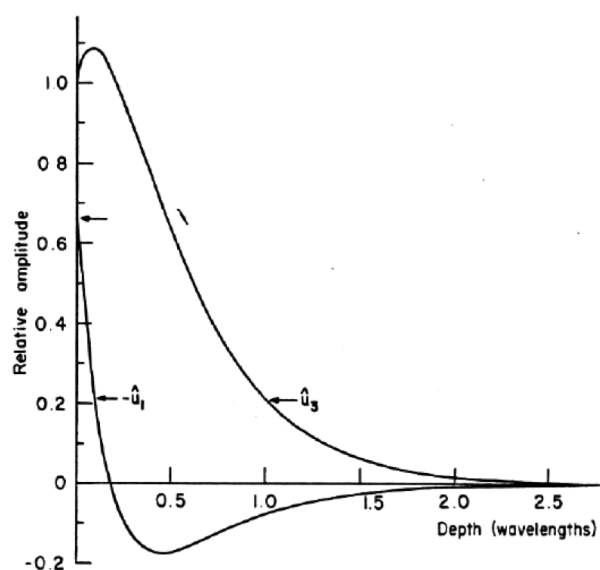


Fig. 2.4: Andamento delle ampiezze dell'onda di Rayleigh con la distanza. Immagine tratta da [4]

### Onde pseudo-superficiali o pseudo-Rayleigh

Lo smorzamento dell'ampiezza è una caratteristica generale delle onde di superficie in senso stretto. Esistono, tuttavia, delle eccitazioni vibrazionali aventi vettore d'onda parallelo alla superficie ma velocità maggiore della minore velocità dell'onda di bulk trasversa: queste onde si possono accoppiare alle onde di bulk e sono dette **PSAWs**(pseudo-

surface waves). In questo caso l'onda non rimane confinata in prossimità della superficie ma si propaga irraggiando progressivamente la propria energia verso il bulk.

### 2.5.2 Film non supportati

Per film non supportati intendiamo film di materiali che non poggiano su alcun substrato. Bisogna procedere distinguendo due casi caratteristici: il caso di film spesso ed il caso di film sottile. Essendoci due superfici libere, bisognerà modificare opportunamente le condizioni al contorno del problema. Si parla di film spesso quando nascono modi superficiali localizzati su entrambe le superfici libere ma essi non sono in grado di interagire tra di loro, poichè decadono con la profondità prima che le code possano incontrarsi. Nel caso di film di materiale con dimensioni finite e sottili invece si trova l'esistenza di modi sagittali la cui velocità presenta un comportamento *dispersivo*: i **modi di Lamb**. Imponendo che la direzione  $x_3$  sia perpendicolare alle due superfici libere, si possono classificare i modi di Lamb in due categorie in base alla simmetria rispetto a  $x_3$ . In particolare valgono le condizioni descritte in tabella 2.1.

Al crescere dello spessore del film, i modi di Lamb di ordine superiore

$u_1$	$u_3$	simmetria del modo di Lamb
simmetrico	antisimmetrico	SIMMETRICO
antisimmetrico	simmetrico	ANTISIMMETRICO

Tabella 2.1: Proprietà di simmetria dei modi di Lamb

tendono alla velocità trasversa del materiale e presentano uno spessore di cut-off che delimita il loro campo di esistenza. Ciò non avviene per i

modi fondamentali, sia simmetrici sia antisimmetrici, che tendono alla velocità di Rayleigh.

### 2.5.3 Film supportati: generalità

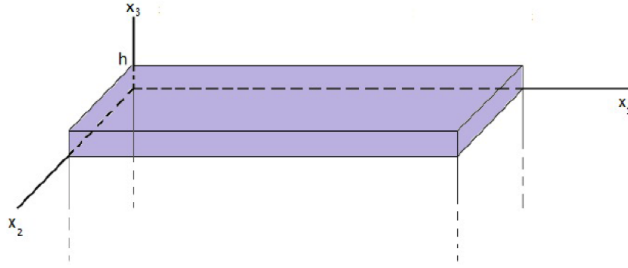


Fig. 2.5: Sistema di riferimento adottato per lo studio di film depositati su substrati semi-infiniti

Consideriamo ora il caso di un film di materiale depositato su un substrato di dimensioni tali da poter ritenerlo semi-infinito, figura 2.5. Per via delle rinnovate condizioni fisiche nasceranno nuove tipologie di onde superficiali che, in base alla lunghezza d'onda di propagazione, risentiranno in modo differente dello spessore del film. Riferendosi all'equazione delle onde per mezzi elastici ed omogenei si impongono le condizioni al contorno:

$$\mathbf{u}^{film} = \mathbf{u}^{substrato}|_{x_3=0} \quad (2.40)$$

$$\sigma_{3j}^{film} = \sigma_{3j}^{substrato}|_{x_3=0} \quad j = 1, 2, 3 \quad (2.41)$$

$$\sigma_{3j}^{film}|_{x_3=h} = 0 \quad j = 1, 2, 3 \quad (2.42)$$

Con queste equazioni si è espressa la condizione di superficie libera del film e la perfetta adesione tra film e substrato. Considerando onde del tipo  $u_i = e^{i(\mathbf{k}_{\parallel} \cdot \mathbf{x} - \omega t)} w_i(x_3, \mathbf{k}_{\parallel})$  sia per il substrato che per il film, sotto l'ipotesi di isotropia dei materiali, sostituendo nell'equazione d'onda

riferita al mezzo in cui ci si trova, si giunge a due equazioni agli autovalori che portano a considerare i seguenti tre diversi casi possibili per le velocità dei modi:

A- film lento su substrato veloce:  $c_t^f < c_t^s$

B- film veloce su substrato lento:  $c_t^f > c_t^s$

C- film e substrato presentano velocità simile:  $c_t^f \cong c_t^s$

#### 2.5.4 Film supportato lento su substrato veloce

In questo caso, risolvendo le equazioni, si trovano modi sagittali dipendenti in numero dallo spessore del film. Il primo modo che si riscontra è il modo di **Rayleigh improprio** o **modificato**. Questo modo è così chiamato per le forti analogie con il modo di Rayleigh dei mezzi semi-infiniti. Tuttavia a distinguerlo da esso vi è il carattere dispersivo, presentando una velocità funzione del vettore d'onda. I modi di ordine superiore sono detti **modi di Sezawa** e assomigliano ai modi di Lamb riscontrati nel caso di film non supportato: effettivamente i modi di Sezawa possono essere visti come modi di Lamb del film ma modificati dall'adesione ad un substrato. Inoltre, si trova anche un'infinità di modi polarizzati parallelamente alla superficie del film, cioè modi trasversali, detti **modi di Love**.

#### Modi sagittali

La figura 2.6 rappresenta l'andamento della relazione di dispersione per i modi sagittali precedentemente descritti in un film di tungsteno su substrato di silicio. Il  $W$  risulta acusticamente più lento rispetto al substrato di  $Si$  per via dell'elevata densità ( $\rho_W = 19250 Kg/m^3$ ). Per lunghezze d'onda elevate,  $hk_{||} \rightarrow 0$ , cioè  $h \ll \lambda$  (essendo  $hk_{||} = h\frac{2\pi}{\lambda}$ ) il

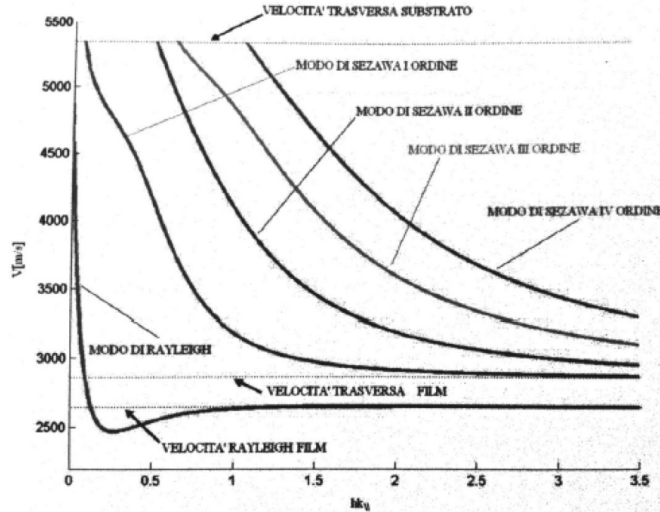


Fig. 2.6: Relazione di dispersione relativa ai primi cinque modi di superficie per un film di W amorfo su substrato di Si

film non viene avvertito ed il modo rimane nel substrato; al contrario, per lunghezze d'onda piccole, cioè per  $h \gg \lambda$  non viene avvertito il substrato ed il modo rimane confinato nel film. Dalla figura è possibile notare che la prima branca, la quale rappresenta il modo di Rayleigh modificato, si assesta sulla velocità di Rayleigh del substrato quando l'ascissa è piccola, mentre si assesta sulla velocità di Rayleigh del film al crescere del parametro adimensionale  $hk_{||}$ . Cioè si ha:

$$\lim_{hk_{||} \rightarrow 0} c_{SAW} = c_{Rayleigh}^{(substrato)} \quad (2.43)$$

e

$$\lim_{hk_{||} \rightarrow \infty} c_{SAW} = c_{Rayleigh}^{(film)} \quad (2.44)$$

Consideriamo ora i modi di ordine superiori presenti in figura. Come abbiamo precedentemente detto questi modi sono detti di Sezawa. La loro particolarità risiede nel fatto che essi possono essere visti come

delle onde guidate nel film in analogia a quanto avviene alle onde elettromagnetiche in un materiale dielettrico. Per ognuno di questi modi esiste un punto di cut-off al di sotto del quale, ovvero al di sotto di un certo spessore del film, il modo non può propagarsi. Si noti come il punto di cut-off corrisponda al punto in cui la velocità dell'onda è pari alla  $c_t$  del substrato, mentre al crescere dello spessore del film la velocità del modo guidato tende a quella trasversa del film.

### Modi trasversi

Anche i **modi di Love**, come quelli di Sezawa, sono dei modi guidati ma presentano una polarizzazione perpendicolare al piano sagittale. La velocità di fase dei modi di Love è data da:

$$\tan(hk_{\parallel}) \sqrt{\left(\frac{c}{c_t^{film}}\right)^2 - 1} = \frac{C_{44}^{substrato}}{C_{44}^{film}} \frac{\sqrt{\left(\frac{c}{c_t^{substrato}}\right)^2 - 1}}{\sqrt{\left(\frac{c}{c_t^{film}}\right)^2 - 1}} \quad (2.45)$$

Data la periodicità della funzione tangente, questa equazione rappresenta le relazioni di dispersione relative agli infiniti ordini. Per il primo modo di Love si trova che:

$$\lim_{hk_{\parallel} \rightarrow 0} = c_t^{substrato} \quad (2.46)$$

mentre

$$\lim_{hk_{\parallel} \rightarrow \infty} = c_t^{film} \quad (2.47)$$

I modi di ordine superiore presentano un punto di cut-off dove la velocità del modo eguaglia la velocità trasversale del substrato. I modi di Love non producono un corrugamento della superficie libera, quindi non sono osservabili con la spettroscopia Brillouin, non causando alcun scattering di luce.

### 2.5.5 Film supportato veloce su substrato lento

In questo caso non esistono modi guidati. Pertanto è possibile l'esistenza soltanto di un'onda di Rayleigh impropria e dei pseudo-modi. Se la  $c_t$  del substrato è minore della velocità di Rayleigh del film non è possibile avere modi di Rayleigh sulla superficie del film superato un determinato spessore del film, ovvero risultano valide le seguenti condizioni:

$$c|_{hk_{||}=0} = c_{Rayleigh}^{substrato} \quad (2.48)$$

$$c|_{hk_{||}=hk_{||,cut-off}} = c_t^{substrato} \quad (2.49)$$

Se invece la velocità di Rayleigh del film fosse minore di quella trasversa del substrato, al crescere di  $hk_{||}$  la velocità del modo si assesta sulla velocità di Rayleigh del film.

### 2.5.6 Film supportato e substrato con proprietà simili

Studiando la relazione di dispersione del modo di Rayleigh improprio si trova che:

$$\lim_{hk_{||} \rightarrow \infty} c_{SAW} = c_{Rayleigh}^{film} \quad (2.50)$$

$$c_{SAW}|_{hk_{||}=0} = c_{Rayleigh}^{substrato} \quad (2.51)$$

### 2.5.7 Interfaccia solido-solido: onde di Stoneley

In condizioni particolari e molto stringenti potrebbe nascere l'**onda di Stoneley**. Quest'onda si genera all'interfaccia tra un film, isotropo e spesso, ed un substrato isotropo e semi-infinito; si presenta con una polarizzazione nel piano sagittale, rimane confinata in prossimità dell'interfaccia stessa e in particolare, nel film, decade prima di raggiungere la superficie. Il modo di Stoneley si manifesta quindi solo in presenza di due strati di materiale di spessore tale da comportare la

perdita di distinzione tra film e substrato, permettendo ai materiali di scambiarsi i ruoli.



## Capitolo 3

# Biossido di Titanio e modello del cristallo fononico

### 3.1 Introduzione

In questo capitolo verranno descritte alcune applicazioni del biossido di titanio, materiale scelto come riferimento nello sviluppo del presente lavoro. Questa tesi si propone un obiettivo di ampio respiro, volto a dare un primo input verso la simulazione dei film nanostrutturati. Si vorrebbe quindi ulteriormente chiarire che la scelta di questo particolare materiale di riferimento è dovuta più che altro a ragioni pratiche di simulazione, oltre che all'intenzione di collocarsi pienamente all'interno dell'ambito di ricerca in atto da parte del Laboratorio di Materiali Micro- e Nanostrutturati del Politecnico di Milano su film nanostrutturati di  $TiO_2$ . Sostanzialmente le caratteristiche di questo ossido depositato con struttura colonnare nanostrutturata sono ancora poco note, nonostante le notevoli proprietà fisiche che sembra possedere. Dopo questa analisi, saranno descritte le caratteristiche fondamentali dei cristalli fononici e riportate le motivazioni che ci hanno portato a

descrivere il comportamento acustico di un film di materiale facendo uso di questo modello fisico ideale.

### 3.2 Titanio

Il titanio, simbolo chimico **Ti**, è un metallo di transizione con numero atomico 22. È il nono elemento più abbondante sulla crosta terrestre. Non si trova mai allo stato puro ma si presenta in natura sottoforma di ossidi complessi. Ha una struttura cristallina esagonale compatta (*hcp*) che muta in una cubica a corpo centrato a  $882^{\circ}\text{C}$ . Si veda la figura 3.1. Il relativo alto punto di fusione ( $1667^{\circ}\text{C}$ ) lo rende utilizzabile come

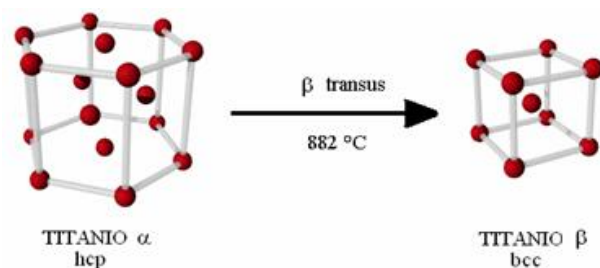


Fig. 3.1: Struttura cristallina del titanio

materiale refrattario. Per via dell'alto rapporto sforzo di compressione su densità  $\sigma/\rho$ , l'alta resistenza alla corrosione ed alla fatica le leghe di titanio vengono utilizzate nel settore aeronautico, navale, chimico e petrolchimico. Essendo biocompatibile viene spesso utilizzato per applicazioni biomedicali.

### 3.3 Biossido di titanio

Per via della sua grande inerzia chimica, il  $\text{TiO}_2$  è il materiale più usato come pigmento bianco (bianco di titanio) nel campo delle pitture, delle vernici, della carte, delle gomme, dei prodotti ceramici e dei cosmetici.

Si presenta in natura in tre diverse forme cristalline (rutilo, anatasio e



Fig. 3.2: Polvere di biossido di titanio

brookite) le cui caratteristiche sono elencate in tabella 3.1. Il rutilo è la

struttura cristallina	sistema	parametri reticolari (Å)			densità $\text{kg m}^{-3}$
		a	b	c	
rutilo	tetragonale	4.593	4.593	2.959	4240
anatasio	tetragonale	3.782	3.782	9.502	3830
brookite	ortorombico	9.182	5.456	5.413	4170

Tabella 3.1: Struttura cristallina del titanio

forma cristallina più comune ed insieme all'anatasio è la più utilizzata in campo industriale.

Il  $\text{TiO}_2$  è un materiale semiconduttore che può essere attivato dalla luce. Nel seguito di questo lavoro, con  $\text{TiO}_2$ , ci riferiremo, per via della sua marcata fotoattività, alla configurazione dell'anatasio, i cui parametri fisici verranno utilizzati nel seguito per effettuare le simulazioni. La cella unitaria dell'anatasio viene mostrata in figura 3.3. Essendo un materiale semiconduttore, quando il  $\text{TiO}_2$  assorbe fotoni

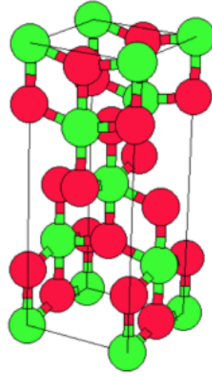


Fig. 3.3: Cella unitaria dell'anatasio. Gli atomi del Ti sono rappresentati in rosso mentre quelli dell'O sono rappresentati in verde

di energia superiore all'energia di gap ( $E_g$ ), gli elettroni della banda di valenza passano in banda di conduzione, generando dei portatori di carica liberi nel materiale. Poichè per l'anatasio l'energia di gap è pari a  $3,2eV$ , si trova, dalla seguente equazione, che sono assorbite radiazioni elettromagnetiche con lunghezza d'onda  $\lambda < 388nm$ :

$$E_g = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda} \quad (3.1)$$

con  $h$ (costante di Planck)=  $4.136 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot s$  e  $c$ (velocità della luce nel vuoto)=  $2.998 \times 10^8 \text{ m/s}$ .

In pratica viene assorbita soltanto la porzione UV dello spettro elettromagnetico, ovvero il 3-5 % dello spettro solare totale. Perchè anche la luce visibile possa avere qualche effetto di attivazione, è necessario drogare il  $TiO_2$  con ioni di boro, carbonio, azoto, zolfo e fluoro. A rendere questo materiale interessante in vari settori industriali sono le proprietà della *fotocatalisi* e della *idrofilia fotoindotta*.

### 3.3.1 Fotocatalisi

Per fotocatalisi si intende la capacità di catalizzare, e quindi di accelerare chimicamente, una fotoreazione. Questo avviene poichè il catalizzatore agisce in modo tale da abbassare l'energia di attivazione di una data reazione.

Un sistema catalitico eterogeno è costituito da un materiale semiconduttore a contatto con un mezzo di reazione liquido o gassoso. Espo-  
nendo il fotocatalizzatore alla luce, si generano stati eccitati in grado di innescare reazioni *redox* e trasformazioni molecolari. La figura 3.4 esemplifica il meccanismo della fotocatalisi sul  $TiO_2$ .

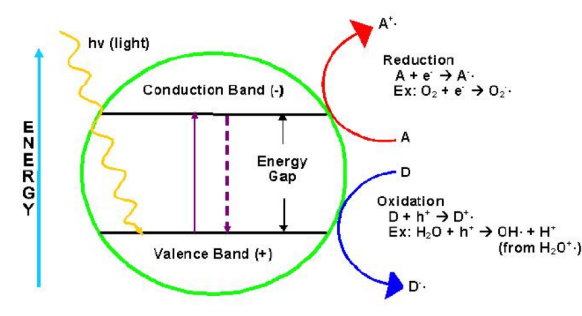


Fig. 3.4: Meccanismo di fotocatalisi su biossido di titanio

La fotocatalisi su  $TiO_2$  presenta alcune caratteristiche che lo rendono interessante nei processi di ossidazione di sostanze contaminanti: è un materiale a basso costo, a temperatura ambiente e pressione atmosferica la reazione di ossidazione avviene abbastanza velocemente, un'ampia gamma di contaminanti organici può essere convertita in acqua e  $CO_2$ . In particolare, il  $TiO_2$  viene usato come film per la costruzione di materiali autopulenti. In campo agricolo si sfrutta la fotocatalisi per depurare le acque derivanti dalla lavorazione del riso e per purificare il suolo da composti organici volatili. In campo medico la fotocatalisi del

$TiO_2$  è sfruttata per la capacità di uccidere i batteri: ad esempio è stato dimostrato che, dopo un'ora di irraggiamento UV di colture di *Escherichia coli*, nessuna cellula depositata sul materiale sopravvive. Un altro possibile impiego nel settore medico è il trattamento di alcune tipologie di cancro attraverso la fotocatalisi: modificando opportunamente un'endoscopio si riesce a legare polvere di  $TiO_2$  alle cellule tumorali; se fosse possibile illuminare con raggi UV l'area di interesse, si potrebbe avere una uccisione selettiva delle cellule tumorali.

### 3.3.2 Idrofilia fotoindotta

Irraggiando con raggi UV una superficie di  $TiO_2$  si nota un sostanziale cambiamento nell'idrofilia propria di questo ossido. In generale l'idrofilia viene quantificata andando a misurare la **bagnabilità** di una superficie. Ciò avviene calcolando l'angolo di contatto (CA) tra la superficie solida e la linea tangente alla fase liquida all'interfaccia delle fasi solida-liquida-gas (figura 3.5). Più è alto il valore di questo angolo,

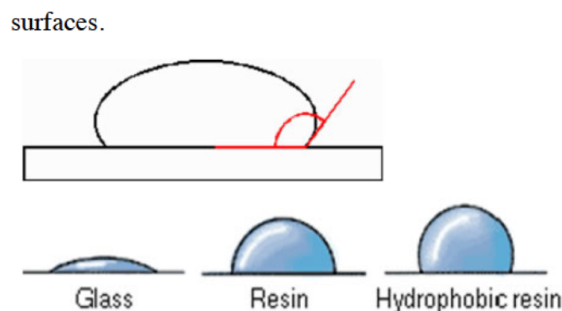


Fig. 3.5: Angolo di contatto delle superfici di materiale

minore è l'adesione tra fase liquida e solida. La scoperta dell'idrofilia fotoindotta ha permesso di ampliare gli utilizzi dei materiali ricoperti da film di  $TiO_2$ : questo perchè permette una facile lavabilità delle macchie assorbite. Materiali ricoperti con film di  $TiO_2$  sono utilizzati

come materiali da costruzione e come materiali anti-nebbia. Non a caso i film di  $TiO_2$  sono stati proposti come metodo alternativo di risoluzione al fenomeno delle isole di calore dovute all'emissioni inquinanti del traffico stradale, all'utilizzo costante dei condizionatori d'aria e all'assenza di specchi d'acqua: questo metodo consiste nello spruzzare con acqua edifici ricoperti da strati di  $TiO_2$ . Per via dell'idrofilia del fotocatalizzatore, si forma un film d'acqua che, una volta evaporato, raffredda l'edificio, come mostrato in fig.3.6.

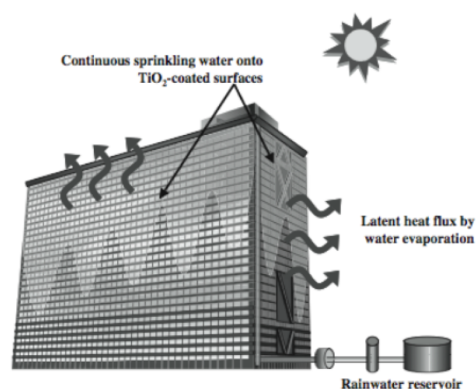


Fig. 3.6: Sistema salva energia, usando film di biossido di Titanio su edificio

Facciamo notare che un siffatto raffreddamento comporta anche una sostanziale riduzione nell'energia elettrica che sarebbe stata sfruttata per il condizionamento dell'aria all'interno dell'edificio.

### 3.3.3 Applicazione alle celle fotovoltaiche

Il biossido di titanio con struttura nanocristallina è studiato come potenziale materiale per applicazioni nelle celle fotovoltaiche, in particolare nelle *DSSCs* (*Dye-Sensitized Solar Cells*) o *celle di Grätzel*. Una cella solare è un dispositivo elettrico a stato solido in grado di produrre corrente elettrica assorbendo la luce solare per mezzo dell'effetto fotoelettrico. Un esempio di cella fotovoltaica standard è rappresentato

in figura 3.7. Quando un fotone colpisce la cella solare, esso è assor-

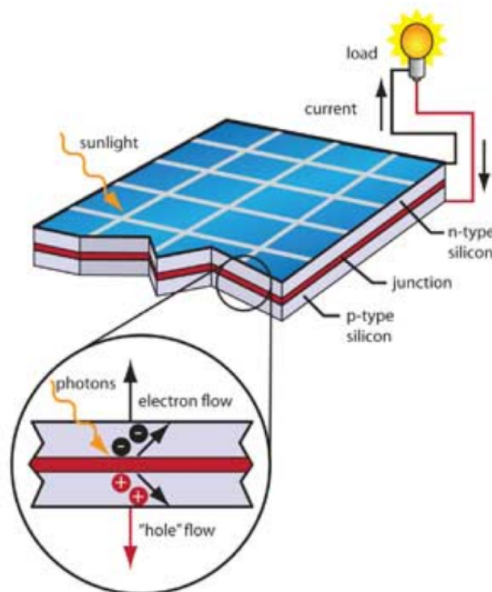


Fig. 3.7: Esempio di una cella fotovoltaica standard usata per la produzione di energia elettrica

bito dal materiale semiconduttore, solitamente silicio, e trasferisce la sua energia ad un elettrone di valenza. L'elettrone eccitato si porta in banda di conduzione, lasciando una buca nel legame covalente di cui faceva parte. É quindi possibile dire che il fotone, interagendo con il semiconduttore, crea una coppia buca-elettrone. La cella solare più comune è costituita da una giunzione p-n di silicio. Una giunzione p-n si forma all'interfaccia di un semiconduttore di tipo p ed uno di tipo n. Essi vengono generati attraverso opportuno drogaggio a partire da un semiconduttore monocristallino: un semiconduttore di tipo p si genera aggiungendo atomi con numero di valenza inferiore a quello del silicio (atomi accettori), al contrario un semiconduttore di tipo n si genera aggiungendo atomi con numero di valenza superiore a quello del silicio (atomi donatori). Gli atomi accettori andranno ad incrementare il nu-



mero di buche, e quindi di cariche positive, mentre gli atomi donatori quello di elettroni di conduzione disponibili. Mettendo quindi a contatto un semiconduttore di tipo p con uno di tipo n, si assiste ad una migrazione di elettroni dalla zona a maggior concentrazione a quella a minor concentrazione. Gli elettroni, migrando, si combinano con le buche presenti nel lato di tipo p della giunzione. In questo modo si forma una regione di deplezione dove non sono presenti portatori di carica, come mostrato in figura 3.8. Il processo di migrazione non continua al-

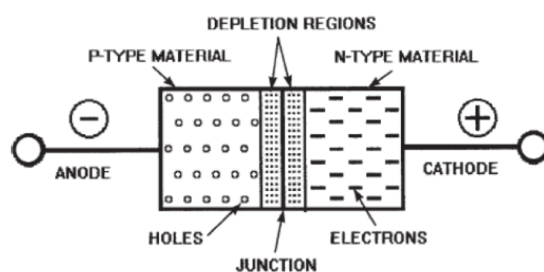


Fig. 3.8: Giunzione p-n

l'infinito ma una volta raggiunto l'equilibrio, nella zona di deplezione, si crea una corrente di drift che si oppone ad ulteriori spostamenti di carica.

### 3.3.4 DSSCs: Dye-Sensitized Solar Cells (celle di Grätzel)

Le celle di Grätzel rappresentano attualmente un'alternativa più che credibile alle celle a giunzione p-n. In questo caso, il semiconduttore non assume il duplice compito di assorbire la luce e trasportare i portatori di carica, ma si assiste ad una separazione delle due funzioni. Infatti in questo dispositivo la corrente di elettroni viene generata da un colorante organico colpito dalla luce solare. Descriviamo ora quali sono i componenti caratteristici di questa cella. Un supporto

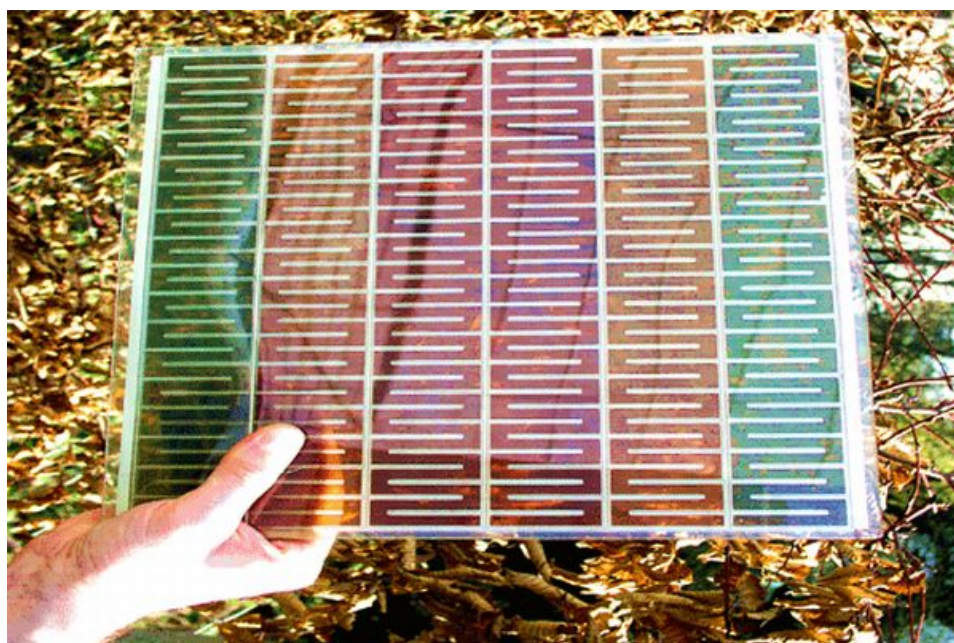


Fig. 3.9: Esempio di celle di Grätzel: la vernice serve ad aumentare la quantità di luce assorbita dalla cella

trasparente (vetro o  $SnO_2$ ), che agisce da elettrodo conduttore, è direttamente posto a contatto con un semiconduttore nanostrutturato di  $TiO_2$ . L'elettrodo è imbevuto, tramite immersione, in un colorante organico: questo processo serve a creare legami covalenti tra colorante e  $TiO_2$ . La presenza del biossido di titanio nanostrutturato aumenta l'efficienza nella raccolta luminosa, poichè il colorante si disperde su un'area maggiore: quando la luce solare illumina la cella, eccita le molecole del colorante che trasferiscono, per effetto tunnel, elettroni nella banda di conduzione del  $TiO_2$ , lasciando ossidate le molecole del colorante. L'effetto tunnel dipende strettamente dalla lunghezza del percorso elettronico: se la distanza tra la molecola di colorante ed il semiconduttore non è dello stesso ordine di grandezza della lunghezza d'onda elettronica, cioè dell'ordine dei nanometri, la probabilità che l'elettrone si trasferisca diviene trascurabile. È per questo motivo che

viene utilizzato il  $TiO_2$  con struttura nanometrica: in questo modo si ottiene una superficie equivalente molto grande e si mantengono le adeguate distanze tra colorante e semiconduttore perchè possa esserci trasferimento mediante effetto tunnel. Una volta all'interno del semiconduttore, gli elettroni vengono inviati in un circuito elettrico. Esso termina su un contro-elettrodo formato da un vetrino conduttore e da un catalizzatore in platino o carbonio. Tra i due elettrodi viene posta una soluzione liquida a base di iodio. Successivamente l'elettrone arriva sul contro-elettrodo e viene ceduto all'elettrolita che lo trasporta alla molecola di colorante precedentemente ossidata; il circuito in questo modo si chiude.

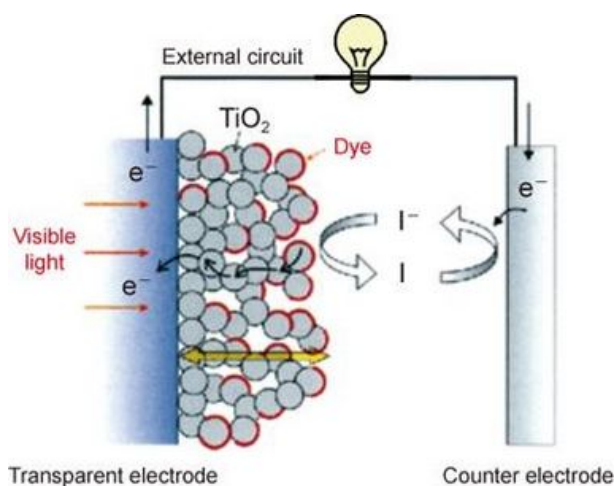


Fig. 3.10: Schema di funzionamento della cella di Grätzel

Nel processo è indispensabile la presenza del catalizzatore, in caso contrario lo scambio dell'elettrone tra vetrino ed elettrolita avverrebbe troppo lentamente. Le DSSCs sono attualmente la tecnologia disponibile più efficiente nel campo del solare di terza generazione. Esse sono particolarmente attrattive nei casi in cui il cielo sia nuvoloso, la luce non colpisca direttamente la cella o comunque sia disponibile in quantità limitata. Il processo di iniezione elettronica nel  $TiO_2$  è qua-

litativamente diverso da quello che avviene in una cella tradizionale dove l'elettrone viene eccitato all'interno del cristallo stesso. Teoricamente, a bassi ratei di produzione, gli elettroni eccitati nel silicio possono ricombinarsi con le buche presenti e non dar vita a corrente elettrica. Al contrario, il processo di iniezione delle celle di Grätzel non produce buche nel  $TiO_2$ . Inoltre, anche se dal punto di vista energetico è possibile che l'elettrone si ricombini all'interno del colorante, questo processo avviene ad un rateo molto minore rispetto all'acquisizione di elettroni dall'elettrolita. Il problema maggiore delle DSSCs è rappresentato dalla presenza dell'elettrolita liquido che, espandendosi a temperature elevate, crea problemi di sigillatura; invece, a basse temperature, rischia di congelare, interrompendo la produzione di energia. Un altro problema è rappresentato dall'alto costo dei materiali utilizzati in questo tipo di cella, come il rutenio della vernice, il platino del catodo ed il vetro conduttore.

### 3.4 Modellizzazione del film

Abbiamo visto come nelle DSSCs sia necessario che la lunghezza di diffusione degli elettroni sia maggiore dello spessore del film di  $TiO_2$  per avere sistemi ad alta efficienza di conversione. Si è interessati quindi ad avere una grande area utile, in modo da aumentare le prestazioni del dispositivo fotoelettrico. A questo scopo risultano molto interessanti i film non compatti, ovvero film che presentano una struttura particolare atta ad aumentare la superficie stessa del film. Uno dei metodi per produrre i film *non compatti* è la già citata tecnica PLD. Con essa è infatti possibile, variando opportunamente i parametri caratteristici (presenza di gas in camera, tipo di gas, pressione, etc..), ottenere film con caratteristiche morfologiche molto diverse: è infatti possibile passare dalla

deposizione di film *compatti* a film con strutture *colonnare a stretto contatto*, a film con *colonne separate* da materiale *interstiziale* fino ad ottenere film *spugnosi*. La morfologia di questi film viene analizzata solitamente ricorrendo al *Microscopio a Scansione Elettronica (SEM)*. In fig.3.11, e 3.12 possono essere visualizzati alcuni esempi di immagini tratte da un'analisi al microscopio a scansione elettronica di film non compatti depositati alla pressione di 20 e 40 Pa. Per una descrizione più dettagliata della PLD e delle varie tipologie di film ottenibili si fa riferimento alla letteratura presente e alla bibliografia [2], [3], [18].

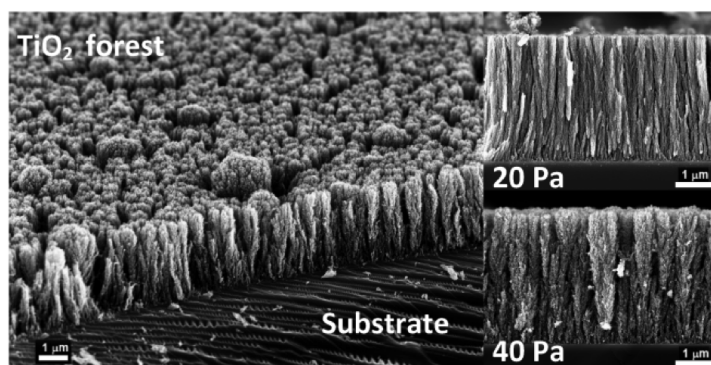


Fig. 3.11: Immagini al microscopio a scansione elettronica (SEM), nano-struttura del biossido di titanio depositato tramite PLD alle pressioni indicate.

La caratterizzazione quantitativa di questi film nanostrutturati risulta una questione aperta, essendo ancora molto attiva la ricerca in questo settore. Un ulteriore strumento di indagine per i film non compatti è la spettroscopia Brillouin. Essa, sfruttando lo scattering anelastico tra fotoni e fononi acustici del film, è in grado di caratterizzare le eccitazioni vibrazionali che si propagano all'interno del materiale. Attraverso la spettroscopia Brillouin si sono potute constatare sperimentalmente alcune importanti questioni, anche se non del tutto esaurienti. In particolare si è potuto notare che film con colonne piuttosto vicine ed

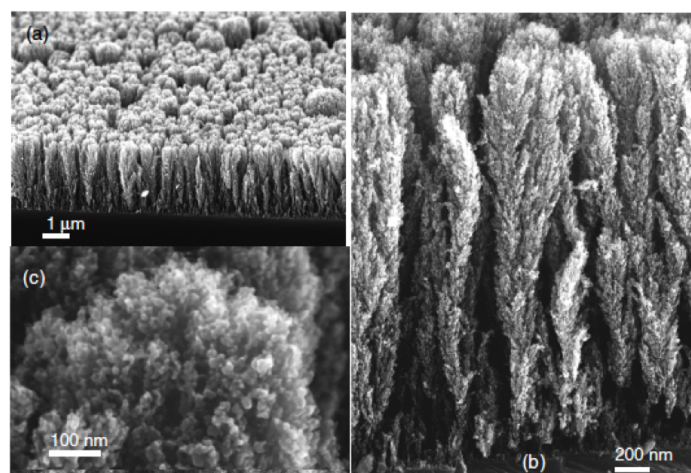


Fig. 3.12: Immagini al microscopio a scansione elettronica (SEM), nano-struttura del biossido di titanio depositato tramite PLD.

in grado di interagire tra loro rispondo positivamente alla spettroscopia Brillouin, dando dei segnali in uscita piuttosto buoni. Al contrario, ciò non avviene quando le colonne di materiale sono cresciute a distanze piuttosto sensibili. Inoltre si sono notate forti differenze nella risposta Brillouin dei film, andando a valutare gli effetti dovuti a variazioni di piccola entità delle condizioni di deposizione, in particolare a piccole variazioni di pressione dell'atmosfera di deposizione. Questo fenomeno è stato notato ad esempio nel lavoro svolto in [18]: una lieve variazione della pressione causa una forte variazione nel comportamento vibrazionale della struttura, nonostante la morfologia sia variata di poco, come si vede dalla figura 3.13 e 3.14.

Questo indica che la spettroscopia Brillouin è una sonda molto sensibile alle condizioni di deposizione dei film. Tuttavia l'interpretazione degli spettri Brillouin è finora avvenuta soltanto parzialmente, non essendo del tutto chiara la causa della presenza di alcuni picchi nella risposta. È proprio da qui che nasce l'esigenza della costruzione di

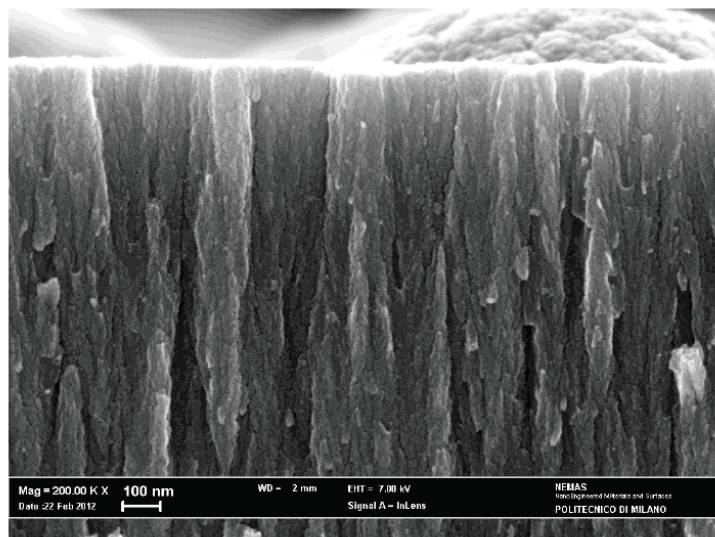


Fig. 3.13: Immagini al microscopio a scansione elettronica (SEM), nano-struttura del biossido di titanio depositato tramite PLD a 5 Pa. (100nm) [18]

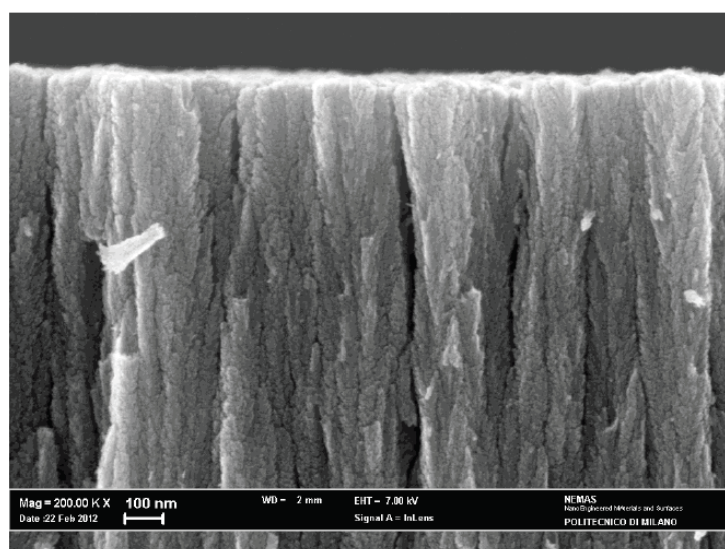


Fig. 3.14: Immagini al microscopio a scansione elettronica (SEM), nano-struttura del biossido di titanio depositato tramite PLD a 7 Pa. (100nm) [18]

un modello fisico-matematico atto a indagare alcune di queste questioni ed a coadiuvare le ricerche sperimentali sui film nanostrutturati. Purtroppo la complessità della struttura non permette di costruire un modello del tutto fedele alla morfologia reale del film. Abbiamo cercato di produrre, con questo lavoro, un modello in grado di cogliere alcune caratteristiche fondamentali dei film nanostrutturati colonnari. In particolare, il film che si vorrebbe modellizzare rientra tra le tipologie mostrate in fig.3.15, 3.16, 3.17 (immagini tratte da un'analisi al microscopio a scansione elettronica di film non compatti con nanostruttura colonnare depositati ad una pressione di 10 Pa) e in quelle, già viste, di fig.3.13 e 3.14. Possiamo vedere che i film presentano una forte struttura colonnare, costituita da molte colonne con una configurazione simile a quella cilindrica. La lunghezza di queste colonne è pari allo spessore del film ed il diametro è dell'ordine dei 100 nm. In realtà le dimensioni non sono esattamente identiche passando da una colonna all'altra e la struttura non è propriamente cilindrica ma, probabilmente, si avvicina maggiormente ad una forma conica. Nonostante ciò, considerare questa struttura come se fosse costituita da cilindri indipendenti, della medesima dimensione, può essere una prima e ragionevole approssimazione. Dalla figura 3.16 si vede come questa configurazione sia distribuita in modo abbastanza uniforme nell'intero film. Questi film presentano, tra le caratteristiche principali, degli strati di materiale connettivo meno denso tra gli interstizi colonnari, ed una struttura statisticamente omogenea e isotropa nel piano, ma non esattamente periodica. Dopo attente considerazioni sulle suddette caratteristiche abbiamo ritenuto che un primo modello ideale potesse essere rappresentato da una schematizzazione a cella elementare esagonale con colonna di materiale immersa in una matrice meno densa



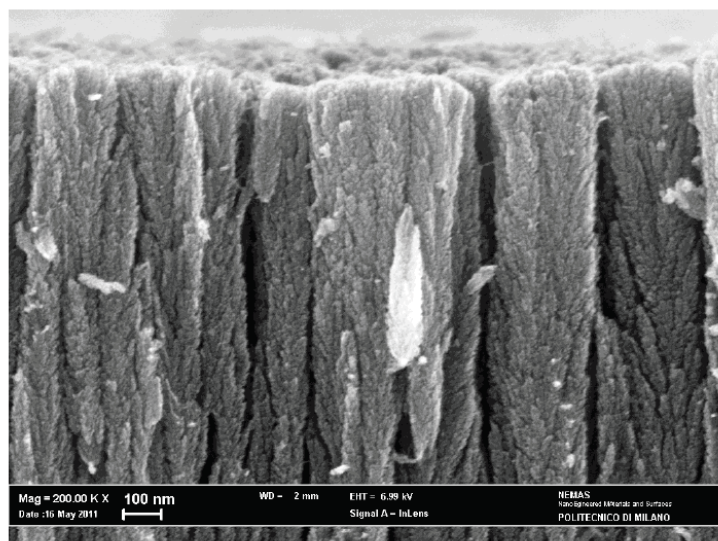


Fig. 3.15: Immagini al microscopio a scansione elettronica (SEM), nano-struttura del biossido di titanio depositato tramite PLD a 10 Pa. (100nm)

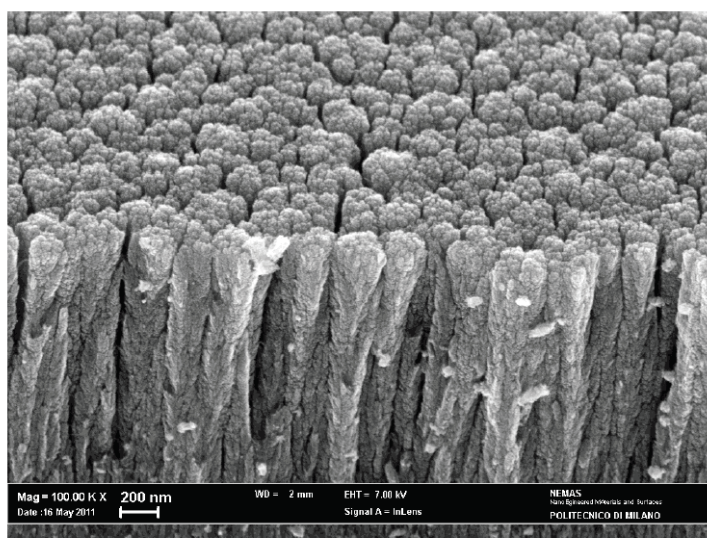


Fig. 3.16: Immagini al microscopio a scansione elettronica (SEM), nano-struttura del biossido di titanio depositato tramite PLD a 10 Pa. (200nm)

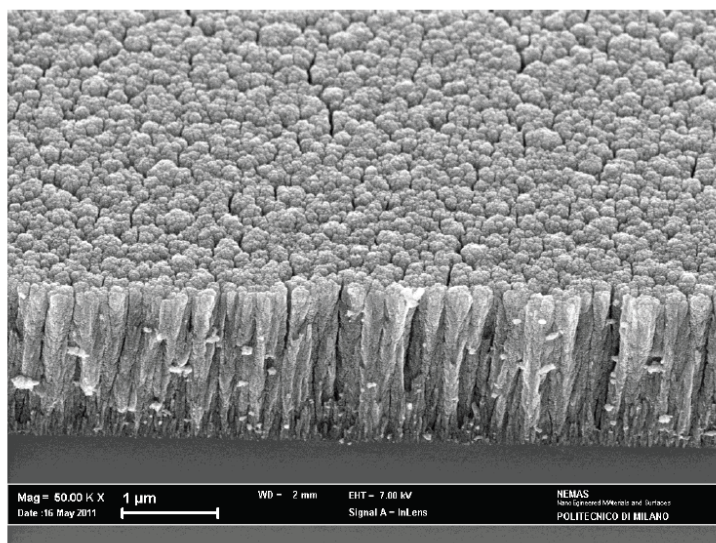


Fig. 3.17: Immagini al microscopio a scansione elettronica (SEM), nano-struttura del biossido di titanio depositato tramite PLD a 10 Pa. (1000nm)

e meno rigida, ma composta, come la colonna, di biossido di titanio. Questa struttura non è altro che la schematizzazione di un *cristallo fononico perfetto esagonale a struttura colonnare*. Facciamo notare che con esagonale intendiamo una organizzazione geometrica non a livello atomico ma a livello mesoscopico, in quanto le dimensioni caratteristiche del modello (e quindi del film) sono dell'ordine delle centinaia di nm. Sottolineiamo inoltre l'aggettivo perfetto, poichè il modello è stato sviluppato in modo tale da non tener conto dei difetti di periodicità. Su di essi si potranno avviare varie ricerche successive a questo lavoro, atte a costituire modelli sempre più realistici. È necessario ora introdurre il concetto di *cristallo fononico*.

## 3.5 Cristalli fononici (Phononic Crystals o PCs)

### 3.5.1 Introduzione

I cristalli fononici sono materiali artificiali costituiti da un solido elastico periodicamente disposto in un materiale di supporto con proprietà elastiche diverse. Per via della loro analogia con i cristalli fotonici, l'ottenimento di un gap di banda di frequenze completo, nel quale non siano permesse vibrazioni, suoni e fononi è di primaria importanza per un loro utilizzo applicativo. In analogia a quanto già avviene con le onde elettromagnetiche i PCs vengono inoltre studiati come possibili guide d'onda per le eccitazioni vibrazionali con frequenze nel campo dei GHz, come filtri fononici o come isolanti per la trasmissione del calore (riflettendo i fononi entro un certo range di frequenza). Un'altra applicazione interessante sviluppata recentemente usando la tecnologia dei cristalli fononici è quella del diodo acustico, che troverebbe utili applicazioni nei dispositivi medicali, per esempio negli ecografi, perchè consentirebbero di ridurre notevolmente il rumore ambientale. L'avvento dei cristalli fononici ha permesso di allargare i campi di applicazione della propagazione di onde in mezzi periodici: inizialmente tutta la ricerca sui mezzi periodici era focalizzata sulla fisica dello stato solido, poi l'ingegnerizzazione di materiali periodici nano-strutturati ha permesso di condurre studi anche sulla propagazione di onde elettromagnetiche, per quanto riguarda i cristalli fotonici, e sulla propagazione di onde acustiche, per quanto riguarda i cristalli fononici.

### 3.5.2 Struttura del cristallo fononico

Poichè questa tesi rappresenta uno dei primi lavori che ha come obiettivo quello di simulare il comportamento acustico di un film nanostrut-

turato di materiale, non si è potuto adottare una geometria complicata come quella rappresentata dalla struttura vista nelle figure della sezione precedente. Si è deciso quindi, forti delle analogie strutturali che analizzeremo, di semplificare la struttura del film di materiale e di utilizzare il modello del cristallo fononico. Questa forte semplificazione rappresenta un primo passo necessario per collocarsi all'interno del problema, ma sicuramente non è un passaggio completamente esaustivo quando si voglia caratterizzare nel dettaglio un film nanostrutturato di materiale, in quanto non vengono descritte imperfezioni, difetti e geometrie complesse che necessariamente influenzano la risposta di un materiale. Si può visualizzare in fig. 3.18 la struttura di un cristallo fononico bidimensionale a struttura esagonale. Si può notare come si sia sempli-

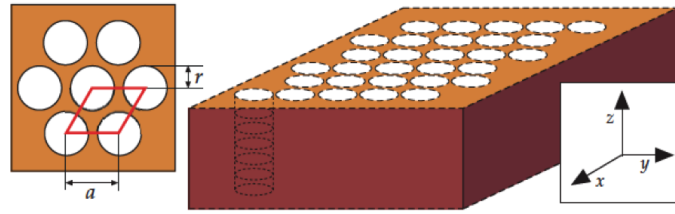


Fig. 3.18: Struttura cristallo fononico esagonale bidimensionale

ficata la struttura con dei cilindri ripetuti periodicamente all'interno di un materiale di supporto dalle caratteristiche fisiche diverse. In realtà, per la modellizzazione del film, varieremo di poco le caratteristiche fisiche tra colonne ed il materiale connettivo, mantenendo per entrambi, come materiale di riferimento, il biossido di titanio.

### 3.5.3 Modello matematico

Ricordiamo in questa sezione alcuni concetti fondamentali della fisica dei mezzi cristallini. Considerando un cristallo fononico con vettori primitivi del reticolo diretto  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  e  $\mathbf{a}_3$ , il set completo dei vettori

reciproci è dato da

$$\mathbf{G} = N_1 \mathbf{b}_1 + N_2 \mathbf{b}_2 + N_3 \mathbf{b}_3 \quad (3.2)$$

dove  $N_1$ ,  $N_2$  e  $N_3$  sono interi e  $\mathbf{b}_i$  è il vettore primitivo del reticolo reciproco dato da

$$\mathbf{b}_i = 2\pi \frac{\epsilon_{ijk} \mathbf{a}_j \times \mathbf{a}_k}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \quad (3.3)$$

Una proprietà importante tra  $\mathbf{a}_j$  e  $\mathbf{b}_i$  è che  $\mathbf{a}_j \cdot \mathbf{b}_i = 2\pi \delta_{ij}$  con  $\delta_{ij}$  delta di Kronecker. Dal concetto di diffrazione dei cristalli si usa indicare i vettori primitivi del reticolo reciproco come i vettori dello spazio  $\mathbf{k}$ , figura 3.19. Noi consideriamo una struttura composta consistente in

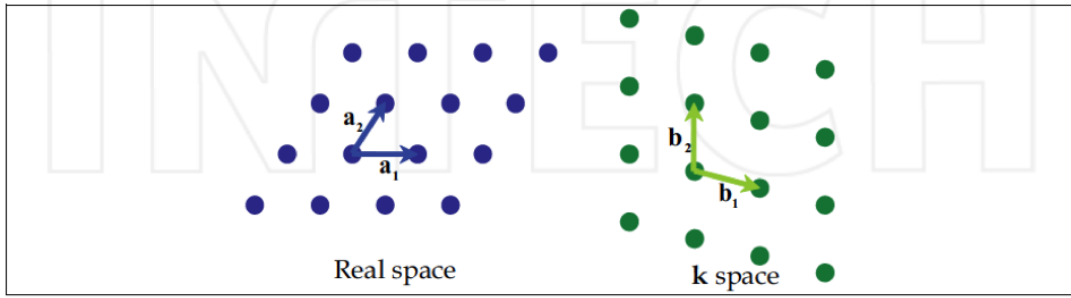


Fig. 3.19: Relazione tra spazio reale e spazio  $\mathbf{k}$ . Immagine tratta da [10]

un array periodico bidimensionale di cilindri di biossido di titanio immersi in un mezzo connettivo con caratteristiche leggermente diverse, come quella rappresentata in figura 3.18. L'equazione che governa gli spostamenti  $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$  del reticolo in questo sistema inomogeneo è data da:

$$\rho(\mathbf{x}) \ddot{u}_i(\mathbf{r}, t) = \partial_j \sigma_{ij}(\mathbf{r}, t) \quad (3.4)$$

$$\sigma_{ij}(\mathbf{r}, t) = C_{ijkl}(\mathbf{x}) \partial_l u_k(\mathbf{r}, t) \quad (3.5)$$

dove  $\mathbf{r} = (\mathbf{x}, z) = (x, y, z)$  (l'asse  $z$  è preso parallelo all'asse dei cilindri),  $\rho(\mathbf{x})$  e  $C_{ijkl}(\mathbf{x})$  sono rispettivamente la densità e il tensore delle costanti elastiche dipendenti dalla posizione e  $\sigma_{ij}(\mathbf{r}, t)$  è il tensore degli

sforzi. Facciamo notare che  $\rho$  e  $C_{ijkl}$  non dipendono da  $z$  per via dell'omogeneità del sistema lungo l'asse dei cilindri. Avendo periodicità nel piano in cui giace  $\mathbf{x}$ , lo spostamento del reticolo ed il tensore degli sforzi assumono la forma soddisfacente il teorema di Bloch:

$$u_i(\mathbf{x}, t) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}U_i(\mathbf{x}, t) \quad (3.6)$$

$$\sigma_{ij}(\mathbf{x}, t) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}S_{ij}(\mathbf{x}, t) \quad (3.7)$$

dove  $\mathbf{k} = (k_x, k_y)$  è un vettore di Bloch e  $\mathbf{U}(\mathbf{x}, t)$  e  $S_{ij}(\mathbf{x}, t)$  sono funzioni periodiche che soddisfanno le relazioni seguenti:

$$\mathbf{U}(\mathbf{x}+\mathbf{a}, t) = \mathbf{U}(\mathbf{x}, t) \quad (3.8)$$

$$S_{ij}(\mathbf{x}+\mathbf{a}, t) = S_{ij}(\mathbf{x}, t) \quad (3.9)$$

con  $\mathbf{a}$  vettore di traslazione del reticolo. L'importanza del teorema di Bloch risiede nel fatto che differenti valori di  $\mathbf{k}$  non comportano necessariamente diversi modi di propagazione. È chiaro che un modo con vettore d'onda  $\mathbf{k}$  ed uno con vettore d'onda  $\mathbf{k}+\mathbf{G}$  sono in realtà lo stesso modo. Il vettore d'onda  $\mathbf{k}$  serve a specificare la relazione tra le fasi tra le varie celle descritte dal vettore  $\mathbf{u}$ . Se  $\mathbf{k}$  è aumentato di  $\mathbf{G}$ , allora la fase tra le celle è aumentata di  $\mathbf{G} \cdot \mathbf{a}$ , che sappiamo non essere una reale differenza di fase, in quanto  $\mathbf{G} \cdot \mathbf{a} = 2\pi n$ , con  $n$  intero. Questo significa che possiamo soffermare la nostra attenzione su una zona finita dello spazio reciproco. Questa zona è la cosiddetta *prima zona di Brillouin*. Tutti i valori di  $\mathbf{k}$  che giacciono al di fuori di questa zona possono essere raggiunti partendo da un valore  $\mathbf{k}$  all'interno della zona di Brillouin aggiungendo il vettore  $\mathbf{G}$ , come si può vedere dalla figura 3.20. Le relazioni esistenti tra le variabili originarie, per via delle condizioni al contorno di Bloch sono quindi:

$$u_i(\mathbf{x}+\mathbf{a}, t) = e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{x}+\mathbf{a})}U_i(\mathbf{x}+\mathbf{a}, t) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}U_i(\mathbf{x}, t) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}}u_i(\mathbf{x}, t) \quad (3.10)$$

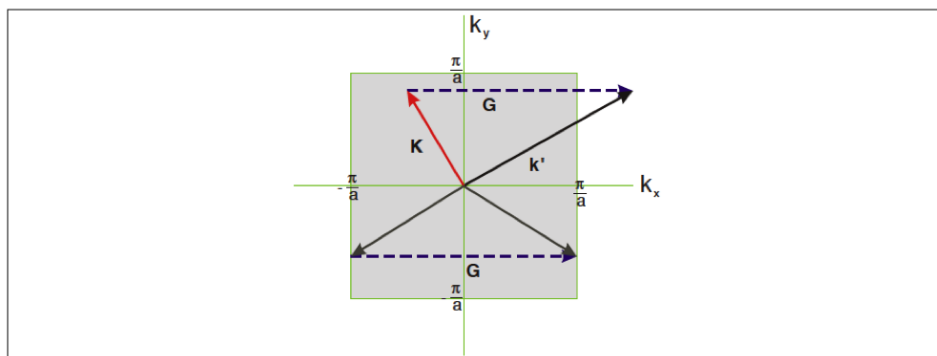


Fig. 3.20: Prima zona di Brillouin per un reticolo quadrato. Tutti i valori di  $\mathbf{k}$  al di fuori possono essere raggiunti dall'interno della zona aggiungendo  $\mathbf{G}$ . Immagine tratta da [10]

$$\sigma_{ij}(\mathbf{x}+\mathbf{a}, t) = e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{x}+\mathbf{a})} S_{ij}(\mathbf{x}+\mathbf{a}, t) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} S_{ij}(\mathbf{x}, t) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}} \sigma_{ij}(\mathbf{x}, t) \quad (3.11)$$

Come si vedrà in seguito, usando l'analisi FEM, la cella unitaria sarà divisa in elementi finiti connessi da nodi e si calcoleranno le autosoluzioni dell'equazione e gli spostamenti meccanici ad esse associati.





## Capitolo 4

# Principi di analisi FEM

### 4.1 Introduzione

In questo capitolo si desidera descrivere i concetti alla base del metodo agli elementi finiti (FEM) con cui opera il software COMSOL Multiphysics. Si rimanda alla vasta letteratura inerente all'argomento per una descrizione di maggior dettaglio [11]. Il metodo FEM è una tecnica di analisi numerica per ottenere soluzioni approssimate in moltissimi campi di problemi ingegneristici. Inizialmente venne applicato per le analisi dello stato di sforzo in strutture meccaniche. In seguito questo metodo ha conosciuto un rapido sviluppo che lo ha portato ad essere utilizzato nei più svariati settori della meccanica del continuo. Un'analisi agli elementi finiti è un modo di ottenere una soluzione numerica per un problema specifico che non presenta una soluzione analitica immediata. Si distingue dal metodo numerico delle differenze finite, che suddivide la regione della soluzione in una griglia ordinata di punti, poichè vede la regione della soluzione come se fosse costruita di molti piccoli elementi interconnessi. La premessa base del metodo agli elementi finiti è quindi che il campo di esistenza della soluzione possa essere appros-

simato da un assemblamento di elementi discreti con i quali si possono rappresentare anche le geometrie più complesse. Praticamente qualsiasi problema ingegneristico può essere affrontato ricorrendo al metodo FEM. Ciò ovviamente non implica che sia il metodo più vantaggioso, essendo un metodo che richiede un grande dispendio di tempo, soldi e memoria del simulatore. Principalmente possiamo distinguere tre tipi di problemi che possono richiedere l'utilizzo di un'analisi FEM: *problemi statici di equilibrio*, *problemi tempo-dipendenti di propagazione* di meccanica del continuo ed infine *problemi agli autovalori*. Quest'ultimo è il caso di maggiore interesse per il presente lavoro, in quanto il nostro problema consiste nell'andare a valutare i modi di propagazione propri del cristallo fononico da noi costruito. Ciò non è altro che un problema agli autovalori dove gli autovalori sono le frequenze proprie di propagazione dei modi all'interno del nostro sistema fisico.

## 4.2 Metodo di funzionamento

In un problema nel continuo, la variabile di un campo fisico possiede infiniti valori, essendo funzione di ogni generico punto del corpo o del campo di esistenza della soluzione. La discretizzazione ad elementi finiti permette di semplificare il problema riducendo ad un numero discreto le incognite ed esprimendo le variabili del campo in termini di funzioni approssimanti entro ciascun elemento. Le funzioni approssimanti, dette anche *funzioni di interpolazione o di forma* sono definite in termini dei valori delle variabili di campo in punti specifici chiamati *nod*i o *punti nodali*. I valori ai nodi della variabile di campo e le funzioni di interpolazione per gli elementi definiscono completamente il comportamento della variabile di campo all'interno degli elementi. Una volta ricavati i valori nodali, che rappresentano le incognite del

problema nella rappresentazione ad elementi finiti, le funzioni interpolanti definiscono la variabile di campo attraverso tutta l'unione degli elementi. Ovviamente le funzioni interpolanti non possono essere scelte arbitrariamente ma bisogna rispettare determinati requisiti di compatibilità, quali la continuità della variabile di campo o delle sue derivate tra un elemento e l'altro. La caratteristica fondamentale del metodo agli elementi finiti è quindi quello di ridurre un problema complesso in una serie di problemi semplificati ed unire la totalità delle soluzioni nei singoli elementi per rappresentare la soluzione del problema del sistema intero. Possiamo allora riassumere nei seguenti passaggi il procedimento di funzionamento del metodo agli elementi finiti:

1. *Discretizzazione.* Il primo passaggio consiste nel passare da una geometria, o regione d'esistenza della soluzione, continua ad una discreta. La scelta del numero e del tipo di elementi dipendono dal problema e dalle eventuali esperienze pregresse dell'analista.
2. *Scelta delle funzioni di forma.* Il passo successivo è quello di assegnare dei nodi a ciascun elemento ed in seguito selezionare il tipo di funzione interpolante per rappresentare il campo entro l'elemento. I polinomi rappresentano la scelta più ovvia per la loro facile integrabilità e derivabilità. Il grado del polinomio dipende dal numero di nodi, dalla natura e dal numero di incognite ad ogni nodo e da determinate condizioni di continuità imposte dalla natura del problema.
3. *Ricerca delle proprietà degli elementi.* Si determina l'equazione matriciale che esprime le proprietà dei singoli elementi. Per questo scopo si può ricorrere a diversi metodi: ragionamenti fisici di-

retti sul sistema, approccio variazionale, considerazioni su bilanci energetici o l'approccio di Galërkin.

4. *Unione degli elementi per trovare il sistema di equazioni.* Per trovare le caratteristiche del sistema intero bisogna assemblare tutte le proprietà dei singoli elementi. In altre parole, bisogna combinare le equazioni matriciali dei singoli elementi e costruire le equazioni matriciali che descrivono l'intero sistema fisico.
5. *Risoluzione del sistema di equazioni.* Si ottengono i valori nodali risolvendo simultaneamente il set di equazioni ottenuto. Esistono tecniche standard di soluzione se le equazioni sono lineari, mentre se le equazioni sono non lineari bisogna utilizzare metodi alternativi.

A questo punto è possibile effettuare ulteriori calcoli per trovare altri parametri importanti del problema analizzato.

### 4.3 Discretizzazione agli elementi finiti: equazione agli autovalori

Riferendoci a quanto sviluppato in [22], mostriamo il procedimento di discretizzazione delle equazioni governanti la propagazione di onde in materiali lineari elastici. Tutti questi procedimenti risultano automatizzati all'interno del software COMSOL, ma riteniamo utile dare un'idea generale di quale sia il metodo per ricavare le equazioni necessarie alla risoluzione del problema. Le equazioni governanti sono le seguenti (cfr. le equazioni (2.4) e (2.23)):

$$\rho(\mathbf{x})\ddot{u}_i(\mathbf{r}, t) = \partial_j \sigma_{ij}(\mathbf{r}, t) \quad (4.1)$$

$$\sigma_{ij}(\mathbf{r}, t) = C_{ijkl}(\mathbf{x})\epsilon_{kl}(\mathbf{r}, t) \quad (4.2)$$

$$\epsilon_{kl} = \frac{1}{2}(u_{k,l} + u_{l,k}) \quad (4.3)$$

dove sono state utilizzate le notazioni introdotte nei capitoli precedenti. Supponendo che il dominio della soluzione  $\Omega$  venga diviso in  $M$  elementi con  $r$  nodi ciascuno, il campo degli spostamenti all'interno di un elemento può essere espresso come:

$$\mathbf{u} = \sum_{q=1}^r N_q v_q = \mathbf{N} \mathbf{v}_E \quad (4.4)$$

dove  $\mathbf{v}$  è il vettore in cui vengono collezionati gli spostamenti nodali e  $\mathbf{N}$  è la matrice delle funzioni di forma. Inoltre per le relazioni cinematiche e la relazione sforzo-deformazioni si ha:

$$\boldsymbol{\epsilon} = \mathbf{L} \mathbf{u} = \mathbf{L} \mathbf{N} \mathbf{v}_E = \mathbf{B} \mathbf{v}_E \quad (4.5)$$

$$\boldsymbol{\sigma} = \mathbf{C} \boldsymbol{\epsilon} = \mathbf{C} \mathbf{L} \mathbf{N} \mathbf{v}_E \quad (4.6)$$

dove, per il momento, la dipendenza temporale  $e^{-i\omega t}$  è stata omessa.  $\mathbf{L}$  è dato come la matrice di derivazione delle componenti dello spostamento. Calcolando la Lagrangiana  $\mathcal{L}$  per un elemento senza carichi esterni:

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} \int_t \int_{\Omega} (\rho \mathbf{u}^T \dot{\mathbf{u}} - \boldsymbol{\epsilon}^T \mathbf{C} \boldsymbol{\epsilon}) d\Omega dt = \frac{1}{2} \int_t (\omega^2 \mathbf{v}_E^T \mathbf{m} \mathbf{v}_E - \mathbf{v}_E^T \mathbf{k} \mathbf{v}_E) dt \quad (4.7)$$

dove è stata applicata la dipendenza temporale  $e^{-i\omega t}$ .  $\mathbf{k}$  e  $\mathbf{m}$  sono la matrice di rigidezza e di massa per un elemento. Esse sono date da:

$$\mathbf{m} = \rho \int_{\Omega} \mathbf{N}^T \mathbf{N} d\Omega \quad (4.8)$$

$$\mathbf{k} = \int_{\Omega} \mathbf{B}^T \mathbf{C} \mathbf{B} d\Omega \quad (4.9)$$

Utilizzando le matrici appena derivate, la matrice di rigidezza e di massa globale  $\mathbf{K}$  e  $\mathbf{M}$  della cella unitaria possono essere assemblate e può essere applicata l'equazione di *Eulero-Lagrange*:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{v}}} - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{v}} = 0 \quad (4.10)$$

Da qui si ricava la seguente equazione agli autovalori:

$$(\mathbf{K} - \omega^2 \mathbf{M})\mathbf{v} = 0 \quad (4.11)$$

Prima di risolvere questa equazione, che ci permette di ricavare i modi vibrazionali naturali e le frequenze associate, andranno inserite opportunamente le condizioni al contorno viste nel capitolo precedente, in aggiunta ad altre condizioni che verranno indicate caso per caso. Vedremo nei capitoli successivi come COMSOL permette di inserire in modo comodo le condizioni al contorno del nostro problema.

## Capitolo 5

# Mezzo omogeneo infinito

### 5.1 Introduzione

In questo capitolo mostriamo un primo utilizzo del software di calcolo COMSOL Multiphysics (versione 4.4). Dapprima verrà fornita una descrizione generale del software e delle sue caratteristiche. In seguito si mostrerà l'applicazione di COMSOL ad un materiale omogeneo e isotropo (con le proprietà dell'alluminio), schematizzato mediante una cella unitaria cubica, e si confronteranno i risultati ottenuti con quelli forniti in [10]. Si è deciso di iniziare la nostra analisi da tale struttura per poter acquisire un'adeguata capacità di utilizzo dello strumento, prima di svolgere simulazioni più complesse ed i cui risultati non sono confrontabili con dati sperimentali o con risultati computazionali presenti in letteratura. I vari step di calcolo descritti in questo capitolo hanno carattere generale e verranno seguiti anche nei capitoli successivi del presente lavoro.

## 5.2 Descrizione del software

COMSOL Multiphysics (versione 4.4) è un software commerciale che permette di combinare tra loro diversi problemi fisici e di risolvere le equazioni differenziali associate attraverso il metodo degli elementi finiti. In questo software sono presenti vari moduli, ciascuno dedicato ad uno specifico fenomeno fisico, contenenti le equazioni e le variabili necessarie a descrivere il problema. L'interfaccia grafica del software permette di impostare facilmente le condizioni al contorno delle equazioni in studio semplicemente evidenziando le zone di interesse della geometria ed imponendo su di esse le relazioni necessarie alla definizione del problema. Ciò comporta un notevole risparmio di tempo dal momento che, grazie anche alla modularità del software, l'analista non ha necessità di implementare il problema *ex novo*, essendo esso già strutturato all'interno del programma stesso. È inoltre presente la possibilità di modificare le equazioni predefinite di un problema o completarlo con altre equazioni, nel caso in cui si debba fare un'analisi non esattamente delineata all'interno di un determinato modulo presente nella libreria. Ciò consente al software di avere una flessibilità non comune e di simulare problemi di alta complessità prendendo le relazioni fondamentali dai più svariati campi della fisica. In figura 5.1 viene mostrata la totalità dei moduli presenti nella versione 4.4 del software per rendere chiara la grande versatilità di COMSOL. Come nella maggior parte dei software che effettuano analisi con il metodo degli elementi finiti anche COMSOL permette di interfacciarsi con i principali CAD utilizzabili per la costruzione della geometria del modello. È presente inoltre il collegamento con MATLAB che permette di realizzare simulazioni ancora più complesse abbinando le capacità di calcolo dei due software.



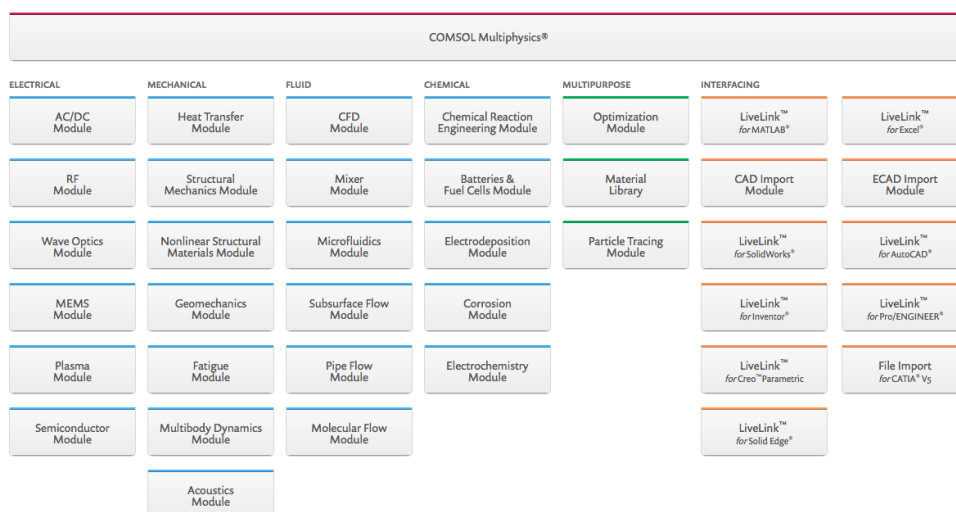


Fig. 5.1: Moduli del software COMSOL 4.4 e possibili interfacce con altri software

### 5.3 Modello omogeneo e isotropo in alluminio

Per avere un riscontro della bontà dei nostri risultati si è deciso di procedere seguendo quanto riportato in [10]. Si è quindi analizzata una cella cubica in alluminio omogeneo e isotropo, andando a valutarne il campo degli spostamenti e la relazione di dispersione. COMSOL offre un'ampia libreria di materiali entro la quale vengono forniti i parametri fisici necessari alla simulazione. Quelli usati per descrivere l'alluminio isotropo e omogeneo sono riportati in tabella 5.1.

Il software permette la realizzazione di geometrie di calcolo attraverso

E	$\nu$	$\rho$
70 GPa	0.35	2700 $\frac{kg}{m^3}$

Tabella 5.1: Proprietà alluminio isotropo

l'interfaccia grafica, in modo tale da svincolare, se necessario, l'analista dal ricorso a file CAD. Si è quindi costruita la geometria della cella cubica, impostando il lato  $l$  del cubo pari ad  $1m$ . In seguito è

stato necessario selezionare la fisica del problema, quindi le equazioni caratteristiche del problema ed in particolare le relative condizioni al contorno. Si è imposto, per ogni coppia di facce del cubo, che fossero rispettate le condizioni di Bloch, descritte nel capitolo 3. COMSOL, attraverso la sua interfaccia grafica, permette la chiusura del problema in maniera rapida: si seleziona, attraverso un'opportuna opzione, la tipologia di condizione al contorno da applicare al problema (nel nostro caso condizione al contorno periodica) e si indicano al software le facce sulle quali applicarla. Proponiamo la schermata del software in figura 5.2. Poichè si vuole descrivere il comportamento del bulk del materiale,

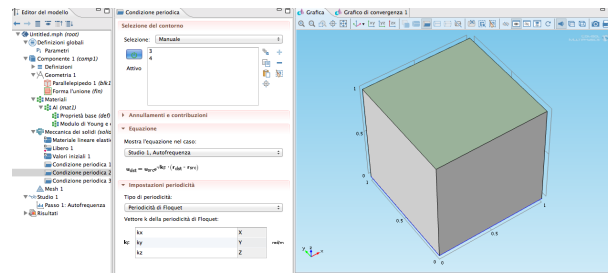


Fig. 5.2: Imposizione delle condizioni al contorno per il problema cubico

desideriamo chiarire che i medesimi risultati potrebbero essere ricavati ricorrendo ad un modello FEM 2D, ovvero alla geometria mostrata in figura 5.3, impostando le condizioni di Bloch nel piano. Tuttavia facciamo notare che in un modello 2D non sarebbero visualizzabili i modi non polarizzati nel piano  $x - y$ . Nel modello FEM 3D che utilizzeremo qui ed in quelli dei successivi capitoli, le condizioni di Bloch su tutte le coppie di facce sono necessarie per poter modellizzare una cella cubica che descriva il comportamento del bulk di un materiale infinito. Si possono confrontare i risultati del modello 2D e 3D in figura 5.7. L'inconveniente del modello 3D è la presenza, nella soluzione, di una branca di onde oscillanti al di fuori del piano  $x - y$  influenzate dall'altezza

della cella. Esse non sono di interesse per la presente tesi e, nell'ottica di future valutazioni, richiederebbero uno studio per mezzo della zona di Brillouin in tre dimensioni.

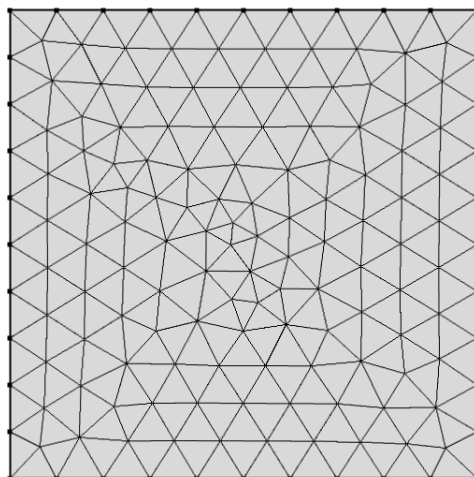


Fig. 5.3: Geometria del modello 2D e relativa mesh

Applicate le condizioni al contorno, è stato necessario creare la mesh, ovvero la discretizzazione della geometria in elementi semplici connessi da nodi. COMSOL permette la creazione di essa in maniera automatica, suggerendo la più opportuna per la fisica del problema. Nel caso si ritenesse non appropriata quella suggerita dal software, l'analista potrà variare a suo piacimento la configurazione della mesh attraverso delle opportune opzioni proposte dal software. In figura 5.4 si può visualizzare la geometria e la mesh adottata, composta da 4720 elementi. La geometria costruita è piuttosto semplificata quindi è risultato inutile infittire troppo il numero di elementi, poichè non vi sarebbe un sostanziale miglioramento nelle soluzioni trovate, ma si incrementerebbe il tempo necessario al calcolo.

Impostando uno studio alle autosoluzioni si è trovato il campo degli spostamenti dato dalle componenti  $u_x, u_y, u_z$ . Per la propagazione del-

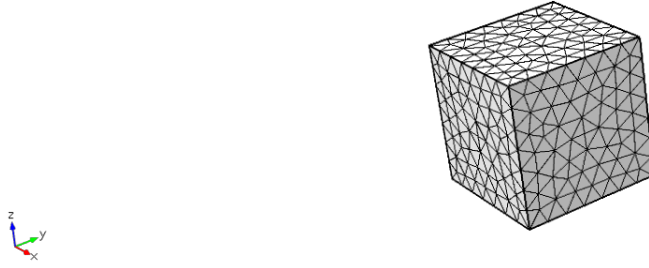


Fig. 5.4: Geometria del modello e relativa mesh

l'onda si è fatto riferimento alla zona irriducibile di Brillouin per un reticolo quadrato, mostrata in figura 5.5 (nei capitoli successivi si farà riferimento alla struttura esagonale ed alla zona irriducibile per reticolo esagonale mostrata in figura 6.1); si sono considerate quindi solo onde che si propagano nel piano  $x - y$ . Come facilmente immaginabile,

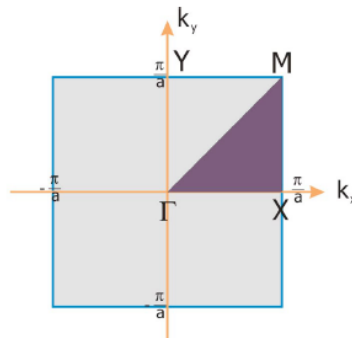


Fig. 5.5: Prima zona di Brillouin per reticolo quadrato. Il parametro reticolare è indicato con  $a$ .

avendo modellato la cella cubica di un materiale omogeneo isotropo ed infinito, troviamo che le autosoluzioni a frequenza minore rappresentano il campo di spostamento dove due componenti hanno polarizzazione trasversale alla medesima frequenza (degeneri) ed una ha polarizzazione longitudinale rispetto alla direzione di propagazione dell'onda, ovvero onde di volume oscillanti, una nella direzione di propagazione e le altre

due in direzione perpendicolare ad essa. Il campo degli spostamenti per un'onda che si propaga in direzione  $x$  (punto X della zona irriducibile di Brillouin) è visualizzabile in figura 5.6. Come atteso, essendo il modello isotropo, i due modi trasversali sono alla medesima frequenza nonostante la diversa polarizzazione: uno presenta polarizzazione verticale ed uno orizzontale. È risultato utile poi calcolare la relazione di

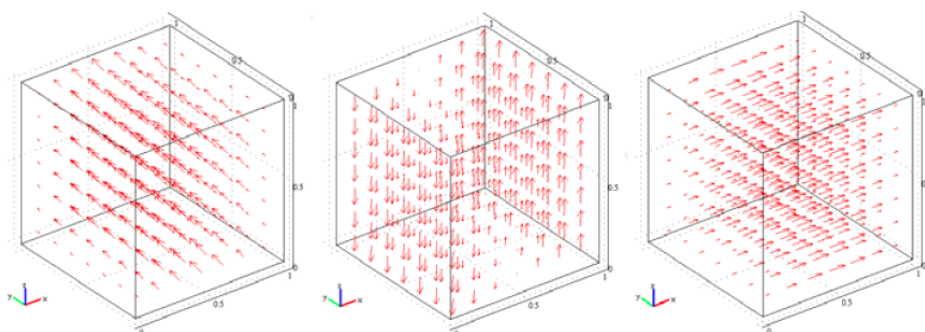


Fig. 5.6: Modo trasversale di taglio orizzontale, Modo trasversale di taglio verticale, Modo longitudinale valutati nel punto X della zona irriducibile di Brillouin. Le frecce rappresentano la polarizzazione dei modi

dispersione della cella cubica omogenea ed isotropa in alluminio. Per fare ciò si è costituito un processo iterativo che variasse opportunamente il vettore d'onda  $\mathbf{k}$  lungo tutta la zona irriducibile di Brillouin e, attraverso l'ausilio di MATLAB, sono state plottate le frequenze (ovvero gli autovalori) in funzione di esso. Si può notare la bontà dei nostri risultati confrontandoli con quelli ottenuti in [10], visualizzabili in figura 5.9.

Come ricordato nel capitolo 2 le velocità delle onde di volume per un mezzo isotropo sono calcolabili come:

$$c_s = \frac{\omega}{k} = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}} \quad (5.1)$$

$$c_p = \frac{\omega}{k} = \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}} \quad (5.2)$$

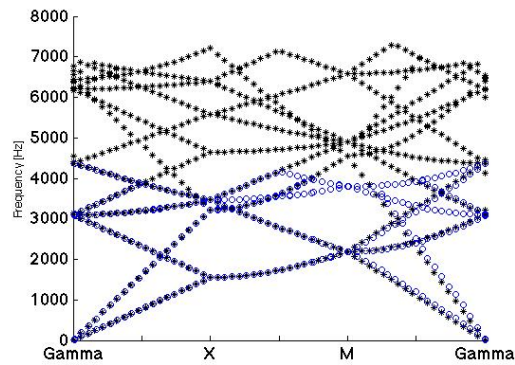


Fig. 5.7: Relazione di dispersione per cella cubica omogenea ed isotropa in alluminio. Modello 2D in nero, modello 3D in blu.

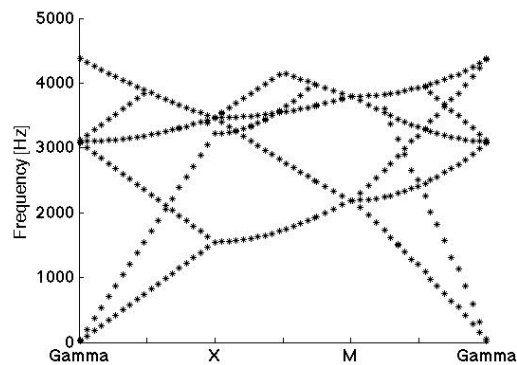


Fig. 5.8: Relazione di dispersione per cella cubica omogenea ed isotropa in alluminio. Modello 3D.

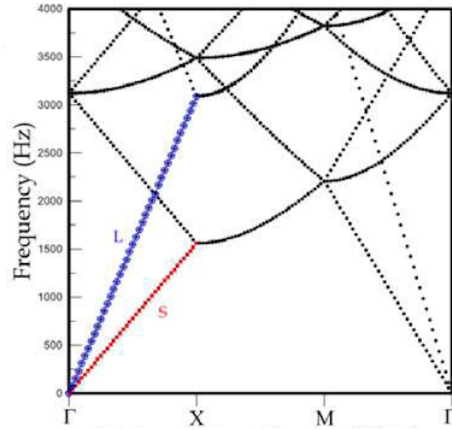


Fig. 5.9: Relazione di dispersione per cella cubica omogenea ed isotropa in alluminio tratta da [10]

Essendo  $\omega/k$  pari al coefficiente angolare delle rette evidenziate nel grafico 5.9, ed essendo:

$$C_{11} = \lambda + 2\mu \quad (5.3)$$

e

$$C_{44} = \mu \quad (5.4)$$

con

$$\lambda = \frac{\nu E}{(1 + \nu)(1 - 2\nu)} \quad (5.5)$$

e

$$\mu = \frac{E}{2(1 + \nu)} \quad (5.6)$$

si trova che

$$c_s = 3122 \frac{m}{s} \quad (5.7)$$

per le onde trasversali e

$$c_p = 6031 \frac{m}{s} \quad (5.8)$$

per le onde longitudinali. Verificate le funzionalità del software, nel prossimo capitolo introdurremo la nanostrutturazione dovuta alla presenza della colonna di materiale in un cella unitaria di un cristallo fononico a simmetria esagonale.





## Capitolo 6

# Modellizzazione di un film nanostrutturato

### 6.1 Introduzione

In questo capitolo si vuole proporre la modellizzazione di un film nanostrutturato non supportato. Questo proposito verrà condotto procedendo attraverso diversi gradi di complicazione strutturale, andando a caratterizzare sempre più specificatamente le caratteristiche essenziali del film di materiale. Tutti gli studi sulle relazioni di dispersione nei vari casi, qui di seguito esposti, sono stati effettuati facendo riferimento alla zona irriducibile di Brillouin per un reticolo esagonale (rappresentata in figura 6.1). I punti di simmetria hanno le seguenti collocazioni nel reticolo reciproco:

$$\Gamma = (0, 0) \quad M = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, 0\right) \quad K = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{3a}\right) \quad (6.1)$$

con  $a$  parametro reticolare. Avendo come materiale di riferimento il biossido di titanio nella forma dell'anatasio, si partirà dall'ipotesi di film di dimensioni infinite per caratterizzare il comportamento delle onde di bulk. Per via delle considerazioni fatte in precedenza, ci con-

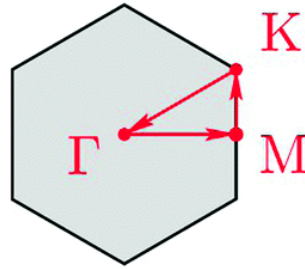


Fig. 6.1: Zona di Brillouin e zona irriducibile per reticolo esagonale

fronteremo con una cella cristallina a geometria esagonale di un cristallo fononico. Inizialmente imposteremo le simulazioni basandoci su una struttura colonnare circondata da una matrice di materiale con caratteristiche esattamente identiche alla colonna stessa, come se gli interstizi e gli strati superficiali nel film, modellizzati dalla matrice, non differissero fisicamente dalla colonna. Per avere un riscontro della bontà dei risultati così trovati li confronteremo con quelli del caso di struttura perfettamente omogenea. In seguito a ciò verrà condotto lo studio di alcuni parametri ritenuti importanti nella caratterizzazione di film nanostrutturati colonnari del tipo mostrati nel capitolo 3. In particolare, i parametri oggetto di studio sono i seguenti: il raggio della colonna della nanostruttura (si analizzerà come la dimensione della colonna si rifletta sulla propagazione dei modi acustici), il rapporto delle densità  $\rho_{mat}/\rho_{col}$  tra matrice e colonna ed il rapporto tra modulo di bulk  $K$  e modulo di taglio  $G$  della matrice. Quest'ultimo rapporto, come verrà spiegato in seguito, serve a descrivere il comportamento del materiale connettivo tra le colonne; esso infatti deve essere modellizzato come un materiale dotato di un ordine cristallino inferiore rispetto alla nanostruttura colonnare. In uno studio del genere le variabili di indagine potrebbero essere molto numerose: si è dovuto quindi focalizzare l'a-

nalisi su alcune di esse, selezionando, con una certa arbitrarietà, alcuni valori numerici; ovviamente quanto realizzato dimostra la fattibilità di future campagne di ricerca che possano estendere l'indagine condotta in questa sede.

Nella sezione conclusiva di questo capitolo descriveremo infine la modellizzazione di un film di materiale con superfici libere, ovvero un film free-standing con due superfici libere, senza alcun substrato di supporto. Anche in questo caso, al variare dei parametri menzionati precedentemente, si riporteranno le relazioni di dispersione ed alcuni esempi del campo degli spostamenti associato ai modi di propagazione. Per il film free-standing, inoltre, si mostrerà un caso dove l'altezza  $H$  del film assume tre diversi valori numerici, valutando le diverse relazioni di dispersione associate. Possiamo considerare la modellizzazione presentata in questo capitolo come un primo strumento di supporto alle analisi sperimentali dei film nanostrutturati, tenendo sempre a mente tutte le limitazioni che comporta l'approssimazione della nanostruttura di un film reale ad un cristallo fononico perfetto. Studi successivi a questo lavoro, atti a raffinare ed a superare il modello del cristallo fononico qui presentato, che possano andare a comprendere difetti di periodicità ed una geometria più vicina alla realtà della nanostruttura del film, solo per citare i due aspetti principali, potrebbero presentarsi come uno strumento di indubbia utilità alle campagne sperimentali nelle analisi spettroscopiche dei film nanostrutturati.

## 6.2 Cella esagonale di film omogeneo ed infinito di $TiO_2$

In figura 6.2 è rappresentata la cella di Wigner-Seitz omogenea del cristallo fononico infinito a struttura esagonale. Le lunghezze caratteristiche di un film a nanostruttura colonnare rientrano nell'ordine delle centinaia dei  $nm$ . Conseguentemente a questo, il parametro reticolare caratteristico della nostra cella è stato imposto pari ad  $a = 100nm$ ; esso rappresenta la distanza tra le colonne del modello del cristallo fononico. Il lato della cella esagonale di Wigner-Seitz è  $l = a/\sqrt{3}$ . Con questo ordine di grandezze ci poniamo entro il limite di validità della meccanica del continuo: tutti i risultati qui ritrovati sono opportunamente trasferibili su dimensioni maggiori rispetto a quelle da noi scelte e su dimensioni che rimangano entro l'ordine dei nanometri. Andando al di sotto del nanometro, essi perderebbero di validità in quanto bisognerebbe ricorrere alla teoria della dinamica reticolare. Ricordiamo

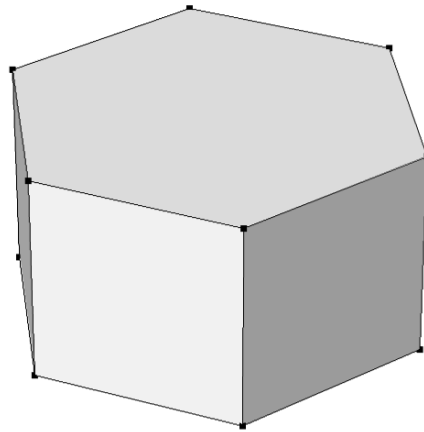


Fig. 6.2: Geometria del modello a struttura esagonale

$E$	283.5GPa
$\nu$	0.28
$\rho$	3830Kg/m <sup>3</sup>

Tabella 6.1: Valori medi selezionati per modellizzare il film di  $TiO_2$

che in questa tesi si imporrà sempre l'isotropia dei materiali costituenti, in modo da evidenziare gli effetti dell'anisotropia dovuta solamente alla struttura mesoscopica, senza l'interferenza di anisotropie dei singoli costituenti. Dalla letteratura si ricavano i valori medi del modulo di Young, del coefficiente di Poisson e della densità del  $TiO_2$  nella forma cristallina dell'anatasio(tab.6.1) che verranno inseriti all'interno del software per la risoluzione dell'equazione delle onde. In questa sezione si desidera modellizzare il comportamento del bulk del materiale.

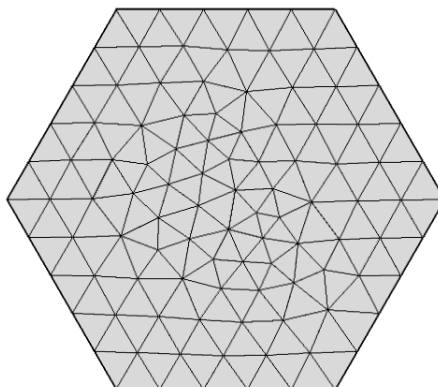
A questo scopo si impongono le condizioni di Bloch su tutte le facce dell'esagono in modo da configurare il comportamento di una cella di biossido di titanio all'interno del bulk di materiale.

Come nel capitolo 5 facciamo notare che i medesimi risultati sarebbero ricavabili impostando una geometria  $2D$  come quella proposta in figura 6.3, ma non sarebbero visualizzabili i modi polarizzati al di fuori del piano di propagazione dell'onda.

In figura 6.9 è proposto un confronto tra il modello  $2D$  e quello  $3D$ .

Il modello bidimensionale, a parità di condizioni di calcolo (calcolo di uno stesso numero prefissato di autovalori), per via dell'assenza dei modi polarizzati al di fuori del piano, è in grado di calcolare modi fino a frequenze più elevate.

Prima di procedere con la risoluzione dell'equazione delle onde è necessario stabilire una mesh di riferimento con la quale effettuare i successivi calcoli. Facciamo notare che la discretizzazione della mesh deve



*Fig. 6.3: Geometria del modello esagonale 2D*

essere tale da rendere trascurabili gli effetti della discretizzazione stessa, quindi da avere risultati che non dipendono dal numero di elementi con il quale si decide di dividere il dominio in studio (nel nostro caso la cella in figura 6.2). A tal proposito sono state effettuate delle prove calcolando la relazione di dispersione per un'onda che si propaga in direzione parallela all'asse  $x$  della cella (direzione  $\Gamma - M$ ) utilizzando diversi gradi di discretizzazione della mesh a elementi tetraedrici non strutturata. I risultati ottenuti sono i seguenti:

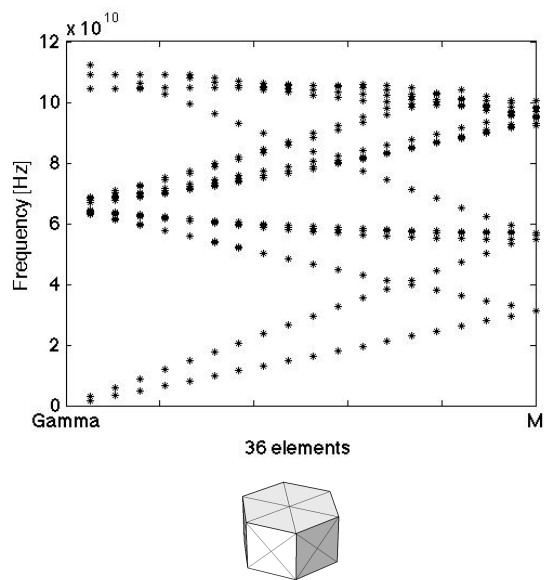


Fig. 6.4: 36 elementi

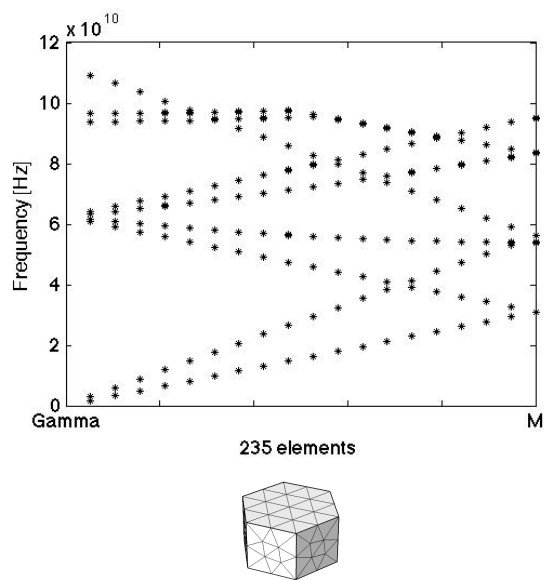
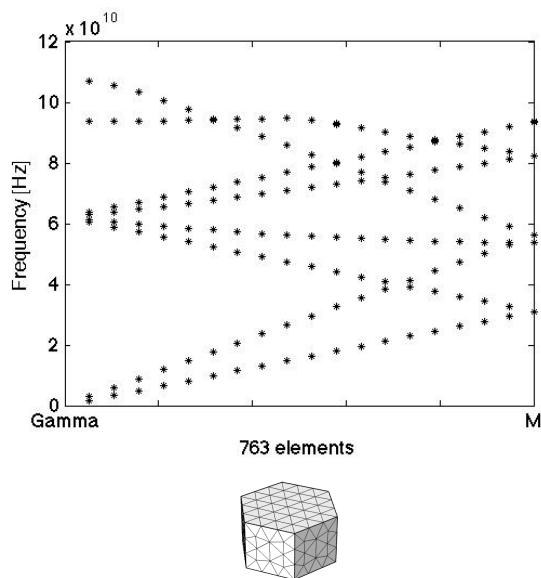
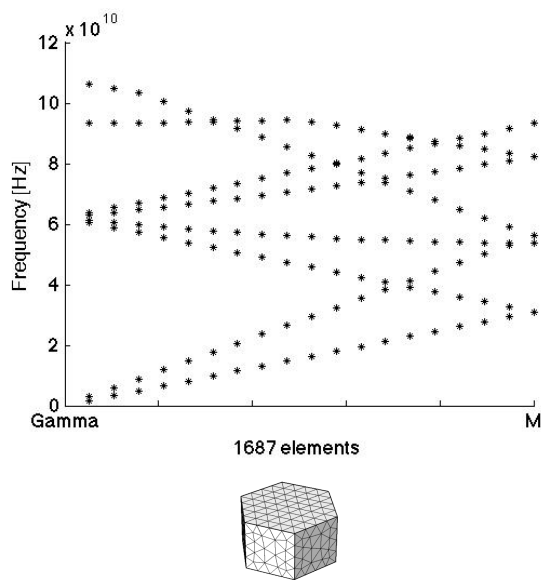


Fig. 6.5: 235 elementi

*Fig. 6.6: 763 elementi**Fig. 6.7: 1687 elementi*



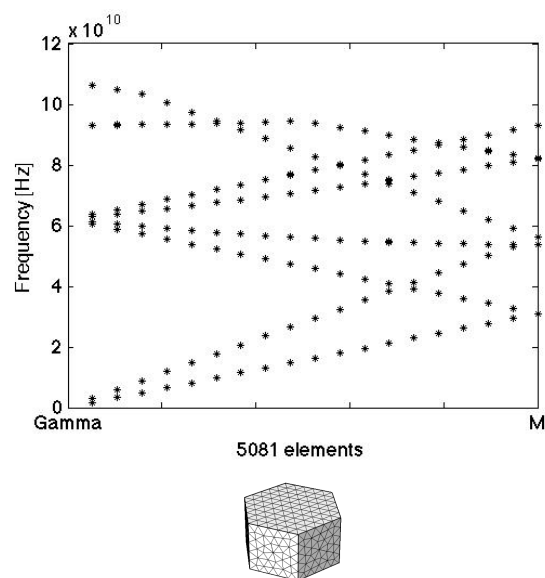


Fig. 6.8: 5081 elementi

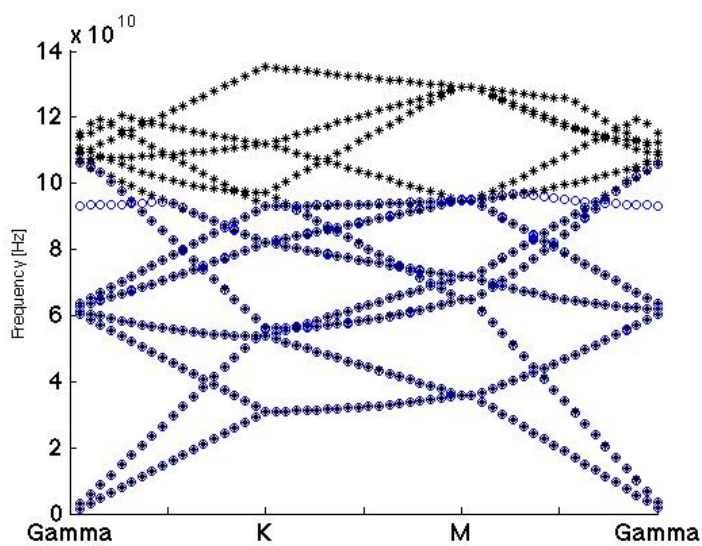


Fig. 6.9: Relazione di dispersione per reticolo esagonale,  $\nu = 0.28$ . In colore nero il modello 2D, in colore blu il modello 3D

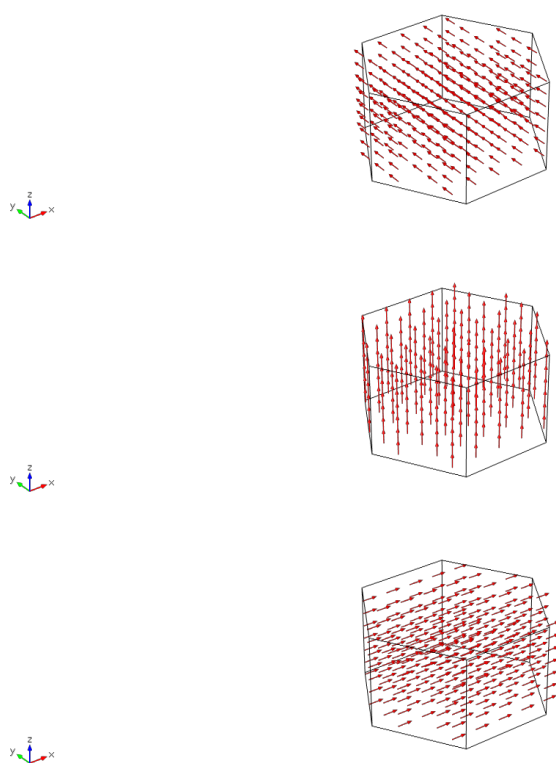


Fig. 6.10: Modi trasversali e longitudinali a bassa frequenza

Dalle figure 6.4 e 6.5 risulta evidente come una mesh troppo rada non sia in grado di calcolare senza errori i modi a frequenza maggiore; si assiste infatti alle alte frequenze ad errori di calcolo che portano a sdoppiare la soluzione in due diversi rami separati da piccoli valori numerici, ma che in realtà rappresentano lo stesso automodo. Ponendoci in una situazione conservativa, dal momento che buoni risultati sono ottenibili anche utilizzando una mesh a 763 elementi, si è deciso di utilizzare la mesh tetraedrica non-strutturata composta da 1687 elementi, in grado di riportare soluzioni dettagliate senza un dispendio eccessivo del tempo necessario al calcolo. Risolvendo l'equazione delle onde, si è in grado quindi di ricavare la relazione di dispersione 6.9 per un materiale omogeneo isotropo ed infinito. Naturalmente i modi a bassa frequenza rappresentano le due onde di volume trasversali che si propagano nel bulk del mezzo alla medesima velocità per mezzo isotropo e l'onda longitudinale (figura 6.10) che si propaga a velocità maggiore. I rami a frequenza maggiore rappresentano le onde di bulk di ordine superiore. A bordo zona, nel punto M, la propagazione dei modi trasversali a bassa frequenza avviene alla frequenza del modo trasversale di ordine superiore.

### 6.3 Cella esagonale nanostrutturata di $TiO_2$

Volendo descrivere un film nanostrutturato colonnare, si è costruita la cella unitaria del cristallo fononico di riferimento nel modo mostrato in figura 6.11. Dalla figura si può notare come sia stata inserita una colonna di materiale all'interno della matrice che rappresenta il connettivo all'interno del film. Si è deciso di valutare l'affidabilità del modello confrontando i risultati della cella nanostrutturata in  $TiO_2$  con quelli ottenuti per la cella omogenea. Ovviamente, come nella sezione prece-

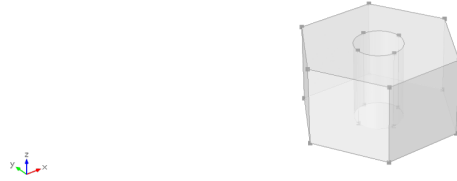


Fig. 6.11: Geometria del modello colonnare nanostrutturato esagonale

dente, si è dovuto inizialmente stabilire la mesh necessaria a condurre lo studio, in modo tale da svincolare la soluzione del problema dal grado di affinamento della mesh stessa. Dopo le necessarie prove di calcolo, del tutto simili a quelle effettuate per la cella omogenea, la scelta è ricaduta su una discretizzazione pari a 2244 elementi di volume. Per una prima verifica, nel modello della cella nanostrutturata non sono state imposte caratteristiche fisiche differenti tra il biossido di titanio che compone la colonna e quello che modella il connettivo. In questo modo si ottiene, correttamente, che la relazione di dispersione 6.12 risulta esattamente identica a quella della cella omogenea in figura 6.9. Questo risultato risulta ovvio se pensiamo che con questa modellizzazione non esiste una vera interfaccia fisica tra la colonna e la matrice di connettivo e quindi, nonostante la presenza della colonna, il modello rimane uguale a quello di un mezzo omogeneo. Facciamo notare che in presenza di colonna e matrice con stesse proprietà, si ha l'omogeneità ed l'isotropia del sistema. A completamento di quello che si propone come un primo modello di descrizione di un film nanostrutturato, si desidera adesso valutare come cambiano le soluzioni, e quindi gli automodi, variando i parametri fisici citati ad inizio capitolo. Pur essendo i singoli costituenti isotropi, la variazione dei parametri, con la geometria da noi utilizzata, comporta l'anisotropia a livello mesoscopico del sistema. Nella deposizione di un film colonnare si assiste ad una mag-

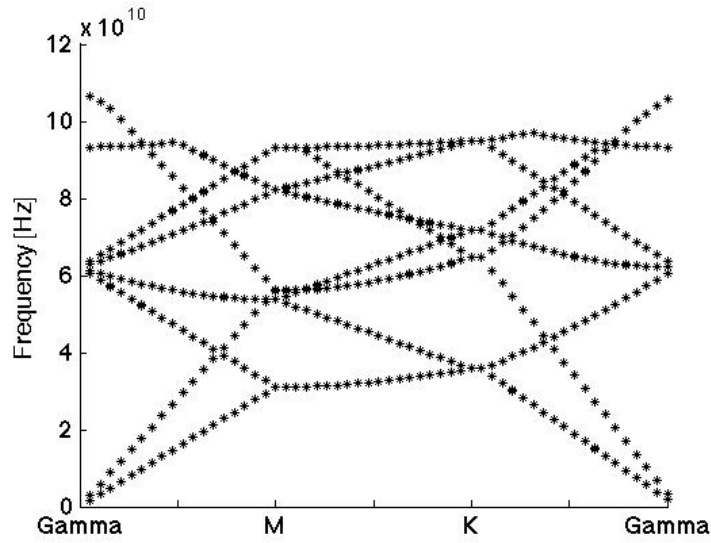


Fig. 6.12: Relazione di dispersione del modello colonnare nanostrutturato,  $\nu = 0.28$

giore cristallizzazione della colonna rispetto alla matrice. Ricordiamo che la matrice è infatti un modo equivalente di rappresentare sia gli strati superficiali della colonna, meno compatti e densi, sia gli eventuali interstizi presenti tra le colonne. Forti di ciò possiamo schematizzare la matrice come un mezzo meno denso e fino eventualmente ad essere spugnoso. Per rendere conto di questa importante caratteristica, sintetizziamo i parametri che sono stati presi in esame e che potranno essere usati come primo riferimento per gli studi successivi a questo lavoro:

1.  $r_{col}/l = 0.3, 0.47$
2.  $\nu_{col} = 0.28, 0.35$
3.  $\rho_{matr}/\rho_{col} = 0.9, 0.6$

I valori numerici sono arbitrari ma non casuali, essendo stati scelti per mettere in evidenza alcune particolari caratteristiche ed essendo in linea con quelli ipotizzabili da varie ricerche sperimentali precedenti a questo lavoro. Con il pedice *col* si indicano le proprietà della colonna

mentre con il pedice *matr* quelle della matrice di connettivo. Attraverso la crescita del raggio della colonna si vuole valutare l'influenza della dimensione della stessa sulla propagazione delle onde. La variazione della densità serve invece a valutare la matrice di connettivo che, come detto, risulta ovviamente un mezzo meno compatto rispetto alla colonna, essendo costituita da materiale interstiziale. Spieghiamo ora il coefficiente di Poisson ed il rapporto tra densità della matrice e della colonna. Per poter descrivere una matrice spugnosa, che presenta una sezione resistente che varia al variare della densità, essendo ancora aperta la questione sul comportamento di  $\frac{K_{matr}}{K_{col}}$  nel caso  $\frac{\rho_{matr}}{\rho_{col}} \leq 1$ , ipotizziamo che nella nostra struttura i moduli elastici siano proporzionali alla sezione resistente e quindi che il rapporto tra i moduli di bulk vari come il rapporto delle densità elevato alla 2/3:

$$K_{matr} = \left(\frac{\rho_{matr}}{\rho_{col}}\right)^{2/3} K_{col} \quad (6.2)$$

Il legame univoco presente tra  $G$  e  $K$  attraverso il coefficiente di Poisson  $\nu$ :

$$G = \frac{3K(1 - 2\nu)}{2(1 + \nu)} \quad (6.3)$$

mostra che al crescere di  $\nu_{matr}$  il rapporto  $G_{matr}/K_{matr}$  diminuisce. Questo ci porta a dire che al crescere del rapporto di Poisson si assiste ad una perdita di rigidità di forma, valutata da  $G$ , maggiore rispetto alla perdita della rigidità di volume. La maggior perdita di rigidità di forma pare un'ipotesi ragionevole per un materiale di densità decrescente. Pertanto verranno esplorati i casi con  $\nu_{matr} \geq \nu_{col}$ . Calcolato  $K_{col}$  si trova, dalla 6.2,  $K_{matr}$  che inserito nella 6.3 ci permette di ricavare  $G_{matr}$ , ovvero:

$$(E_{col}, \nu_{col}) \rightarrow (K_{col}/G_{col}, \rho_{matr}/\rho_{col}) \rightarrow (K_{matr}, \nu_{matr}) \rightarrow (G_{matr}, E_{matr}) \quad (6.4)$$

All'interno di questo procedimento le uniche assunzioni sono il rapporto  $\rho_{matr}/\rho_{col}$  ed il coefficiente di Poisson della matrice. Per ridurre il peso computazionale sono stati scelti alcuni valori rappresentativi, plausibili ed arbitrari. Si è deciso di condurre le simulazioni distinguendo tre possibili casi generali, ma ovviamente l'esplorazione è ampliabile:

1.  $\nu_{matr} = \nu_{col} = 0.28$
2.  $\nu_{matr} = \nu_{col} = 0.35$
3.  $\nu_{col} = 0.28 \quad \nu_{matr} = 0.35$

Nei primi due casi si assume che i coefficienti di Poisson della colonna e della matrice connettivo siano identici, nel terzo invece assumiamo che il coefficiente di Poisson sia imposto sia per la colonna sia per la matrice ma con un valore numerico diverso. Si pensa che quest'ultima ipotesi sia quella che possa rispecchiare maggiormente le caratteristiche fisiche della nanostruttura dei film analizzati, ma abbiamo ritenuto interessante valutare anche gli altri due casi per dare un carattere più generale al lavoro svolto. Riportando i risultati di alcune combinazioni significative per valutare il cambiamento della propagazione dei modi acustici entro il cristallo fononico che modella il film si nota che, imponendo una matrice meno densa rispetto alla colonna, si assiste alla nascita di nuovi modi dovuti alla disomogeneità del sistema. In ogni sezione proposta qui di seguito si propone una tabella riassuntiva dove sono indicate le combinazioni dei parametri analizzati e le relative figure.

### 6.3.1 Poisson: $\nu_{matr} = \nu_{col} = 0.28$

Abbiamo già visto il caso omogeneo in figura 6.12. In tabella 6.2 sono riassunte le combinazioni dei parametri studiati e le relative figure. Si

		r/l	
		0.3	0.47
$\frac{\rho_{matr}}{\rho_{col}}$	0.9	Fig. 6.13	Fig.6.14
	0.6	Fig. 6.15	Fig. 6.16

Tabella 6.2: Parametri del film nanostrutturato,  $\nu_{matr} = \nu_{col} = 0.28$

ottengono, per  $\frac{\rho_{matr}}{\rho_{col}} = 0.9$ , le relazioni di dispersione in figura 6.13 per un raggio pari a  $0.3l$  ed in figura 6.14 per un raggio pari a  $0.47l$ . Queste ci dicono che il comportamento di questo film, a matrice molto compatta, è molto simile al comportamento del film omogeneo. Si può

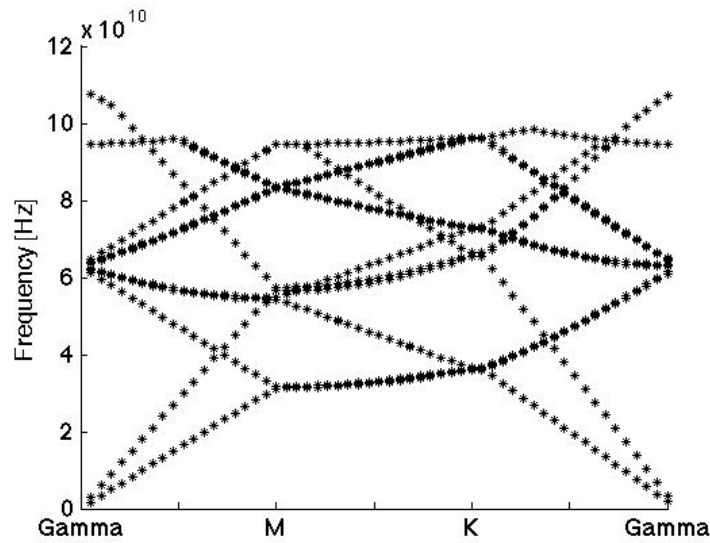


Fig. 6.13: Relazione di dispersione del modello colonnare nanostrutturato,  $\rho_{matr} = 0.9\rho_{col}$ ,  $\nu = 0.28$ ,  $r = 0.3l$

dire che non si notano significativi cambiamenti nei modi caratteristici rispetto al sistema omogeneo con tale variazione fisica della matrice. Imponendo infatti una densità  $\rho_{matr} = 0.9\rho_{col}$ , anche variando la dimensione del raggio della colonna, non si notano sostanziali modifiche



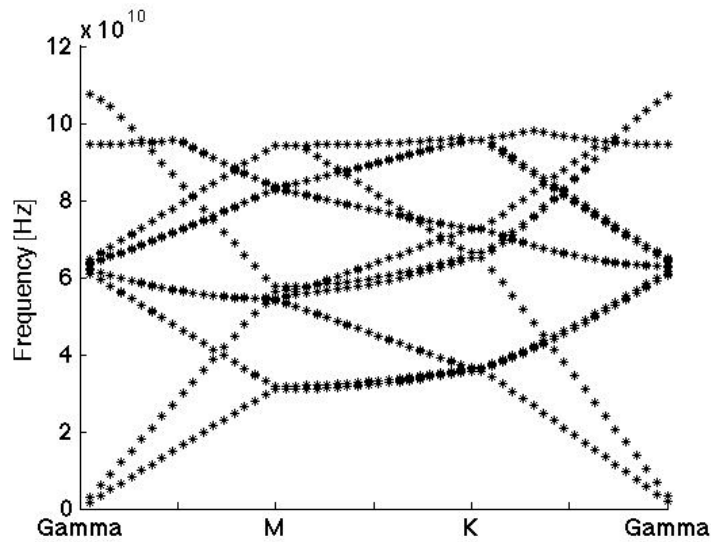


Fig. 6.14: Relazione di dispersione del modello colonnare nanostrutturato,  
 $\rho_{matr} = 0.9\rho_{col}$ ,  $\nu = 0.28$ ,  $r = 0.47l$

dovute alla maggior dimensione della nanocolonna. Gli effetti della disomogeneità del sistema diventano evidenti invece andando ad analizzare il caso con una matrice meno densa e più spugnosa, figura 6.15e 6.16.

Risulta evidente in questo caso come, per via della differente densità tra colonna e matrice, ci siano dei modi che si propagano concentrandosi o nelle colonne del film o all'interno della matrice. Ad esempio in figura 6.17 è rappresentata lo spostamento totale ( $u_{tot} = \sqrt{u^2 + v^2 + w^2}$ ) dell'onda trasversale a frequenza minore: in questo caso il campo degli spostamenti risulta totalmente concentrato all'interno della colonna. In figura 6.18 si può notare invece un'onda che si propaga completamente all'interno della matrice; ovviamente in questo caso il campo degli spostamenti risulta molto complesso per via della disomogeneità del sistema.

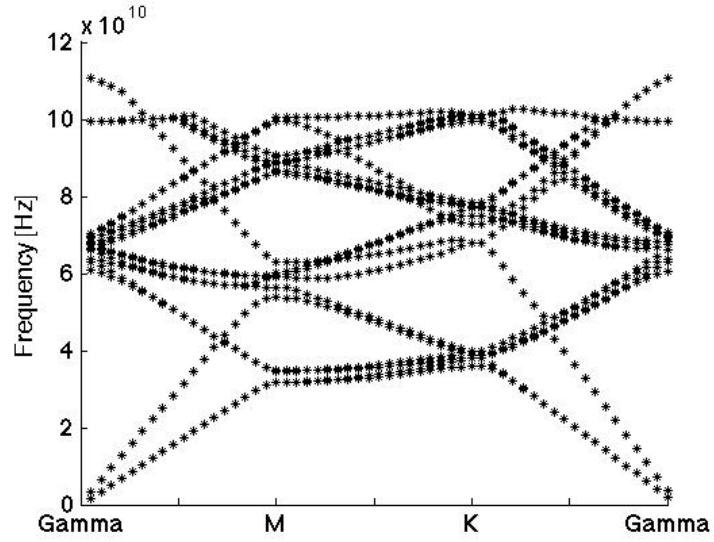


Fig. 6.15: Relazione di dispersione del modello colonnare nanostrutturato,  $\rho_{matr} = 0.6\rho_{col}$ ,  $\nu = 0.28$ ,  $r = 0.3l$

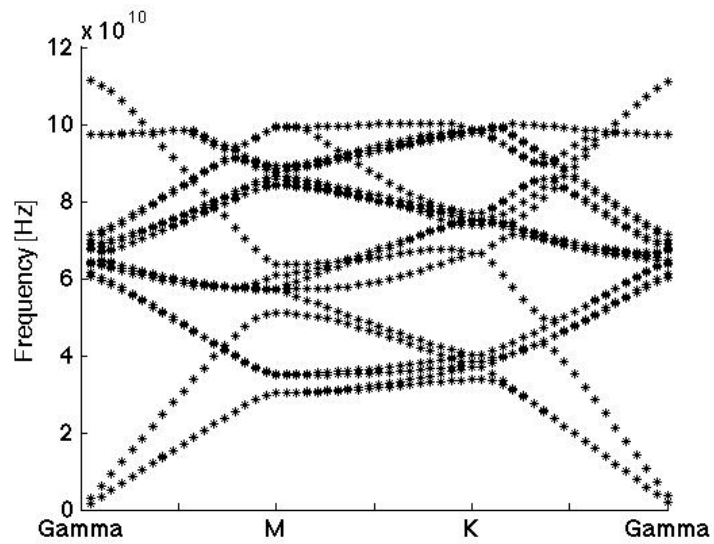


Fig. 6.16: Relazione di dispersione del modello colonnare nanostrutturato,  $\rho_{matr} = 0.6\rho_{col}$ ,  $\nu = 0.28$ ,  $r = 0.47l$

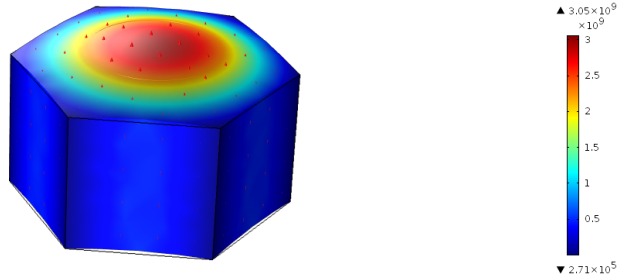


Fig. 6.17:  $\rho_{matr} = 0.6\rho_{col}$ ,  $\nu = 0.28$ ,  $r = 0.47l$

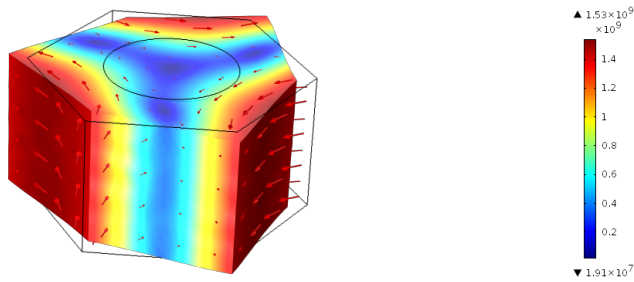


Fig. 6.18:  $\rho_{matr} = 0.6\rho_{col}$ ,  $\nu = 0.28$ ,  $r = 0.47l$

### 6.3.2 Poisson: $\nu_{matr} = \nu_{col} = 0.35$

Possiamo visualizzare ora il comportamento dei modi per un film con coefficiente di Poisson pari a 0.35. In figura 6.19 è mostrato il caso omogeneo. Proviamo a mostrare come cambia la relazione di dispersione al variare della densità della matrice (alla conseguente variazione del modulo di bulk) e al variare del raggio della colonna. Per un rapporto delle densità tra matrice e colonna pari a 0.9 si può vedere, come avvie-

		r/l	
		0.3	0.47
$\frac{\rho_{matr}}{\rho_{col}}$	0.9	Fig. 6.20 (a)	Fig.6.20 (b)
	0.6	Fig. 6.21 (a)	Fig. 6.21 (b)

Tabella 6.3: Parametri del film nanostrutturato,  $\nu_{matr} = \nu_{col} = 0.35$

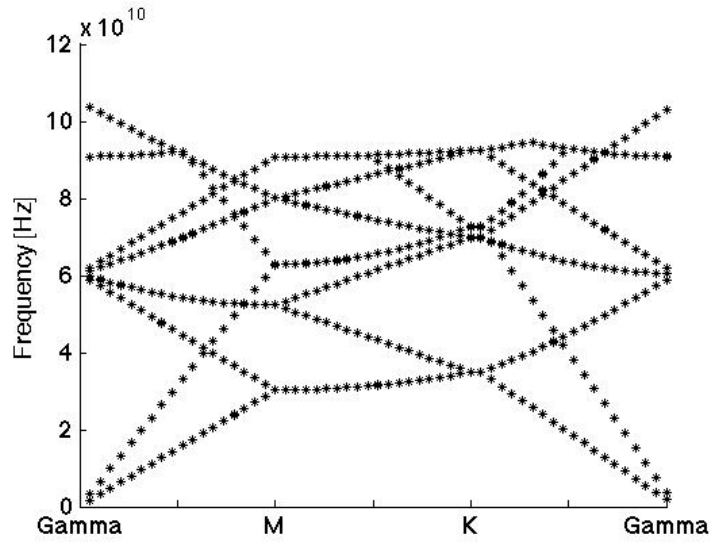
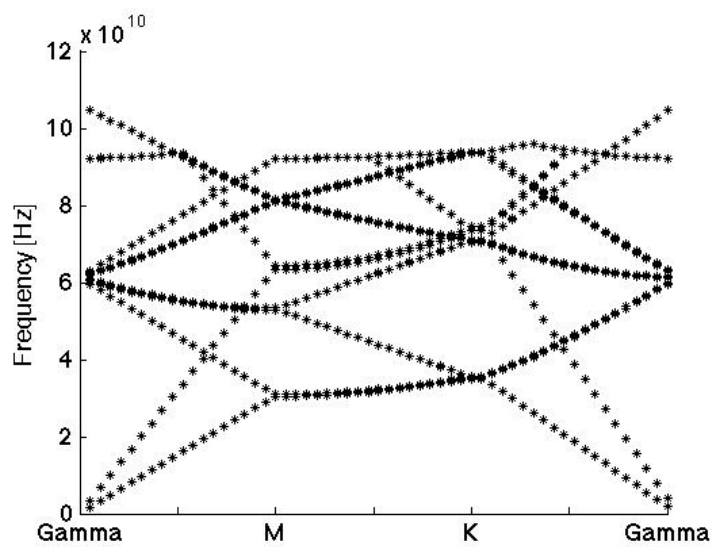
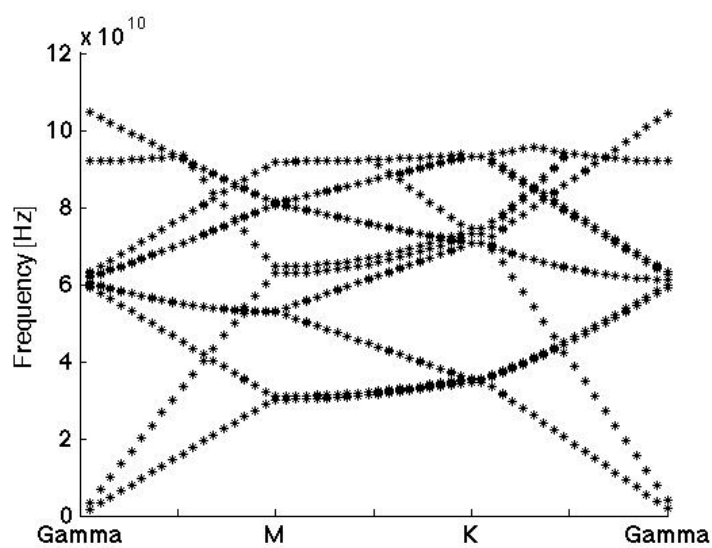


Fig. 6.19: Relazione di dispersione del modello colonnare nanostrutturato,  $\nu = 0.35$

ne nel caso con coefficiente di Poisson pari a 0.28, che non si assiste a sostanziali differenze, variando il raggio della colonna, rispetto al caso di film omogeneo (figura 6.20). Gli effetti della disomogeneità diventano visibili imponendo una matrice con densità pari a  $\rho_{matr} = 0.6\rho_{col}$ . Si nota la separazione di modi di volume che per film omogeneo erano degeneri e si propagavano alla medesima frequenza. Si vede chiaramente l'effetto sulla propagazione dei modi dovuto alla presenza di colonne di maggiore dimensioni all'interno del film. La dimensione della colonna ha come effetto di produrre una separazione rilevante nei modi di bulk degeneri, agendo come punto di riflessione per alcuni modi; ciò è ben visibile in figura 6.21.

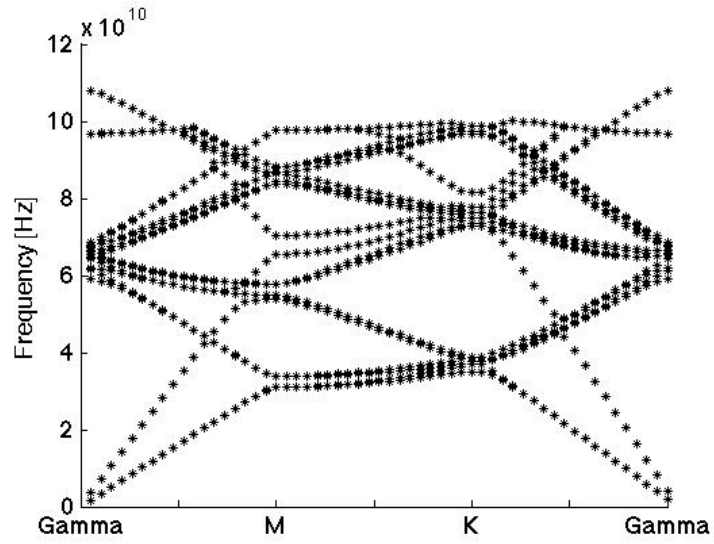
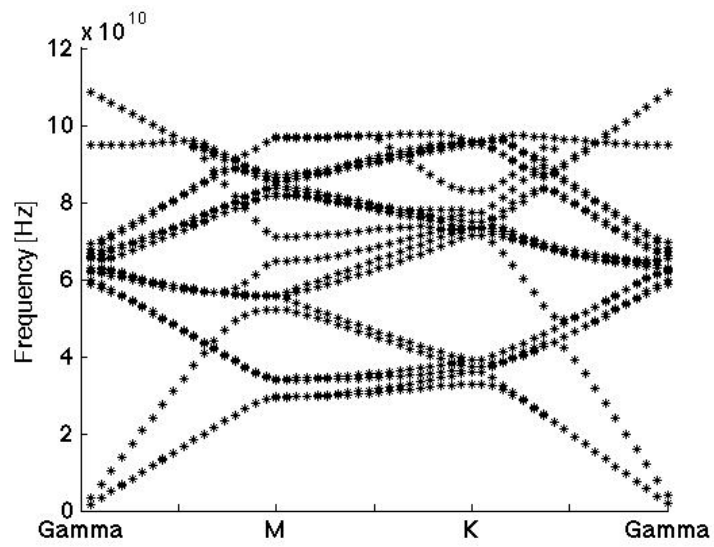


(a)  $r = 0.3l$



(b)  $r = 0.47l$

Fig. 6.20: Relazioni di dispersione per  $\rho_{matr} = 0.9\rho_{col}$ ,  $\nu = 0.35$

(a)  $r = 0.3l$ (b)  $r = 0.47l$ Fig. 6.21: Relazioni di dispersione per  $\rho_{matr} = 0.6\rho_{col}$ ,  $\nu = 0.35$

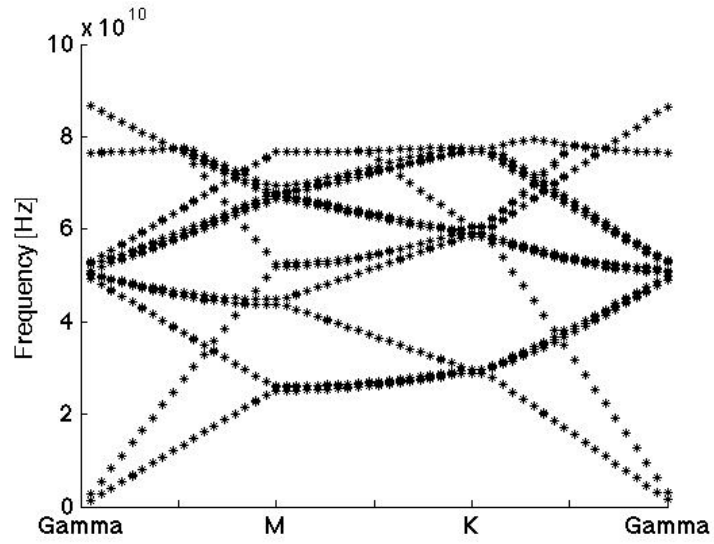
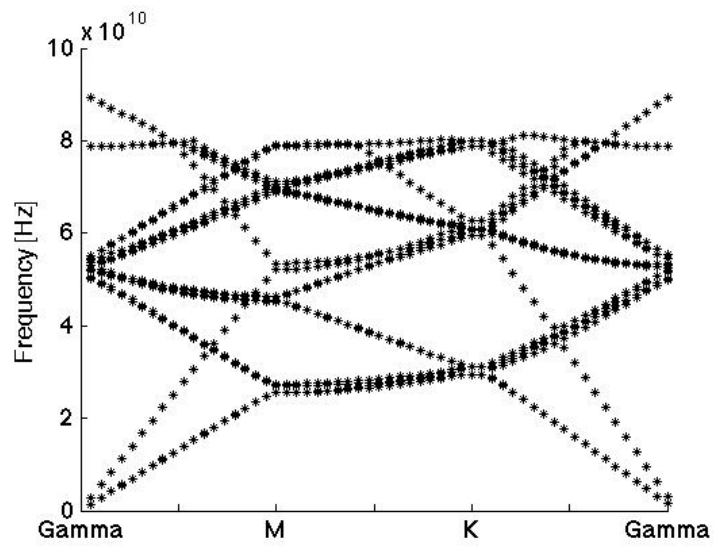
		r/l	
		0.3	0.47
$\frac{\rho_{matr}}{\rho_{col}}$	0.9	Fig. 6.23 (a)	Fig.6.23 (b)
	0.6	Fig. 6.24 (a)	Fig. 6.24 (b)

Tabella 6.4: Parametri del film nanostrutturato,  $\nu_{matr} = 0.35$   $\nu_{col} = 0.28$

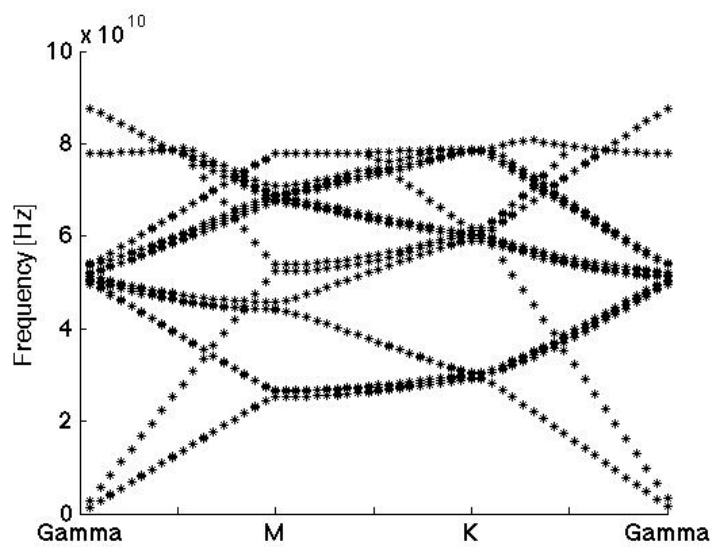
### 6.3.3 Poisson: $\nu_{col} = 0.28$ $\nu_{matr} = 0.35$

Questo caso è quello che si pensa possa rispecchiare maggiormente la condizione in cui si trova il film colonnare in seguito a deposizione tramite PLD. Come si vede dalle figure 6.22,6.23 e 6.24, al crescere della variazione di densità e del raggio le branche dei modi di propagazione tendono a separarsi maggiormente rispetto ai casi precedentemente visti. In particolare dalla figura 6.24 si può intuire la possibilità di un film che presenti una bandgap in frequenza sulla propagazione dei modi. In riferimento alla tabella 6.4 valutiamo cosa succede variando  $\rho_{matr}/\rho_{col}$  e r/l.

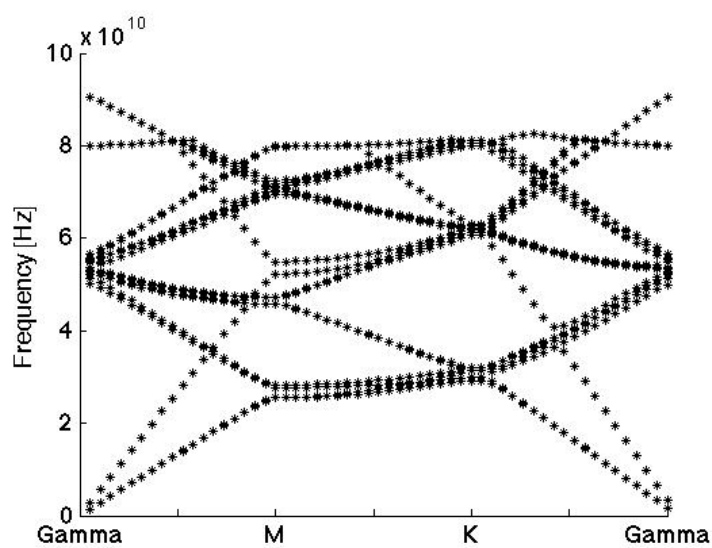
La differenza nel comportamento acustico tra colonna e matrice diventa ben visibile analizzando a bordo zona nel punto  $M$  il comportamento delle onde longitudinali che tendono a svilupparsi all'interno della colonna al diminuire della lunghezza d'onda (figura 6.25); ovvero le onde risentono in modo più spiccato della presenza delle colonne quando la loro lunghezza d'onda diventa paragonabile alle dimensioni della colonna.

(a)  $r = 0.3l$ (b)  $r = 0.47l$ Fig. 6.22: Relazioni di dispersione per  $\rho_{matr} = \rho_{col}$ .



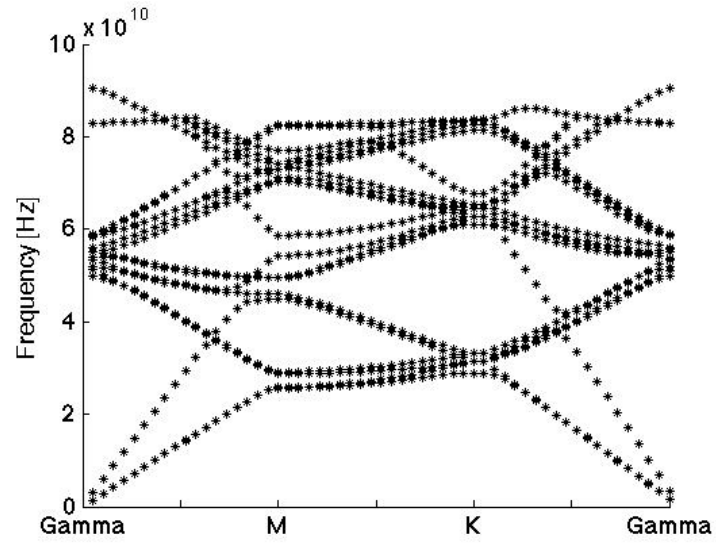
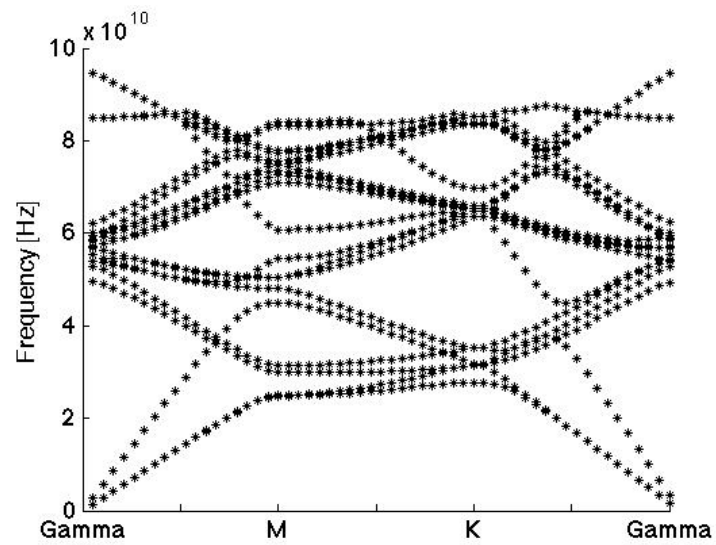


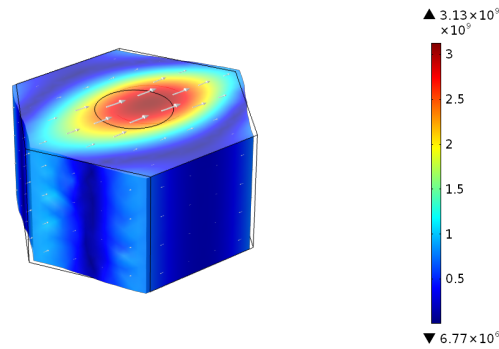
(a)  $r = 0.3l$



(b)  $r = 0.47l$

Fig. 6.23: Relazioni di dispersione per  $\rho_{matr} = 0.9\rho_{col}$ .

(a)  $r = 0.3l$ (b)  $r = 0.47l$ Fig. 6.24: Relazioni di dispersione per  $\rho_{matr} = 0.6\rho_{col}$

Fig. 6.25: Onda longitudinale nel punto  $M$ 

## 6.4 Cella esagonale nanostrutturata free-standing di $TiO_2$

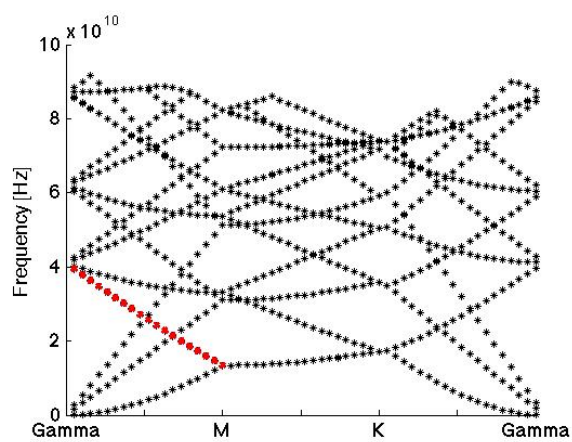
Si desidera ora modellizzare il comportamento di un film di materiale non supportato. A questo scopo, a differenza del film infinito, non andranno imposte le condizioni di Bloch sulle facce perpendicolari alla direzione  $z$  della cella mostrata in figura 6.11. Per questo studio, esse devono essere necessariamente libere e scariche. È quindi imposta la condizione di *sforzo nullo*:

$$\sigma_{zi} = 0 \quad \text{con} \quad i = x, y, z \quad (6.5)$$

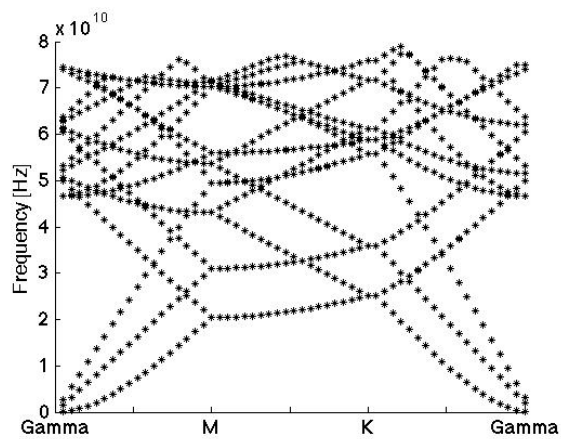
Ovviamente, anche in questa circostanza, prima di procedere con la risoluzione dell'equazione delle onde, è necessario stabilire una mesh di riferimento con la quale effettuare i calcoli e svincolare la soluzione dal numero di elementi. Poiché si desidera affrontare un problema del tutto simile al caso della sezione precedente (a parte le diverse condizioni al contorno) si ritengono valide le prove di calcolo effettuate per la cella infinita nanostrutturata e si adotta la medesima mesh. La geometria adottata è quella già mostrata in figura 6.11, con la colonna di materiale immersa nella matrice di connettivo. Risolvendo l'equazione delle onde, si è in grado quindi di ricavare la relazione di dispersione per il

film free-standing.

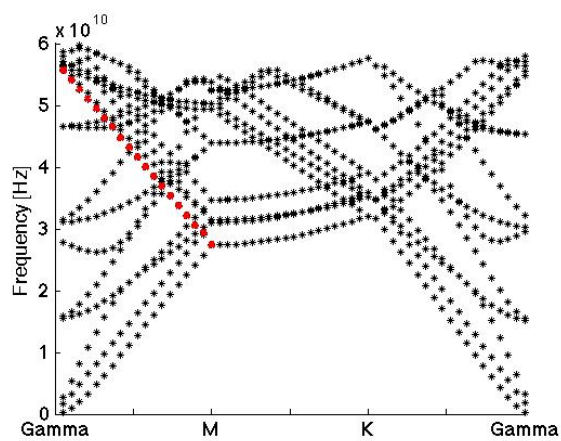
Prima di procedere all'analisi dei parametri caratteristici precedentemente elencati, si valuta il caso omogeneo e si mostrano le relazioni di dispersione per tre diversi valori dell'altezza del film. Procedendo come già descritto nelle sezioni precedenti, si ottengono relazioni di dispersione in figura 6.26. Si può notare come al crescere dell'altezza del film aumenti la velocità delle onde trasversali e longitudinali in direzione  $x$ . Le nuove condizioni al contorno comportano la separazione dei modi trasversali degeneri. Analizzando il campo degli spostamenti si vedrebbe che, in direzione  $\Gamma - M$  l'onda polarizzata trasversalmente al piano di propagazione e l'onda longitudinale a bordo zona si trasformano in onde di Lamb. Oltre alle onde di bulk, si vede la nascita di onde superficiali che si propagano in corrispondenza delle due superfici libere. Per il film sottile ( $H = 0.5l$ ) si trova che tra i modi ammessi vi sono ovviamente i modi di Lamb, come ad esempio il ramo colorato in rosso, il cui campo è rappresentato in figura 6.27. Volendo visualizzare l'effetto del campo degli spostamenti sulla cella si guardi la figura 6.28, si può notare che esso è un modo di Lamb asimmetrico. Per un'altezza pari a  $H = 3l$  abbiamo in direzione  $x$  che una possibile soluzione dell'equazione è data dall'onda superficiale la cui forma può essere visualizzata in figura 6.29 (ramo colorato in rosso nella relazione di dispersione). Ricordiamo che le onde superficiali esauriscono tutta la loro energia entro qualche lunghezza d'onda dalla superficie libera. In figura 6.30, per  $H/l = 3$  possiamo vedere che l'energia si esaurisce completamente in prossimità della superficie. Le onde di superficie si propagano in questo caso lungo entrambe le superfici libere: poichè il film free-standing qui presentato possiede un'altezza entro la quale le code delle onde di superficie si smorzano completamente, non si ha



(a)  $H = 0.5l$



(b)  $H = l$



(c)  $H = 3l$

Fig. 6.26: Relazioni di dispersione per film omogeneo,  $\nu = 0.28$

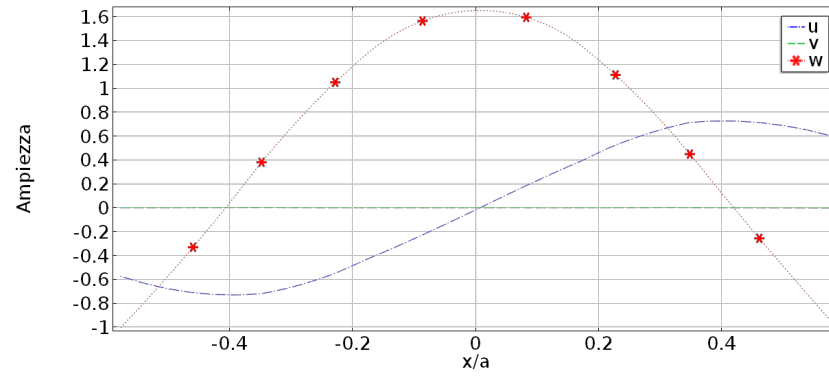


Fig. 6.27: Campo degli spostamenti per onda di Lamb antisimmetrica

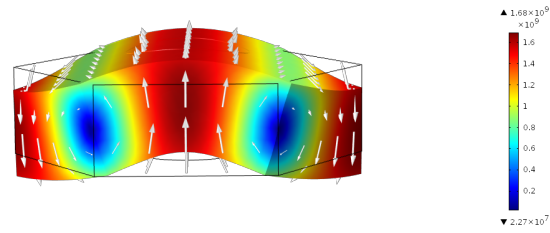


Fig. 6.28: Spostamenti per onda di Lamb antisimmetrica per film sottile

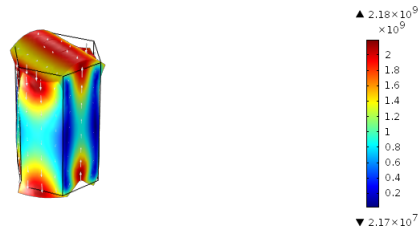


Fig. 6.29: Onda superficiale in direzione x

un'interazione tra le due onde superficiali ed il film può essere considerato spesso.

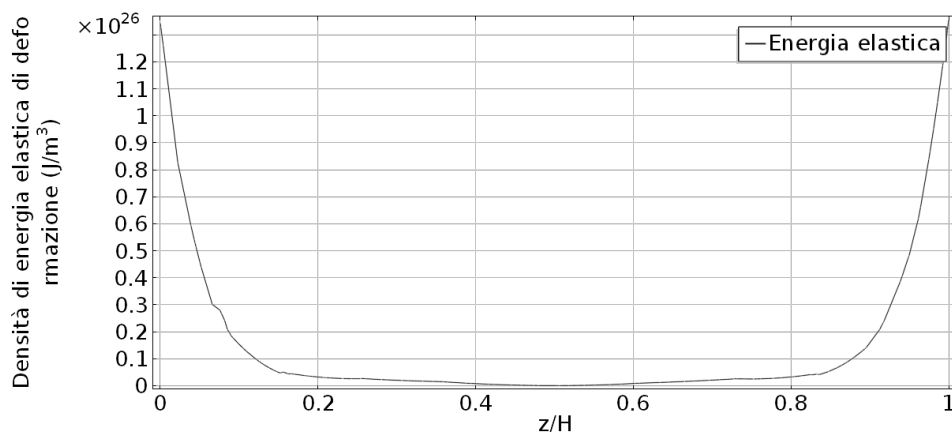


Fig. 6.30: Densità di energia elastica per l'onda superficiale considerata in direzione  $x$

Considerando d'ora in poi soltanto film di altezza pari a  $H = l$ , possiamo valutare come cambia la relazione di dispersione analizzando i vari casi descritti. Come nella sezione precedente, al mutare delle caratteristiche fisiche della matrice di connettivo, si può vedere come cambiano le soluzioni dell'equazione delle onde e quindi i modi ammessi. Anche in questo caso con il pedice *col* si indicano le proprietà della colonna mentre con il pedice *matr* quelle della matrice di connettivo.

		r/l	
		0.3	0.47
$\frac{\rho_{matr}}{\rho_{col}}$	0.9	Fig. 6.31	Fig.6.32
	0.6	Fig. 6.33	Fig. 6.34

Tabella 6.5: Parametri del film nanostrutturato,  $\nu_{matr} = \nu_{col} = 0.28$

#### 6.4.1 Poisson: $\nu_{matr} = \nu_{col} = 0.28$

Come già discusso prima, la disomogeneità e l'anisotropia mesoscopica del sistema porta alla separazione di modi che nel caso omogeneo si propagavano alla medesima frequenza. Imponendo una densità della matrice pari a  $\rho_{matr} = 0.9\rho_{col}$ , si ottengono le relazioni di dispersione in figura 6.31 per un raggio pari a  $0.3l$  ed in figura 6.32 per un raggio pari a  $0.47l$ . Si comprende dalle figure che tale variazione di densità ha effetti trascurabili ed il comportamento di questo film è simile al comportamento del film omogeneo.

La disomogeneità del sistema diventa evidente andando ad analizzare una matrice meno densa, con densità pari a  $\rho_{matr} = 0.6\rho_{col}$ . A ragion di ciò si guardino la figura 6.33 e 6.34, dove sono stati evidenziati i rami a bassa frequenza in direzione  $M - K$ . Risulta evidente come ci siano dei modi che si propagano attraverso le colonne del film e altri modi che invece subiscono una riflessione da parte delle colonne tale da concentrare il campo degli spostamenti all'interno della matrice. In particolare il ramo colorato in blu si divide in due onde trasversali il cui campo degli spostamenti è rappresentato in figura 6.35 e 6.36. Si vede come il campo degli spostamenti si concentri nella colonna per il ramo a frequenza minore. Il ramo colorato di rosso tende invece a ricongiungersi a bordo zona.



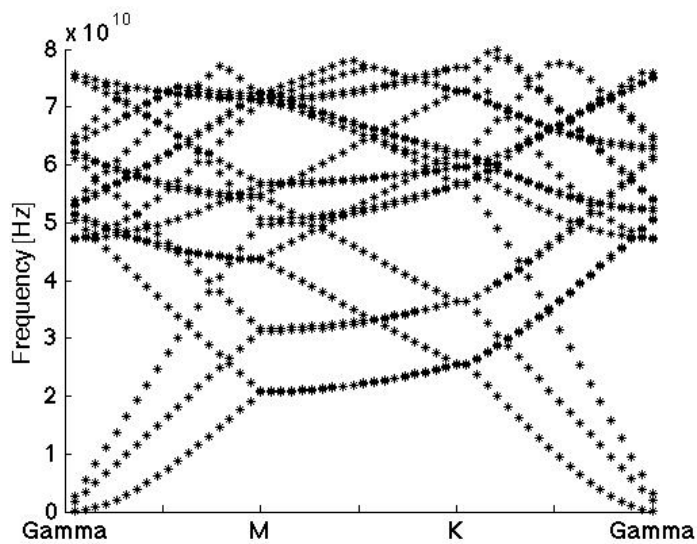


Fig. 6.31: Relazione di dispersione del modello colonnare nanostrutturato,  $\rho_{matr} = 0.9\rho_{col}$ ,  $\nu = 0.28$ ,  $r = 0.3l$

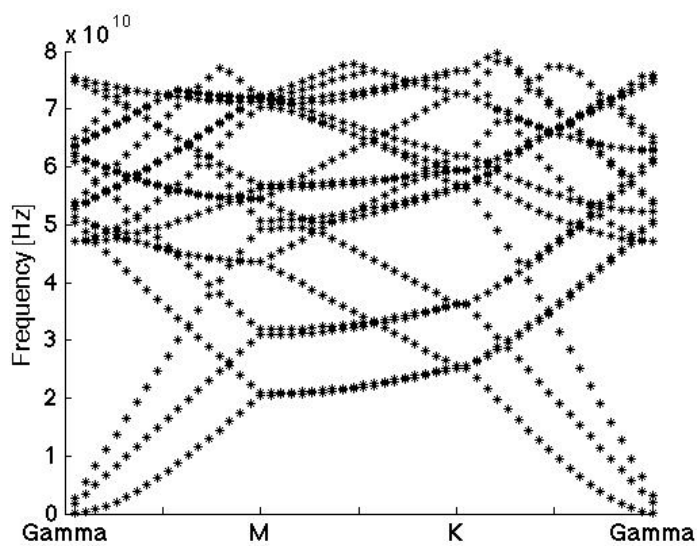


Fig. 6.32: Relazione di dispersione del modello colonnare nanostrutturato,  $\rho_{matr} = 0.9\rho_{col}$ ,  $\nu = 0.28$ ,  $r = 0.47l$

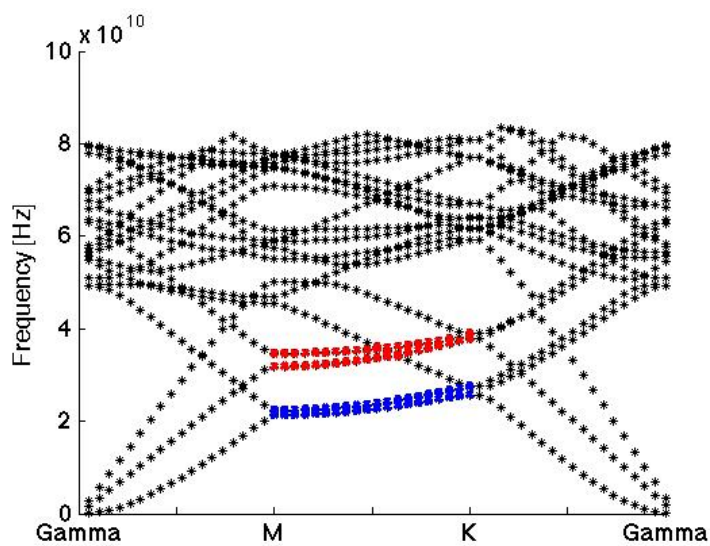


Fig. 6.33: Relazione di dispersione del modello colonnare nanostrutturato,  $\rho_{matr} = 0.6\rho_{col}$ ,  $\nu = 0.28$ ,  $r = 0.3l$

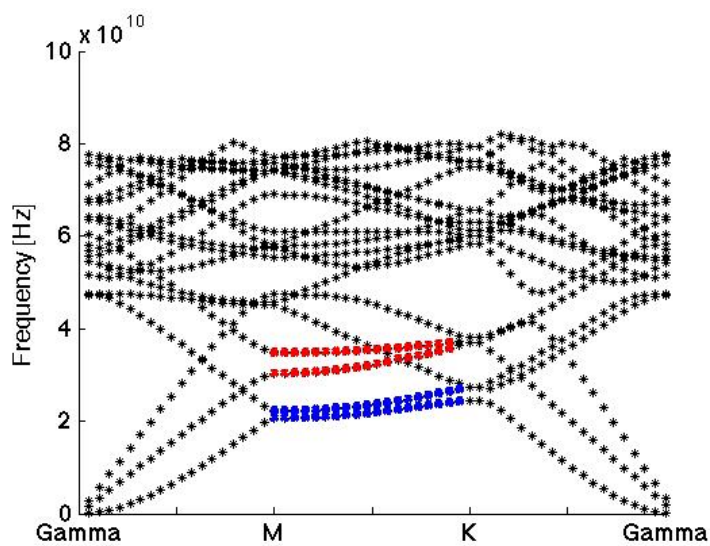


Fig. 6.34: Relazione di dispersione del modello colonnare nanostrutturato,  $\rho_{matr} = 0.6\rho_{col}$ ,  $\nu = 0.28$ ,  $r = 0.47l$

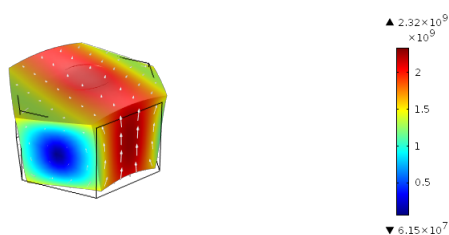


Fig. 6.35: Campo degli spostamenti del ramo colorato in blu a frequenza minore,  $r = 0.3l$   $\nu = 0.28$

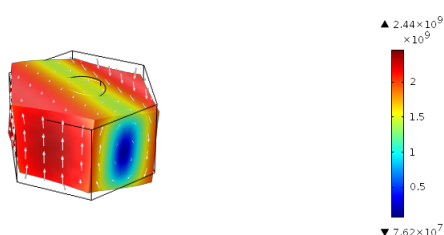


Fig. 6.36: Campo degli spostamenti del ramo colorato in blu a frequenza maggiore,  $r = 0.3l$   $\nu = 0.28$

### 6.4.2 Poisson: $\nu_{matr} = \nu_{col} = 0.35$

Possiamo anche visualizzare il comportamento dei modi per un film con coefficiente di Poisson pari a 0.35. In figura 6.37 è rappresentato il caso omogeneo. Si desidera al solito visualizzare come cambia la relazione di dispersione al variare della densità della matrice ed al variare del raggio

		r/l	
		0.3	0.47
$\frac{\rho_{matr}}{\rho_{col}}$	0.9	Fig. 6.38 (a)	Fig.6.38 (b)
	0.6	Fig. 6.39 (a)	Fig. 6.39 (b)

Tabella 6.6: Parametri del film nanostrutturato,  $\nu_{matr} = \nu_{col} = 0.35$

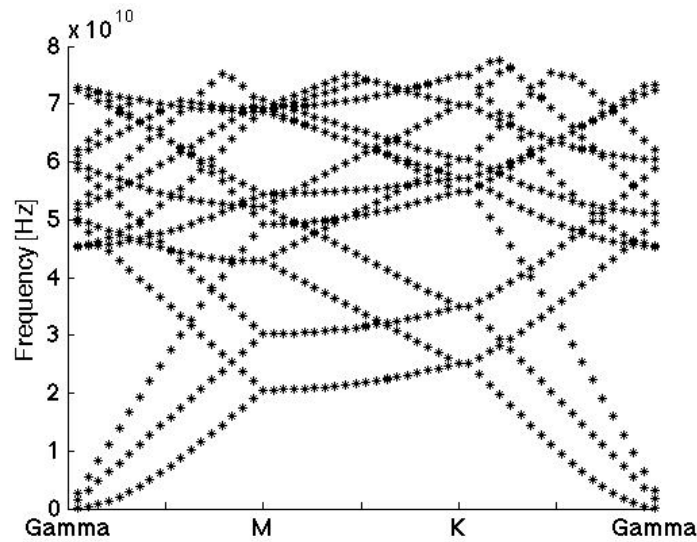
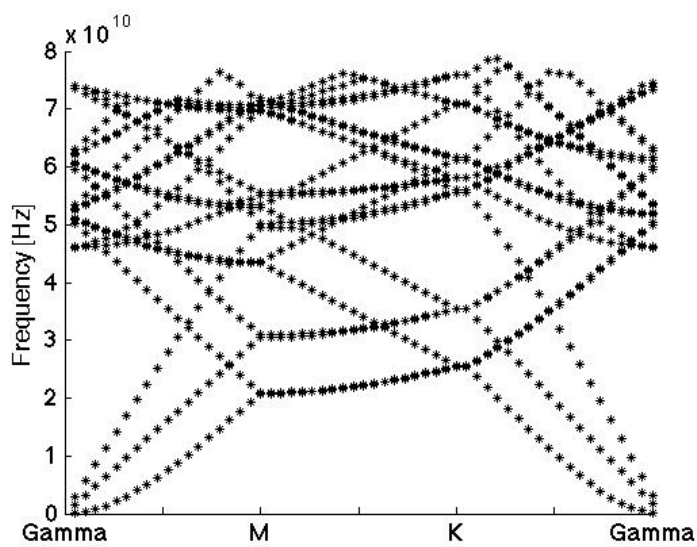


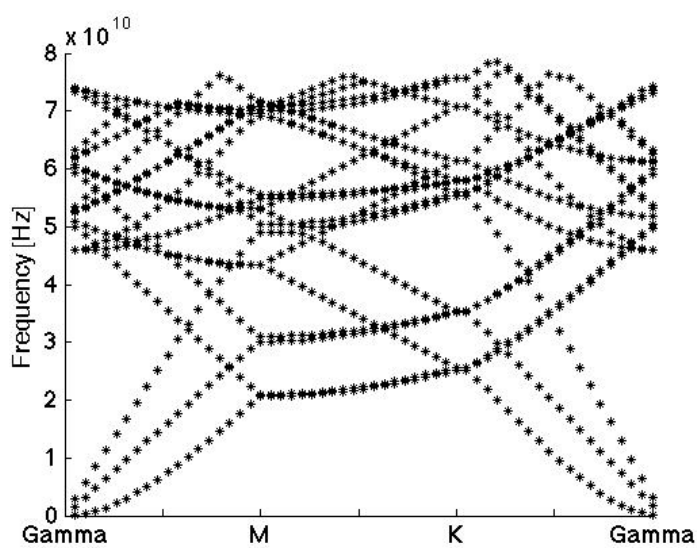
Fig. 6.37: Relazione di dispersione del modello colonnare nanostrutturato,  $\nu = 0.35$

della colonna. Per un rapporto delle densità tra matrice e colonna pari a 0.9 si può vedere, come avviene con coefficiente di Poisson pari a 0.28, che non sussistono sostanziali differenze al variare del raggio del cilindro rispetto al comportamento di un film omogeneo (figura 6.38).

Anche con  $\nu = 0.35$  quindi si fanno sentire maggiormente gli effetti della disomogeneità imponendo una matrice con  $\rho_{matr} = 0.6\rho_{col}$ . Si nota la separazione di modi che nel caso omogeneo erano degeneri. In particolare si nota più chiaramente l'effetto sulla propagazione delle onde dovuto alla presenza di colonne di maggiore dimensioni all'interno del film. La dimensione della colonna ha come effetto di produrre una separazione rilevante nei modi degeneri; ciò è ben visibile in figura 6.39, in particolare facendo riferimento ai rami acustici evidenziati. Per i rami evidenziati in rosso forniamo il campo degli spostamenti in figura 6.40 per il modo a frequenza minore ed in figura 6.41 per il modo a frequenza maggiore.

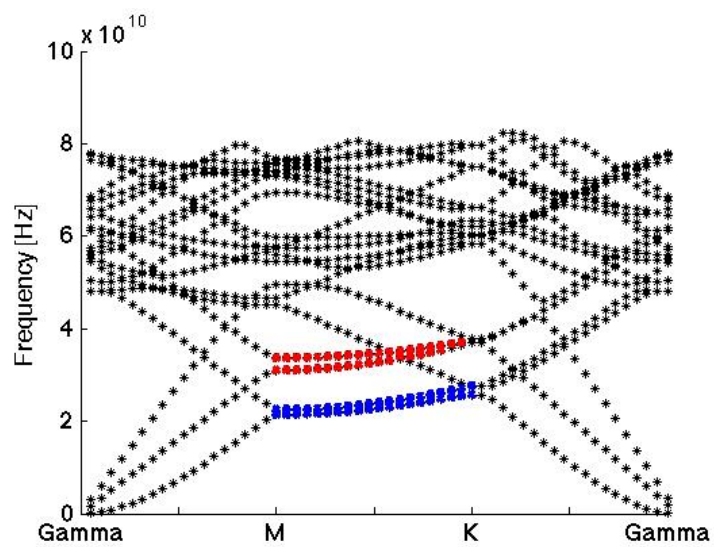
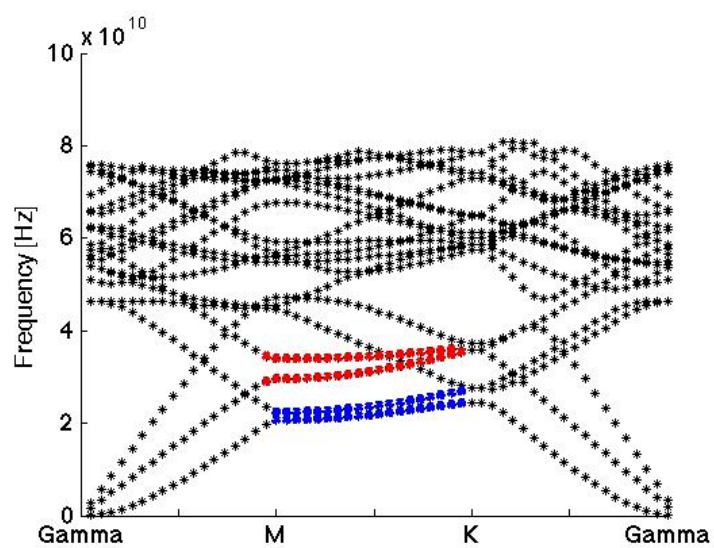


(a)  $r = 0.3l$



(b)  $r = 0.47l$

Fig. 6.38: Relazioni di dispersione per  $\rho_{matr} = 0.9\rho_{col}$ ,  $\nu = 0.35$

(a)  $r = 0.3l$ (b)  $r = 0.47l$ Fig. 6.39: Relazioni di dispersione per  $\rho_{matr} = 0.6\rho_{col}$ ,  $\nu = 0.35$

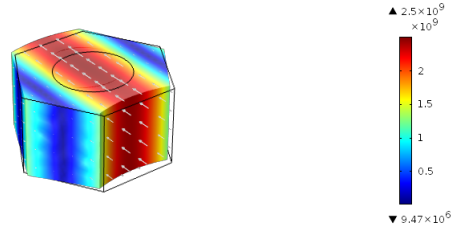


Fig. 6.40: Campo degli spostamenti per il ramo evidenziato in colore rosso,  $r = 0.47$

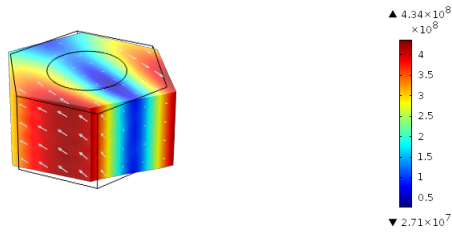


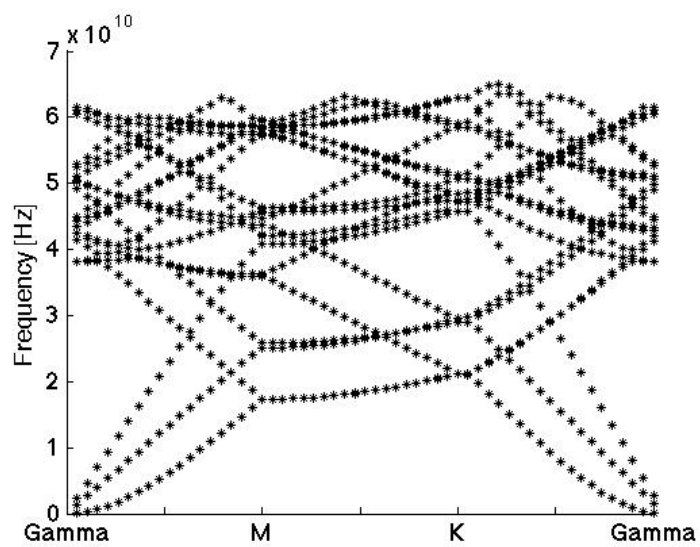
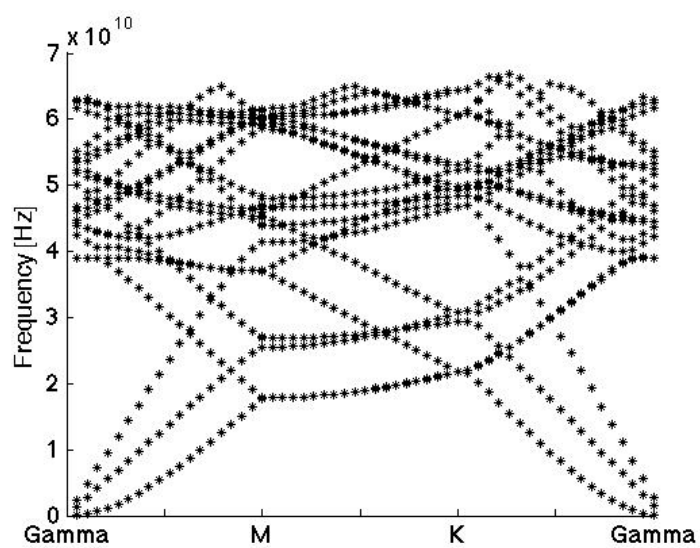
Fig. 6.41: Campo degli spostamenti per il ramo evidenziato in colore rosso,  $r = 0.47$

**6.4.3 Poisson:  $\nu_{col} = 0.28$   $\nu_{matr} = 0.35$**

		r/l	
		0.3	0.47
$\frac{\rho_{matr}}{\rho_{col}}$	0.9	Fig. 6.44 (a)	Fig.6.44 (b)
	0.6	Fig. 6.45 (a)	Fig. 6.45 (b)

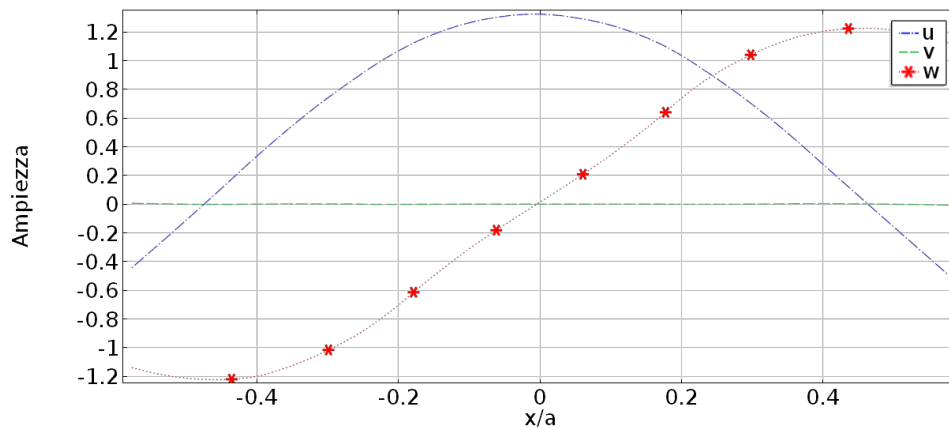
Tabella 6.7: Parametri del film nanostrutturato,  $\nu_{matr} = 0.35$   $\nu_{col} = 0.28$

Possiamo visualizzare le relazioni di dispersione per  $\rho_{col} = \rho_{matr}$  in figura 6.42. Facciamo notare che in questo caso il sistema è omogeneo soltanto nella densità, poichè si hanno diversi valori dei coefficienti di Poisson per la matrice e la colonna. Come già detto, analizzando il campo degli spostamenti si vedrebbe che l'onda polarizzata trasversalmente al piano di propagazione e l'onda longitudinale a bordo zona si trasformano in onde di Lamb. Ad esempio a bordo zona per l'onda longitudinale si ottiene il campo in figura 6.43, un'onda di Lamb

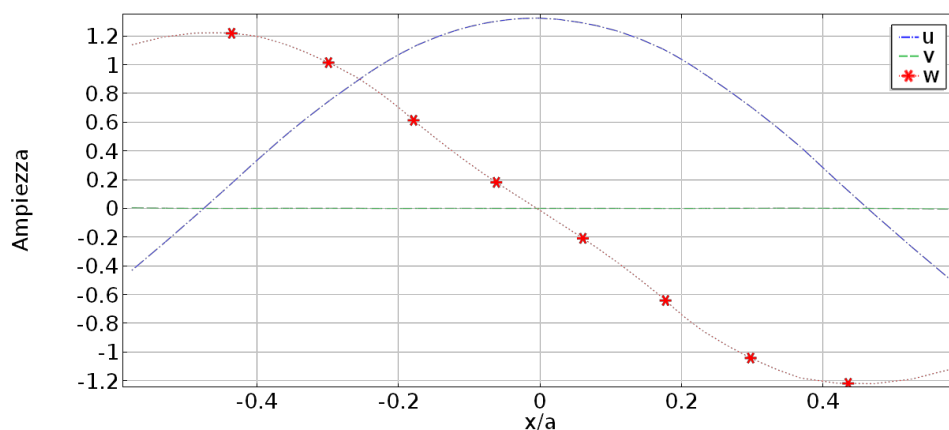
(a)  $r = 0.3l$ (b)  $r = 0.47l$ Fig. 6.42: Relazioni di dispersione per  $\rho_{matr} = \rho_{col}$ .



simmetrica.



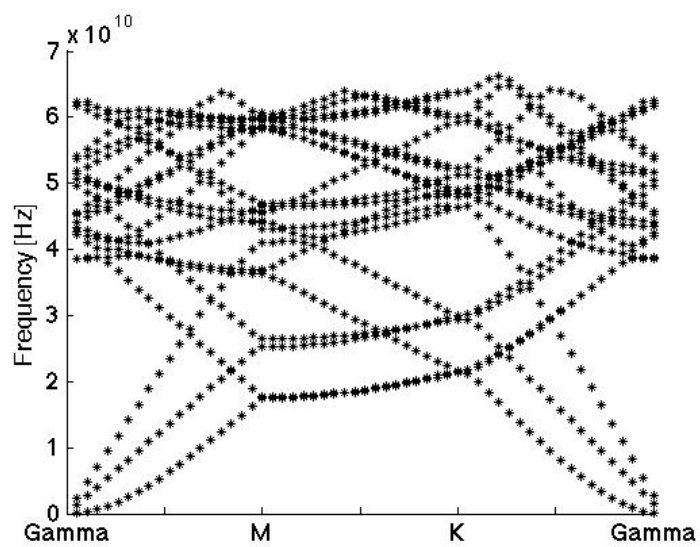
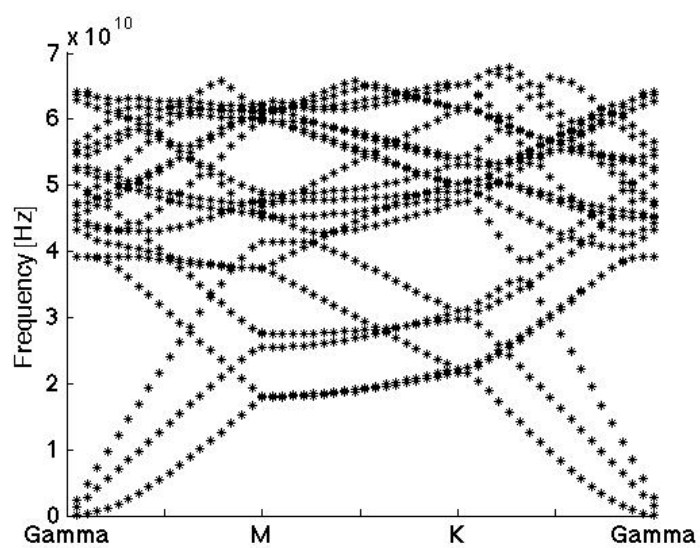
(a)  $z = H$

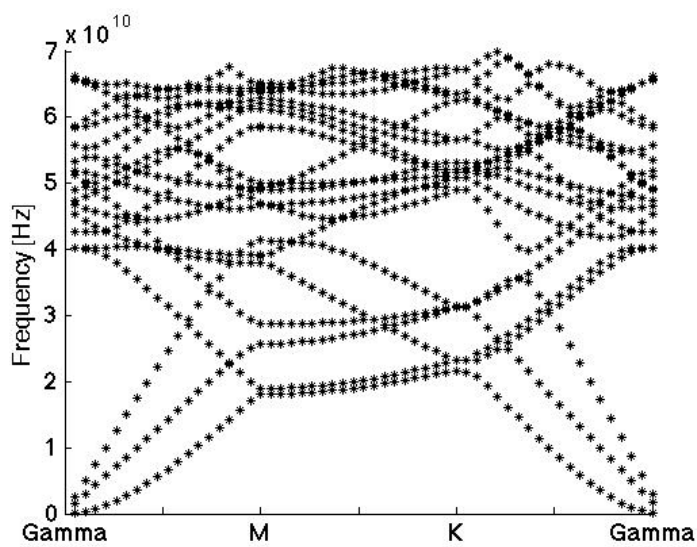


(b)  $z = 0$

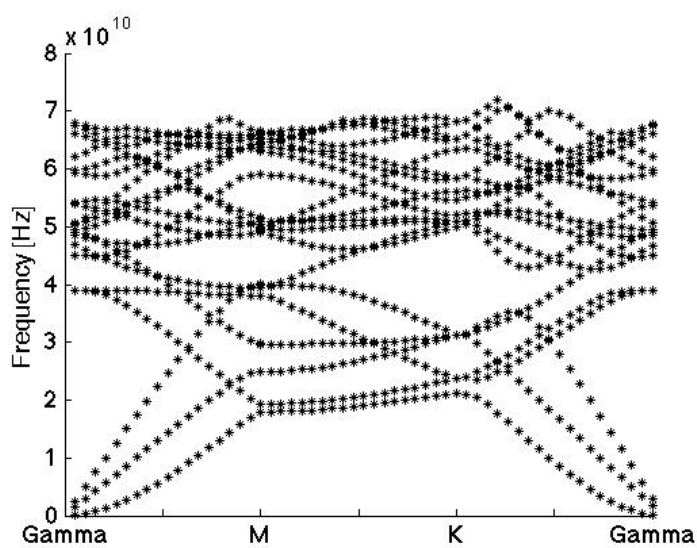
Fig. 6.43: Campo di spostamenti dell'onda di Lamb simmetrica

Valutando le figure 6.44 e 6.45 si capisce immediatamente come un coefficiente di Poisson diverso tra matrice e colonna comporti una separazione dei modi nettamente più marcata al variare della densità.

(a)  $r = 0.3l$ (b)  $r = 0.47l$ Fig. 6.44: Relazioni di dispersione per  $\rho_{matr} = 0.9\rho_{col}$ .



(a)  $r = 0.3l$



(b)  $r = 0.47l$

Fig. 6.45: Relazioni di dispersione per  $\rho_{matr} = 0.6\rho_{col}$



## Capitolo 7

# Primo modello di un film supportato

### 7.1 Introduzione

In questo capitolo descriveremo la nanostrutturazione della cella cristallina modellizzando un film di materiale supportato, ovvero un film depositato su un substrato in silicio. Il silicio è un materiale a simmetria cubica, tuttavia per il nostro studio si è deciso di forzare l'isotropia del materiale variando opportunamente le costanti elastiche. Si è scelto di procedere in questo modo per non complicare ulteriormente il modello e per poter mettere in luce la risposta dovuta soltanto alla nanostrutturazione del sistema. Il nostro primo interesse è verso ciò che avviene nel film e all'interfaccia tra il film ed il substrato, trascurando quello che avviene nel bulk del substrato. Mostrata la geometria di riferimento, con tutte le considerazioni del caso, vedremo alcuni esempi del campo degli spostamenti associato ai modi di propagazione soluzione dell'equazione delle onde. In particolare per visualizzare il diverso comportamento della colonna e della matrice valuteremo i campi lungo

la direzione  $z$  ponendoci in due posizioni differenti nel piano  $x - y$ : per analizzare la colonna ci posizioneremo in  $(x, y) = (0, 0)$  (centro della colonna), mentre per analizzare il comportamento della matrice ci posizioneremo in  $(x, y) = (0.68 * l, 0)$  ( $0.68 * l$  rappresenta la metà della distanza tra centro e vertice dell'esagono). Purtroppo il modello qui presentato, come si vedrà, non può essere ritenuto completo anche se rappresenta adeguatamente un primo strumento nell'analisi sperimentali dei film nanostrutturati supportati. Ovviamente i risultati presentati si riferiscono ad un film di biossido di titanio con nanostruttura colonnare.

## 7.2 Cella esagonale nanostrutturata del film supportato

Costruita la cella di Wigner-Seitz del cristallo fononico a struttura esagonale come nel capitolo 6, si desidera modellizzare il comportamento di un film di materiale supportato. A questo scopo, oltre alla cella esagonale, con relativa colonna di materiale, bisogna costruire il substrato di silicio su cui viene depositato il film. Come detto si è deciso di forzare l'isotropia del silicio, dati i valori delle costanti elastiche  $C_{12}$  e  $C_{44}$ , in questo modo:

$$C_{12} = 63.9GPa \quad (7.1)$$

$$C_{44} = 79.6GPa \quad (7.2)$$

$$C_{11} = C_{12} + 2C_{44} = 223.1GPa \quad (7.3)$$

Si è scelto di modificare proprio la  $C_{11}$ , ricavandola in funzione delle altre due costanti, per ottenere un rapporto di Poisson che sia ragionevole per il silicio "isotropizzato". Il risultato è mostrato in figura

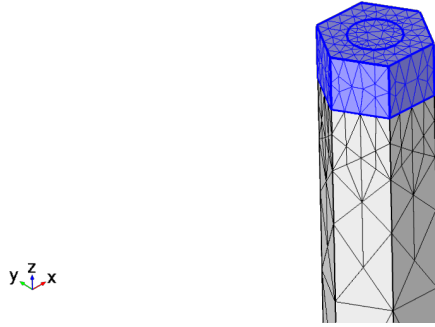


Fig. 7.1: Geometria e mesh del modello film su substrato di silicio

7.1, dove in blu è evidenziato il film di altezza  $H_{film}$ . In riferimento a questa geometria facciamo notare che sono imposte le condizioni di Bloch sulle facce parallele alla direzione  $z$  della cella e del substrato. Sulla faccia libera del film ( $z = H_{film}$ ) è imposta la condizione di sforzo nullo:

$$\sigma_{zi} = 0 \quad \text{con} \quad i = x, y, z \quad (7.4)$$

Ipotizzando la perfetta adesione tra film e substrato, bisogna imporre le seguenti condizione di continuità per il campo degli spostamenti e per le componenti dello sforzo sul piano di contatto ( $z = 0$ ):

$$\begin{aligned} u^{substrato} &= u^{film} \\ v^{substrato} &= v^{film} \\ w^{substrato} &= w^{film} \\ \sigma_{zi}^{substrato} &= \sigma_{zi}^{film} \quad \text{con} \quad i = x, y, z \end{aligned} \quad (7.5)$$

In questo caso sorge una notevole complicazione non riscontrabile nel capitolo precedente: quello che si vorrebbe simulare è un film di biossido di titanio depositato su un substrato di dimensioni semi-infinite. Un tale modello ovviamente non è modellizzabile in ambiente COMSOL e quindi bisognerà necessariamente imporre al substrato delle dimensioni finite, con il substrato che termina su un'altra superficie libera

$z = -H_{substrato}$ . Come spiegato in [5], la finitezza del substrato porta a delle soluzioni *dipendenti* dalle dimensioni del substrato stesso e *non* immediatamente *riconducibili* a quelle analizzate nel capitolo 2. Si assiste in pratica alla nascita di modi che si comportano come se fossimo in presenza di una piastra composta da due materiali differenti. In figura 7.2 è mostrato un esempio del comportamento dovuto alla finitezza del substrato per un modo sagittale di un film omogeneo su substrato in quarzo fuso. Come si vede dalla figura il modo sagittale

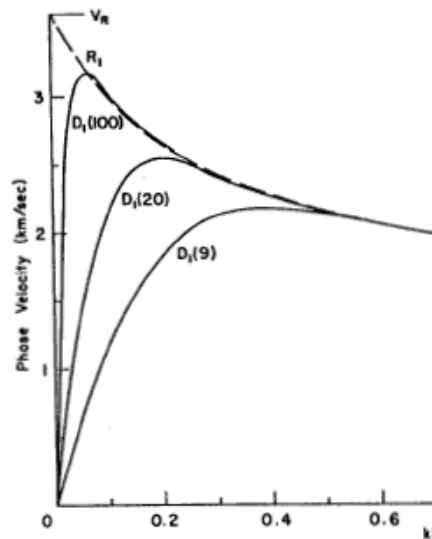


Fig. 7.2: Variazione della curva di dispersione in termini di velocità e del parametro  $kh$  per il modo sagittale indicato con  $D_1$  in relazione al modo di Rayleigh di oro su quarzo fuso variando lo spessore del substrato,  $H_{substrato} = 9H_{film}, 20H_{film}, 100H_{film}$ . Immagine tratta da [5]

ha un comportamento diverso rispetto al modo di Rayleigh per valori bassi del parametro  $kh$  ed al variare dello spessore del substrato. Inoltre, come spiegato in [5] al crescere dell'ordine dei modi, si assiste, al di sopra di determinati valori del parametro  $kh$  ed al variare dello spessore del substrato, alla combinazione di essi per dare origine a modi che si comportano come quelli esistenti con substrato infinito.



Si capisce immediatamente quale grado di difficoltà sia richiesto quando si vuole modellizzare un film su substrato. Ciò diventa ancor più vero se si tiene in conto la disomogeneità e la nanostrutturazione del film da noi studiato. Un'ulteriore complicazione deriva dal fatto che si vorrebbe focalizzare l'attenzione sui modi superficiali o sui modi che si propagano all'interfaccia tra il substrato ed il film. Per evitare che si debba andare ad analizzare manualmente ogni singola soluzione per trovare quelle di interesse, sarebbe necessaria la progettazione di un'apposito algoritmo, di non ovvia costruzione, basato su una valutazione del campo degli spostamenti o dell'energia di deformazione, in grado di discernere tra questi modi e quelli che si propagano prevalentemente nel substrato. In un algoritmo di tal genere, per selezionare le onde di superficie, si potrebbe ad esempio valutare l'energia di deformazione imponendo che essa sia minore di un certo valore numerico entro qualche lunghezza d'onda dalla superficie libera del film. Vi è la necessità quindi di ulteriori approfondimenti per poter analizzare adeguatamente il comportamento di un film su substrato rispettando le dimensioni reali del sistema. Nonostante ciò, stabilita un'opportuna mesh di calcolo in modo analogo al capitolo precedente (6331 elementi tetraedrici) si risolve l'equazione delle onde e si propongono degli esempi di campi di soluzione per i primi modi superficiali, valutati in prossimità del punto  $M$  della zona di Brillouin ( per valori di  $k = 3\pi/(2 * a * \sqrt{3})$ ), ricavabili tramite una modellizzazione dove è stato imposto un substrato di spessore  $H_{substrato} = 30l$  e valutati nel caso di film nanostrutturato, di altezza  $H_{film} = l$  con  $\nu_{matr} = 0.35$  e  $\nu_{col} = 0.28$ . In questo modo siamo in grado di capire almeno qualitativamente se vi sono degli andamenti che possono rassomigliare ai modi descritti nel capitolo 2. Risolvendo l'equazione delle onde, si è in grado quindi di ricavare la relazione di

dispersione per il film su substrato, 7.3. Come si vede dalla figura la

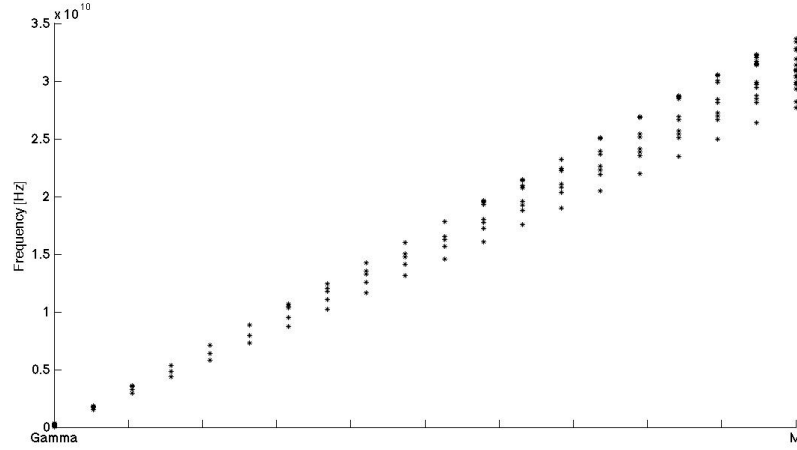


Fig. 7.3: Relazione di dispersione in direzione  $\Gamma - M$

$$\rho_{matr} = \rho_{col}$$

relazione di dispersione calcolata tramite il software non risulta molto significativa. Questo è dovuto al fatto che nel calcolo, oltre alle onde di bulk del substrato, si trovano un gran numero di onde che propagano con  $k_z$  ( $k$  perpendicolare al piano  $x - y$ ) maggiore di  $k_x$ , essendo riflesse dalle due superfici libere. Riflettendosi interferiscono con se stesse, dando in direzione  $z$  un campo di spostamenti analogo a quello di un'onda stazionaria oscillante in direzione  $z$ ; un esempio è mostrato in figura 7.4. Sono comunque analizzabili qualitativamente i modi di superficie che si propagano con velocità minore rispetto alle onde di bulk.

Ovviamente avendo la condizione di superficie libera anche sulla superficie inferiore del substrato si sviluppano delle onde di superficie, figura 7.5. Partendo dal caso  $\rho_{col} = \rho_{matr}$  ed imposto un raggio della colonna pari a  $r = 0.3l$ , si trova, analizzando il campo degli spostamenti all'interno della colonna una prima onda di Rayleigh(fig.7.6):



Fig. 7.4: Esempio di onda stazionaria in direzione  $z$

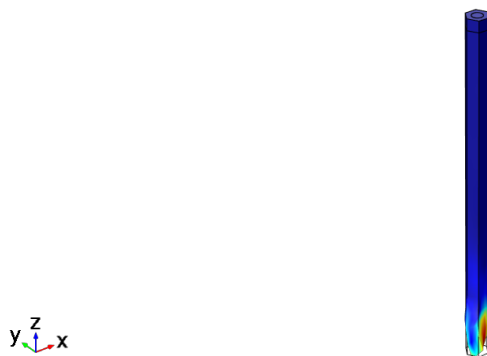


Fig. 7.5: Esempio di onda di superficie in  $z = -H_{substrato}$

ed un secondo modo superficiale con le caratteristiche delle onde di

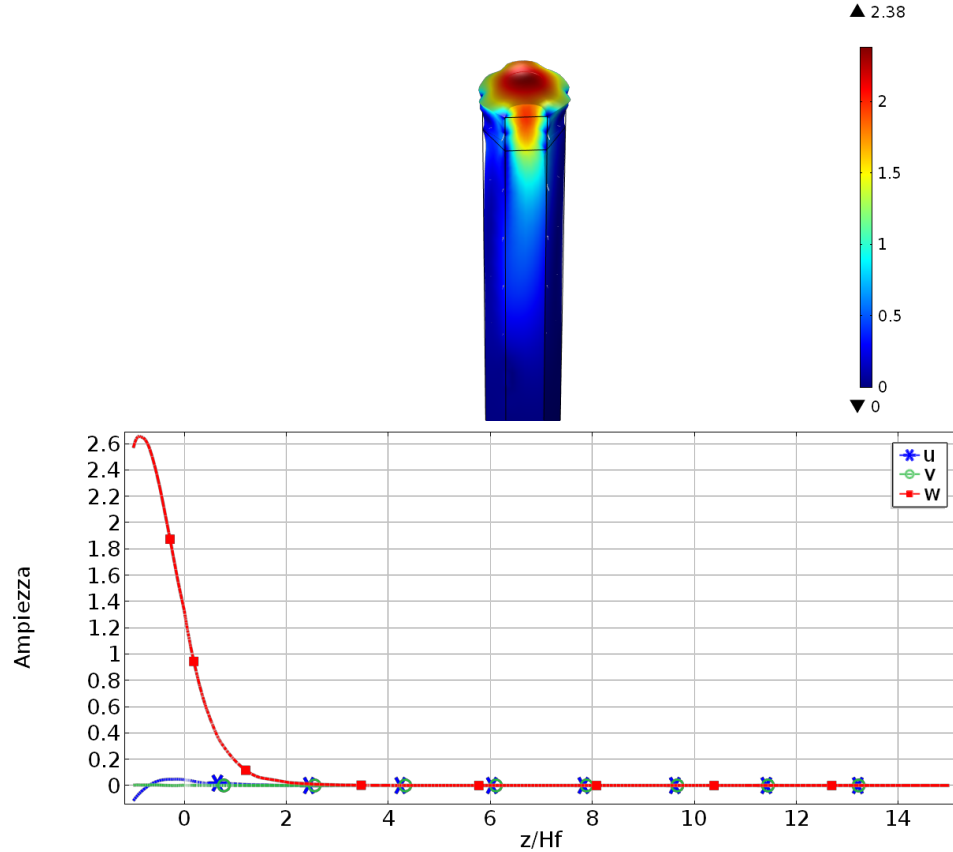


Fig. 7.6: Onda di superficie e campo di spostamento

$$\rho_{col} = \rho_{matr}, r = 0.3l$$

Love(fig.7.7). Questo ci dice che il nostro sistema rappresenta un film lento su substrato veloce, infatti aumentando l'altezza del film a  $H_{film} = 2 * l$  si trovano i modi di Sezawa e di Love di ordine superiore, fortemente oscillanti, figura 7.8 e 7.9.

Ovviamente al crescere delle dimensioni del film si vede che l'onda di superficie rimane confinata all'interno di esso, sviluppandosi in minima parte all'interfaccia con il substrato.

Se invece si riducesse la dimensione del film si vedrebbe che le onde di superficie sulla superficie del film e sulla superficie del substrato si

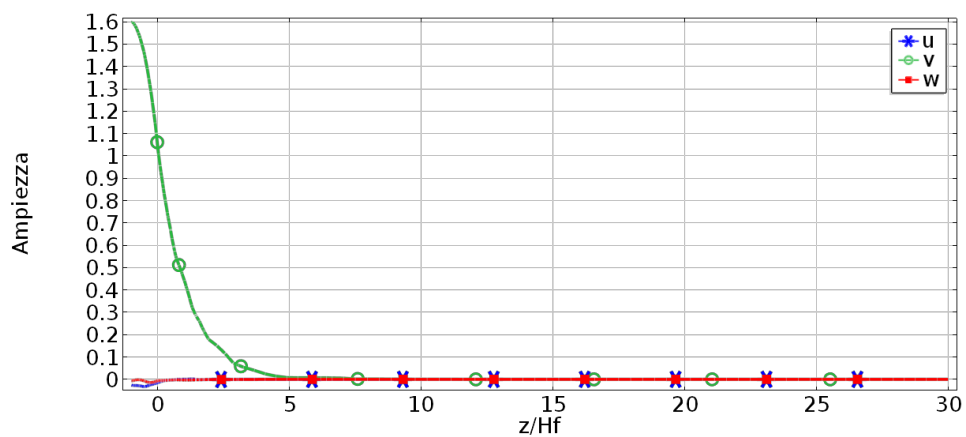


Fig. 7.7: Onda di superficie e campo di spostamento

$$\rho_{col} = \rho_{matr}, r = 0.3l$$

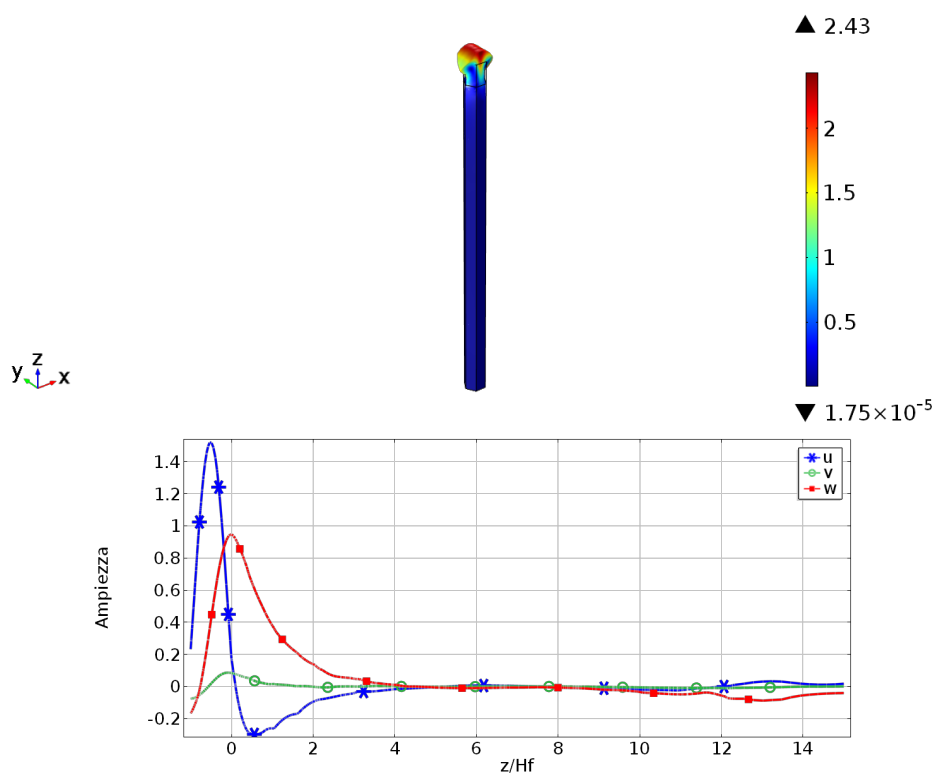


Fig. 7.8: Onda di Sezawa e campo di spostamento

$$\rho_{col} = \rho_{matr}, r = 0.3l$$

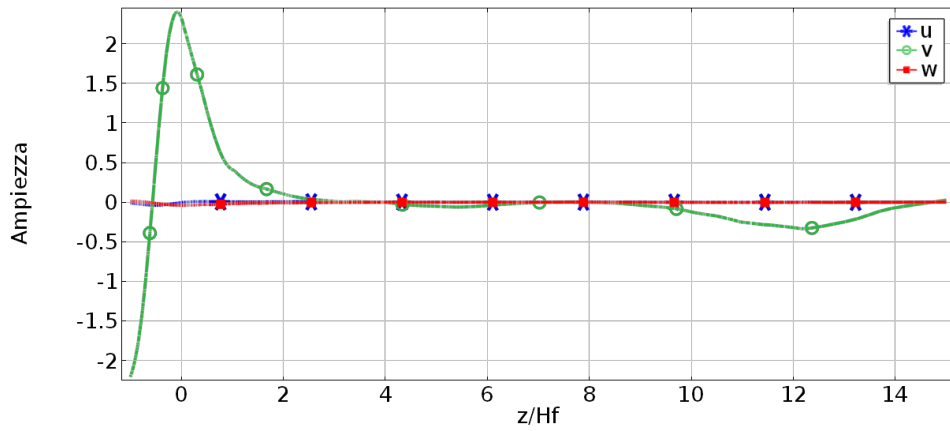


Fig. 7.9: Onda di Love di ordine superiore

$$\rho_{col} = \rho_{matr}, r = 0.3l$$

propagano a frequenze molto simili, segnale che al diminuire della dimensione del film le onde di superficie risentono meno della sua presenza. Variando la dimensione della colonna l'onda di Rayleigh presenta l'andamento in figura 7.10, valutato all'interno della colonna stessa. Se

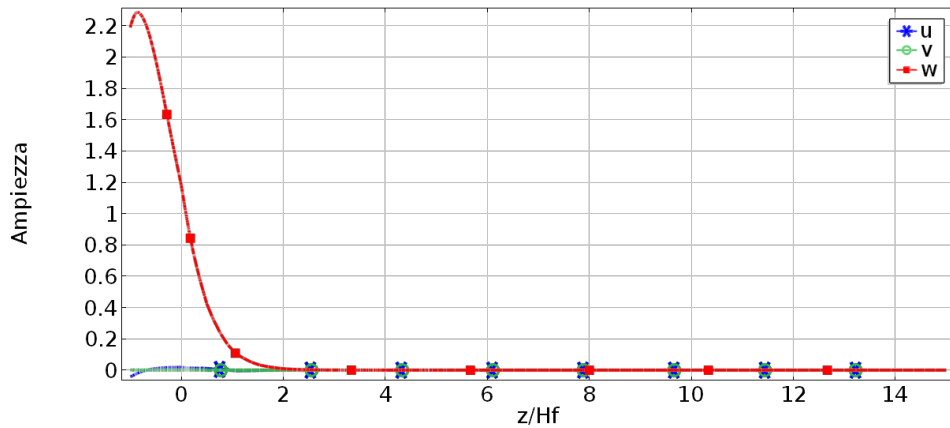


Fig. 7.10: Onda di Rayleigh nella colonna

$$\rho_{col} = \rho_{matr}, r = 0.47l$$

si valutasse il campo dell'onda di Rayleigh all'interno della matrice si vedrebbe una cosa particolare: per via del diverso coefficiente di Pois-

son, e quindi del diverso valore di  $K$  e  $G$ , la componente dell'onda in direzione  $x$  sembra non essere supportata nella colonna a differenza di quanto avviene nella matrice, figura 7.11. Imponendo che  $\rho_{col} = 0.9\rho_{col}$

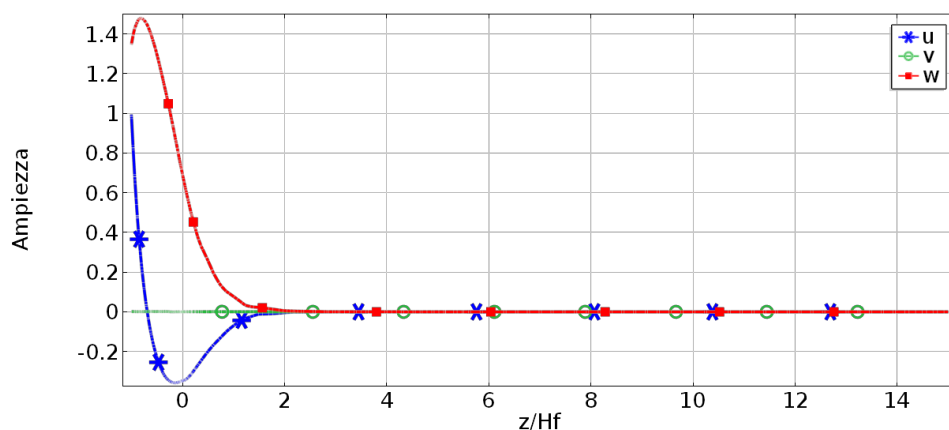


Fig. 7.11: Onda di Rayleigh nella matrice

$$\rho_{col} = \rho_{matr}, r = 0.47l$$

si trovano andamenti del tutto simili al caso precedente con l'energia delle onde superficiali che si propaga in prossimità del film, figura 7.12. Con  $\rho_{col} = 0.6\rho_{col}$  le onde di superficie presentano l'andamento in figu-

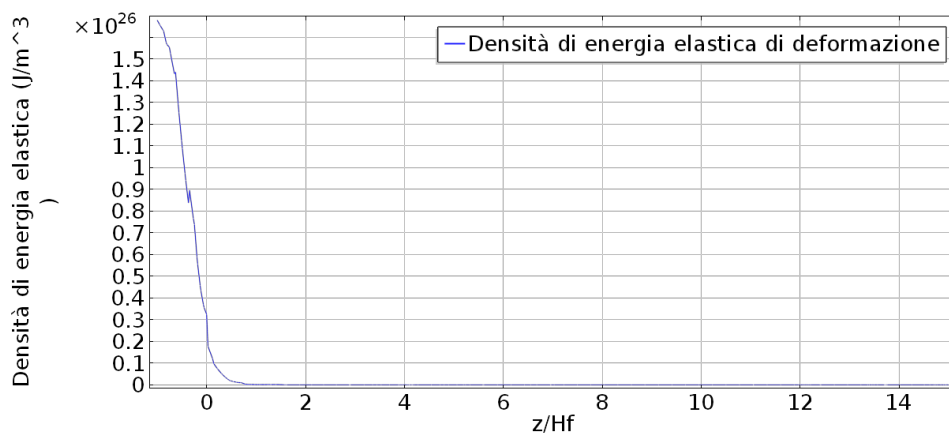


Fig. 7.12: Onda di Rayleigh nella matrice

$$\rho_{col} = 0.9\rho_{matr}, r = 0.3l$$

ra 7.13, valutando il campo degli spostamenti al centro della colonna. Come si vede questo andamento ha le caratteristiche di un modo di

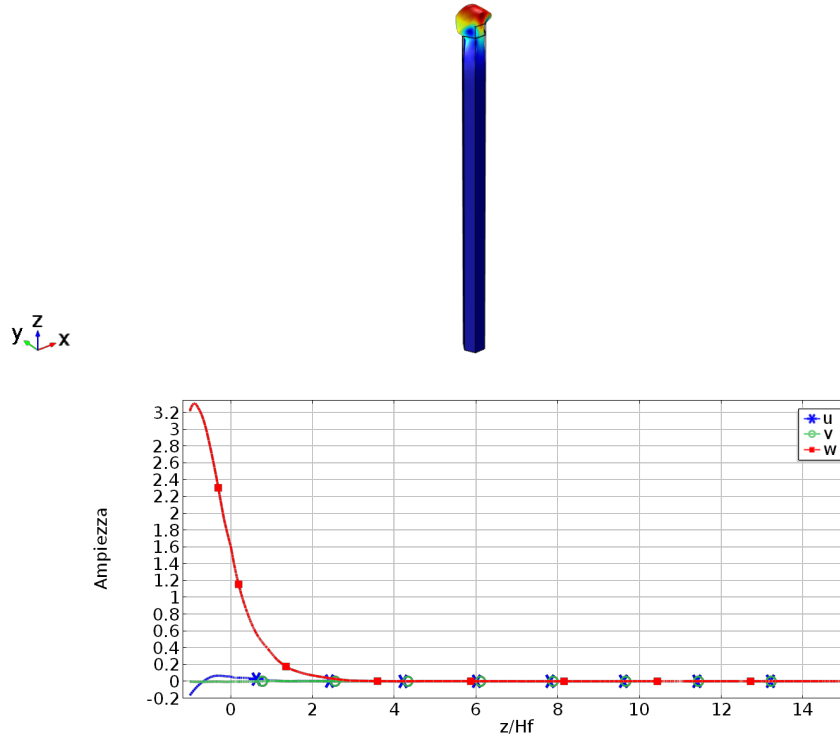


Fig. 7.13: Onda di superficie e campo di spostamento

$$\rho_{col} = 0.6\rho_{matr}, r = 0.3l$$

Rayleigh, mentre quello in figura 7.14 presenta le caratteristiche di un modo di Love. Il comportamento del campo all'interno della matrice è mostrato in figura 7.15. Anche in figura 7.16, dove viene mostrato il campo degli spostamenti per una colonna di raggio  $r = 0.47l$ , si nota che la componente in direzione  $x$  del campo degli spostamenti del modo di Rayleigh è poco supportata all'interno della colonna.



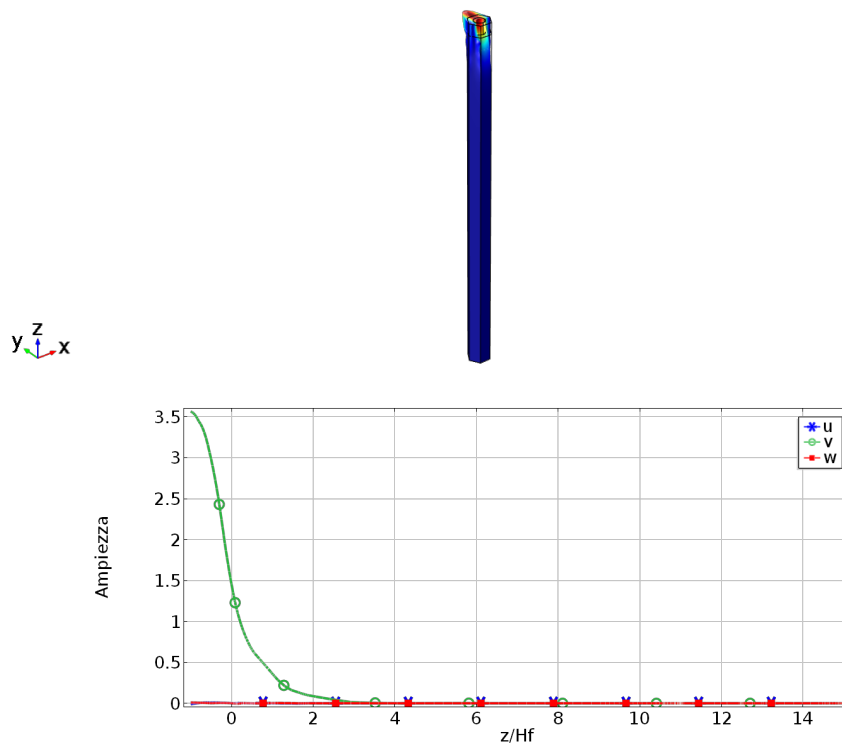


Fig. 7.14: Onda di superficie e campo di spostamento

$$\rho_{col} = 0.6\rho_{matr}$$

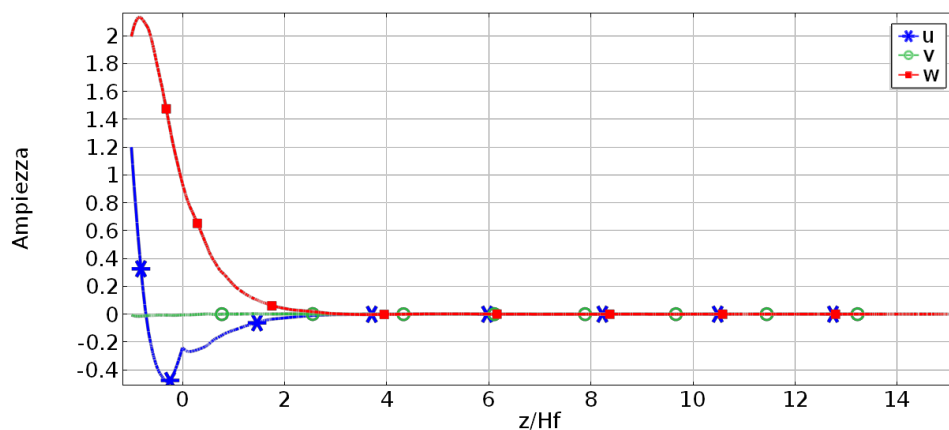


Fig. 7.15: Onda di superficie e campo di spostamento

$$\rho_{col} = 0.6\rho_{matr} \text{ e } r = 0.3l$$

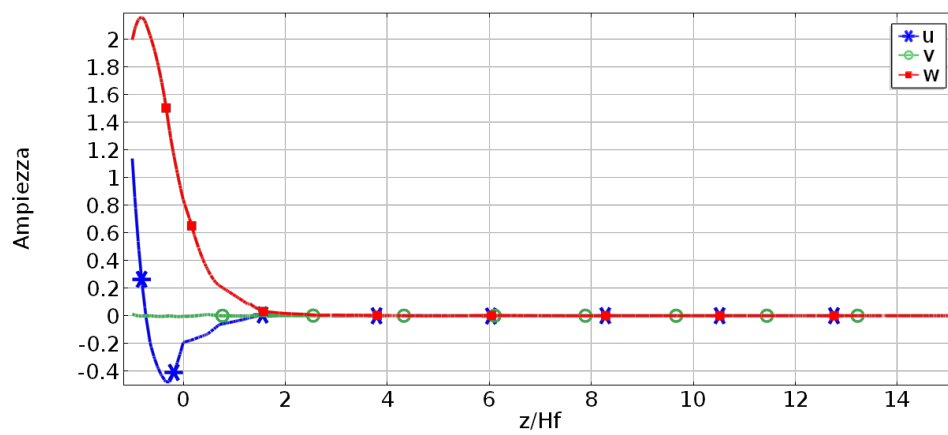


Fig. 7.16: Onda di superficie e campo di spostamento

$$\rho_{col} = 0.6\rho_{matr} \text{ e } r = 0.47l$$

## Capitolo 8

# Conclusioni

In questo lavoro di tesi è stata presentata una prima modellizzazione dei modi vibrazionali che si propagano in un film con nanostrutturazione di tipo colonnare, in grado di supportare le onde acustiche. Lo scopo è stato perseguito utilizzando il biossido di titanio come materiale di riferimento ed approssimando il film ad un cristallo fononico perfetto bidimensionale, ovvero una struttura che presenta caratteristiche elastiche periodiche in due direzioni dello spazio. Si è deciso di utilizzare l'analisi per elementi finiti offerta dallo strumento software COMSOL Multiphysics, già utilizzata nel campo dei cristalli fotonici. Dopo aver validato l'utilizzo di COMSOL studiando alcuni casi semplici e riottenendo risultati noti, sono stati analizzati casi di complessità crescente ed è stata esplorata la dipendenza dei risultati dai parametri di calcolo. Si è visto come alcuni parametri siano in grado di influenzare maggiormente la propagazione delle onde acustiche, portando ad una loro localizzazione spaziale o ad una marcata rottura della degenerazione della frequenza di oscillazione. Non è stata fatta un'analisi sistematica di essi, ma è stata dimostrata la possibilità di determinare le relazioni di dispersione in funzione dei valori dei diversi parametri,

aprendo la strada ad analisi più meticolose, e che richiederanno certamente un costo computazionale significativo.

Nell'ambito di una descrizione più rigorosa potrebbe essere interessante affinare il modello qui presentato dotandolo di un opportuno algoritmo numerico volto a selezionare i modi superficiali del sistema. La complessità richiesta rende necessaria, per una migliore comprensione dei film nanostrutturati, ulteriori studi, sia sperimentali che computazionali, volti a far luce sui pochi e complicati risultati sperimentali a nostra disposizione e approfondire le analisi qui presentate, fino ad arrivare ad una completa modellazione dei film che possa coadiuvare ed integrare le campagne sperimentali.

# Bibliografia

- [1] Tommaso Agosti. *Spettroscopia Brillouin: caratterizzazione dei film di tungsteno e tantalio*. Tesi di laurea, Politecnico di Milano, 2012.
- [2] M. Beghi, A. G. Every, V. Prakapanka, and P. V. Zinin. Measurement of the elastic properties of solids by Brillouin spectroscopy. In *Ultrasonic nondestructive evaluation*. T. Kundu (Ed.). CRC PRESS, Boca Raton, 2004.
- [3] Edoardo Besozzi. *Caratterizzazione di film di tungsteno mediante spettroscopia Brillouin*. Tesi di laurea, Politecnico di Milano, 2013.
- [4] G. W. Farnell. Properties of Elastic Surface Waves. In *Physical Acoustics*. W. P. Mason (Ed.). Academic Press, **VI**, 1970.
- [5] G. W. Farnell and E. L. Adler. Elastic wave Propagation in Thin Layers. In *Physical Acoustics*. W. P. Mason (Ed.). Academic Press, **IX**, 1972.
- [6] Matteo Fusi. *Titanium oxide nanostructured surfaces for biotechnology applications*. Tesi di dottorato, Politecnico di Milano, 2009.
- [7] J. Gazalet, S. Dupont, J. C. Kastelik, Q. Rolland, and B. Djafari-Rouhani. *A tutorial survey on waves propagating in periodic me-*

*dia: Electronic, photonic and phononic crystals. Perception of the Bloch theorem in both real and Fourier domains.* 2013.

- [8] Signoriello Giovanni. *Caratterizzazione meccanica di film mediante spettroscopia Brillouin.* Tesi di laurea, Politecnico di Milano, 2005.
- [9] Andrea Giuliani. *Caratterizzazione di film di tungsteno, ottenuti mediante la tecnica PLD, attraverso la spettroscopia Brillouin.* Tesi di laurea, Politecnico di Milano, 2011.
- [10] Zi-Gui Huang. *Analysis of Acoustic Wave in Homogeneous and Inhomogeneous Media Using Finite Element Method, Acoustic Waves - From Microdevices to Helioseismology.* Published by Intech. Rijeka (Croatia), 2011. Available from: <http://www.intechopen.com>.
- [11] Kenneth H. Huebner. *The Finite Element Method for Engineers.* J. Wiley & Sons, 1975.
- [12] John D. Joannopoulos, Steven G. Johnson, Joshua N. Winn, and Robert D. Meade. *Photonic Crystals.* Princeton University Press, 2008.
- [13] C. Kittel. *Introduction to solid state physics.* J. Wiley & Sons, 1996.
- [14] T. Kundu. *Mechanics of elastic waves and ultrasonic nondestructive evaluation, in Ultrasonic Nondestructive Evaluation.* T. Kundu (Ed.). CRC PRESS, Boca Raton, 2004.
- [15] M. S. Kushwaha et al. Acoustic Band Structure of Periodic Elastic Composites. *Physical Review Letters*, **71**, (1993).

- 
- [16] M. S. Kushwaha, P. Halevi, L. Dobrzynski, and Djafari-Rouhani. Acoustic Band Structure of Periodic Elastic Composites. *Physical Review Letters*, **71**, (1993).
- [17] Yong Li, Zhilin Hou, Mourad Oudich, and M. Badreddine Assouar. Analysis of surface acoustic wave propagation in a two-dimensional phononic crystal. *Journal of Applied Physics*, **112**, (2012).
- [18] Cristina Saleri. *Vibrational characterization of nanostructured films by Brillouin spectroscopy*. Tesi di laurea, Politecnico di Milano, 2012.
- [19] Massimiliano Simonetti. *Caratterizzazione dei film di biossido di titanio mediante spettroscopia Brillouin*. Tesi di laurea, Politecnico di Milano, 2010.
- [20] Yukihiro Tanaka and Shin ichiro Tamura. Surface acoustic waves in two-dimensional periodic elastic structures. *Physical Review B*, **58**, (1998).
- [21] Yukihiro Tanaka, Yoshinobu Tomoyasu, and Shin ichiro Tamura. Band structure of acoustic waves in phononic lattices: Two-dimensional composites with large acoustic mismatch. *Physical Review B*, **62**, (2000).
- [22] Istvan A. Veres, Thomas Berer, and Osamu Matsuda. Complex band structures of two dimensional phononic crystals: Analysis by the finite element method. *Journal of Applied Physics*, **114**, (2013).
- [23] Tsung-Tsong Wu, Zi-Gui Huang, and S.Lin. Surface and bulk acoustic waves in two-dimensional phononic crystal consisting of materials with general anisotropy. *Physical review B*, **69**, (2004).

- [24] Tsung-Tsong Wu, Zi-Gui Huang, Tzu-Chin Tsai, and Tzung-Chen Wu. Evidence of complete band gap and resonances in a plate with periodic stubbed surface. *Applied Physics Letters*, **93**, (2008).



# Ringraziamenti

“Τὴν ὥθι σεαυτόν”

Oracolo di Delfi

*Desidero ringraziare il professore Marco Beghi per avermi aiutato e consigliato nello svolgimento della tesi; penso sia difficile trovare altrove tanta disponibilità come l'ho trovata io dentro al suo ufficio. Un ringraziamento speciale va agli amici e le amiche di una vita, con i quali sono cresciuto e ho condiviso tantissime risate, momenti bellissimi che porterò sempre con me e con la convinzione di poter sempre contare sulla vostra amicizia: Andy, Massi, Bobbuè, Paolino, Mat, Krusty, Pins, Faziollo, Ste, Eli, Chiara P., Cate, Chiara G., Fede, Simo e tutti gli altri (che ho dimenticato di citare solo perchè devo consegnare la tesi entro mezz'ora!)...Grazie! Come non ringraziare poi tutti gli amici conosciuti in questi anni di Politecnico, siete stati davvero unici e spero di non perdervi mai di vista in futuro. In particolare ringrazio Matteo, la barba del Berga ed il Berga, Ale, Sasà, Lara ed il sommo Francesco per aver condiviso con me le gioie della sala tesisti del Cesnef e le vittorie a calcetto contro i dottorandi; sono costretto a dire che, grazie a voi, questi mesi di tesi sono stati divertenti!!! Ringrazio le mie sorelle Alessandra e Graziana, perchè nonostante le litigate ed i musi lunghi, hanno sempre cercato di tirare fuori il meglio di me e di aiutarmi nelle difficoltà...spero di essere riuscito a ricambiare, almeno in piccola parte, qualche volta. Grazie alle mie nipotine Giada e Clara che hanno portato una tempesta di allegria nella nostra famiglia. Grazie Peter per aver promesso di portarmi all'Oktoberfest dopo la laurea! Infine il ringraziamento a cui tengo davvero di più e per il quale mi risulta difficile trovare le giuste parole: grazie mamma e papà per avermi sempre guidato e consigliato, senza di voi non sarei mai riuscito a percorrere la strada che mi ha portato fin qui oggi.*

*Michele*

“Nuculare...si dice nuculare...”

Homer J. Simpson