



UNIVERSITÀ  
DEGLI STUDI  
DI PALERMO

---

FACOLTÀ DI INGEGNERIA  
Corso di Laurea in Ingegneria Elettronica

*Proprietà e applicazioni del Biossido di Vanadio*

TESI DI LAUREA DI  
**Carmelinda Aprile**

RELATORE  
**Ing. Mauro Mosca**

CORRELATORE  
**Ing. Fulvio Caruso**

ANNO ACCADEMICO 2012 - 2013

---

TRIENNALE





# INDICE

<i>Introduzione</i>	4
<b>Capitolo 1 - Il Vanadio</b>	<b>5</b>
1.1 La scoperta	5
1.2 Generalità e applicazioni	5
<b>Capitolo 2 - Biossido di Vanadio</b>	<b>7</b>
2.1 La struttura	7
2.2 La transizione semiconduttore-metallo e le sue conseguenze	10
<b>Capitolo 3 - Produzione e caratterizzazione dei film sottili</b>	<b>13</b>
3.1 Metodi per la preparazione di film sottili	13
3.1.1 Deposizione da vapore chimico (CVD)	13
3.1.2 Metodo della vaporizzazione in vuoto	14
3.1.3 Sputtering o metodo di deposizione a spruzzo	14
3.1.4 Metodo sol-gel	16
3.1.5 Ablazione laser impulsata o PLD (Pulsed Laser Deposition)	16
3.2 Sistemi di caratterizzazione	18
3.2.1 Diffrazione a raggi X o XRD (X-ray diffraction)	18
3.2.2 Spettroscopia Raman	21
3.2.3 Microscopio a scansione elettronica o SEM (Scanning Electron Microscope)	22
3.2.4 Microscopio a forza atomica o AFM (Atomic Force Microscope)	22
<b>Capitolo 4 - Fase sperimentale</b>	<b>25</b>
4.1 Realizzazione dei campioni	25

4.2 Misure effettuate	27
4.2.1 Misura della resistività	27
4.2.2 misura della trasmittanza	28
<b><i>Conclusioni</i></b>	<b>30</b>
<b><i>Ringraziamenti</i></b>	<b>31</b>
<b><i>Bibliografia</i></b>	<b>32</b>

## Introduzione

È noto da più di cinquant'anni che il biossido di vanadio (formula chimica  $\text{VO}_2$ ), come altri ossidi metallici, manifesta un comportamento differente in funzione della temperatura: sotto un valore di soglia, noto come "temperatura di transizione" (intorno ai 340 K), manifesta le proprietà tipiche di un semiconduttore, al di sopra quelle di un metallo.

In realtà diversi ossidi del vanadio presentano una transizione simile: per il pentossido di divanadio, ad esempio, tale transizione avviene solo intorno ai 257 °C [1]. Una temperatura più bassa, quindi più facilmente gestibile, rende il biossido di vanadio preferibile rispetto agli altri nelle varie applicazioni. Inoltre le particolari proprietà del composto giustificano il notevole interesse riscosso presso la comunità scientifica sin dagli anni '50.

Scopo di questo lavoro di tesi è stato lo studio e l'approfondimento di tale materiale, connesso anche a un approccio sperimentale nella verifica dei dati, riportati in letteratura, sulle proprietà dei film sottili prodotti con il biossido di vanadio.

La tesi si articola in quattro capitoli: nel primo viene introdotto brevemente il vanadio quale elemento chimico largamente diffuso in natura; nel secondo vengono descritte le strutture e le proprietà del biossido di vanadio, soffermandosi sulla natura della sua transizione di fase; si passa poi, nel terzo capitolo, a un rapido esame delle diverse tecniche, utilizzate per la produzione di film sottili e dei sistemi di caratterizzazione; infine nel quarto capitolo viene racchiuso il lavoro sperimentale effettuato sui campioni prodotti in laboratorio.

## Capitolo 1 - Il Vanadio

### 1.1 La scoperta

Il vanadio fu scoperto nel 1801 a Città del Messico, dallo spagnolo mineralogista Andrés Manuel Del Rio, in un minerale del piombo; inizialmente lo stesso Del Rio lo classificò come un sale del piombo e non come elemento chimico. Solo nel 1830 lo svedese N.G. Sefstrom lo riconobbe ufficialmente come un nuovo elemento e gli assegnò il nome di vanadio da quello di *Vanadis*, la dea scandinava della bellezza, per via dei molteplici colori dei composti chimici formati dall'elemento; infine nel 1869 l'inglese Roscoe preparò per la prima volta il metallo riducendo il cloruro di vanadio con idrogeno.

### 1.2 Generalità e applicazioni

Il vanadio, il cui simbolo è V, è l'elemento chimico di numero atomico 23, appartenente al gruppo dei metalli di transizione della tavola periodica. Si tratta di un metallo grigio argenteo, duttile e malleabile. Grazie alla formazione spontanea di un film protettivo di ossido, a temperatura ambiente è molto stabile e resistente alla corrosione da parte di acqua, basi e acidi non ossidanti; si discioglie invece negli acidi solforico, nitrico e fluoridrico.

In natura il vanadio costituisce circa lo 0,01 % della crosta terrestre, ma non lo si trova puro, bensì in composti corrispondenti ai suoi stati di ossidazione +3, +4 e +5. È diffuso in basse concentrazioni in quasi tutte le rocce magmatiche, in molti minerali del ferro e del titanio (con cui forma leghe o comunque composti ben definiti), dell'uranio, del magnesio, del piombo e in altri elementi, come nel petrolio greggio e nel carbone; raramente però è concentrato in depositi che ne contengono più del 2% circa. Secondo studi effettuati su composti organici, il vanadio, se presente in tracce, sembra essere un elemento essenziale alla vita animale e vegetale; a concentrazioni elevate però presenta una notevole tossicità soprattutto per l'uomo; particolarmente pericoloso è, infatti, il pentossido di vanadio.

Come molti altri elementi di transizione, il vanadio forma composti in corrispondenza agli stati di ossidazione +1, +2, +3, +4, +5; tra tutti questi, il sistema vanadio-ossigeno è il più complesso. In esso

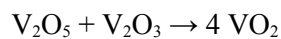
è possibile individuare, accanto a quattro ossidi abbastanza ben definiti ( $\text{VO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{VO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ), varie fasi di composizione intermedia variabile. Il pentossido di vanadio,  $\text{V}_2\text{O}_5$ , è il più stabile ossido di vanadio, nel quale si convertono tutti gli altri per riscaldamento all'aria in opportune condizioni.

Come lega ferro-vanadio, il vanadio è utilizzato principalmente come additivo negli acciai, poiché anche in piccole quantità (circa lo 0,1-5%) impartisce, a questi, particolari proprietà meccaniche e di resistenza alla corrosione: grazie alla sua azione disossidante e di stabilizzazione dei carburi; trovano importanti impieghi, soprattutto in campo aeronautico, anche le sue leghe non ferrose, ottenute per esempio con alluminio o titanio. Il vanadio puro trova un limitato utilizzo nei settori aerospaziale e nucleare, mentre alcuni suoi composti (ossidi, sali, alogenuri, alcossidi) hanno impieghi come catalizzatori di processi chimici e come pigmenti nell'industria ceramica e vetraria. Il vanadio ha una buona consistenza ed una piccola sezione d'urto con i neutroni provenienti dalla fissione nucleare, ciò lo rende adatto per l'impiego in applicazioni legate alla produzione di energia nucleare. Inoltre, il vetro rivestito di biossido di vanadio ( $\text{VO}_2$ ) blocca la radiazione infrarossa (ma non la luce visibile) ad alcune specifiche temperature.

## Capitolo 2 - Il Biossido di Vanadio

Il biossido di vanadio è una sostanza anfotera di colore blu scuro, solubile sia in basi che in acidi non complessanti, ovvero che non portano alla formazione di composti di coordinazione.

Si ottiene generalmente tramite riduzione del pentossido di divanadio  $V_2O_5$ . Un metodo classico consiste nella fusione di  $V_2O_5$  con acido ossalico; un altro metodo (il comproporzionamento) coinvolge invece l'ossido di vanadio (III) e l'ossido di vanadio (V) secondo la formula



### 2.1 La struttura

Al variare della temperatura, il biossido di vanadio, presenta strutture diverse tra loro: monoclina per le basse temperature e tetragonale per le alte.

Le unità costituenti della struttura cristallina monoclina sono degli ottaedri distorti; tale distorsione è dovuta all'asimmetria della nube elettronica dello ione  $V^{4+}$  (al centro dell'ottaedro) che costringe gli ioni  $O^{2-}$  a spostarsi (dai vertici dell'ottaedro), avvicinandosi o allontanandosi, secondo l'entità della forza di repulsione esercitata su essi [2].

Tale struttura è caratterizzata inoltre dalla dimerizzazione, ovvero dall'unione, degli atomi di vanadio a coppie [Fig.2.1]; le varie coppie condividono tra loro due spigoli, formando così catene di ioni  $V^{4+}$  [Fig.2.2 b) e Fig.2.4 b)]che però, data l'inclinazione delle coppie rispetto l'asse tetragonale c, non saranno equidistanti tra loro nel reticolo: esisteranno pertanto distanze V-V corte (all'interno della coppia) e lunghe (tra coppie vicine).



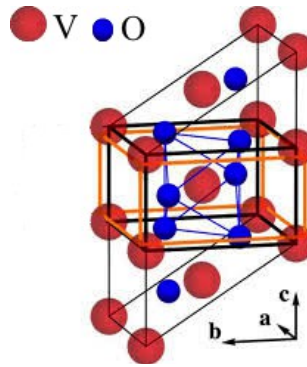


Fig. 2.1 – Cella elementare monoclina; per evidenziare il concetto del raddoppio della cella rispetto quella di rutilo, quest'ultima è stata indicata con linee più spesse. Siano  $a_R=b_R$  e  $c_R$  le misure della cella di rutilo, allora per la cella monoclina avremo  $a_M=2c_R$ ,  $b_M=a_R$  e  $c_M=b_R-c_R$  [3]

Le singole catene sono a loro volta connesse le une alle altre attraverso i vertici degli ottaedri [Fig.2.2 b)]. Gli ottaedri delle catene adiacenti sono ruotati di  $90^\circ$  [3].

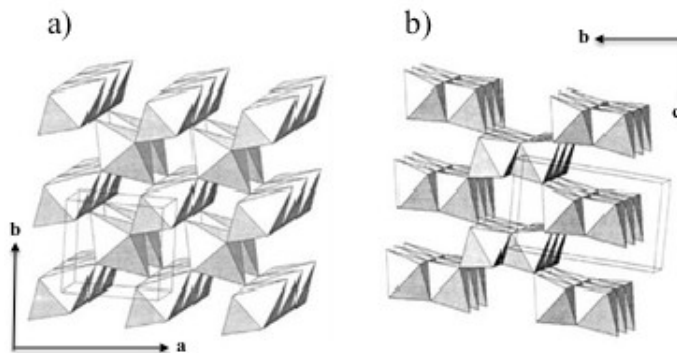


Fig.2.2 a) Proiezione della struttura di rutilo e b) della struttura monoclina esibente le due orientazioni perpendicolari degli ottaedri.

Sopra i  $68^\circ\text{C}$  circa, il debole effetto distorcente è disturbato dall'agitazione termica degli atomi; i 6 ioni  $\text{O}^{2-}$  ritornano alle posizioni originali dell'ottaedro, che diventa così regolare [Fig.2.3]. La struttura, dunque, cambia in una di rutilo non distorta nella quale gli atomi di vanadio non sono più disposti a coppia, pertanto le dimensioni della cella elementare si dimezzano, e inoltre gli ioni  $\text{V}^{4+}$  formano un sistema tetragonale a corpo centrato.

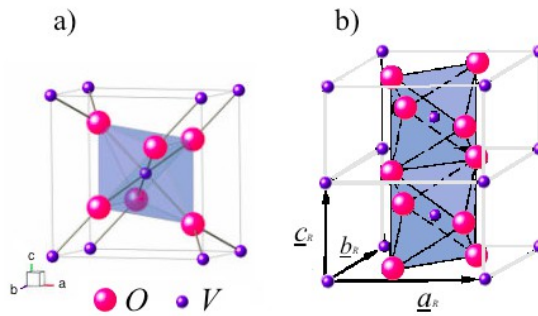


Fig.2.3 a) cella elementare della struttura rutile; b) visualizzazione alternativa della figura 2.4 a) delle catene allineate V-V, viene qui evidenziata la connessione tridimensionale tra gli atomi di ossigeno.

Gli ottaedri delle singole celle, condividono gli spigoli lungo l'asse  $c$ , portando alla formazione di catene V-V allineate che scorrono parallele lungo tale asse [Fig.2.4 a) e Fig.2.3 b)]; ciò rende gli elettroni degli orbitali  $d$  condivisi da tutti gli atomi di vanadio che si trovano lungo questa direzione, dando luogo a un comportamento metallico della sostanza.

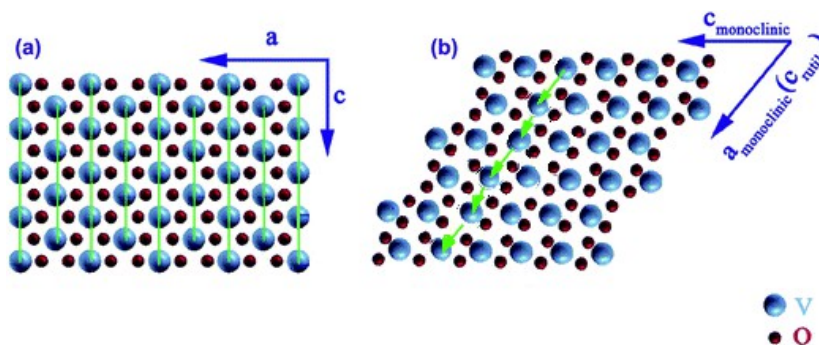


Fig.2.4 a) VO<sub>2</sub> tetragonale, le catene V-V sono parallele all'asse  $c$ ; b) VO<sub>2</sub> monoclinico, le catene V-V non sono parallele all'asse  $c$  a causa della distorsione introdotta nella struttura dalla presenza di distanze diverse tra gli atomi di vanadio.

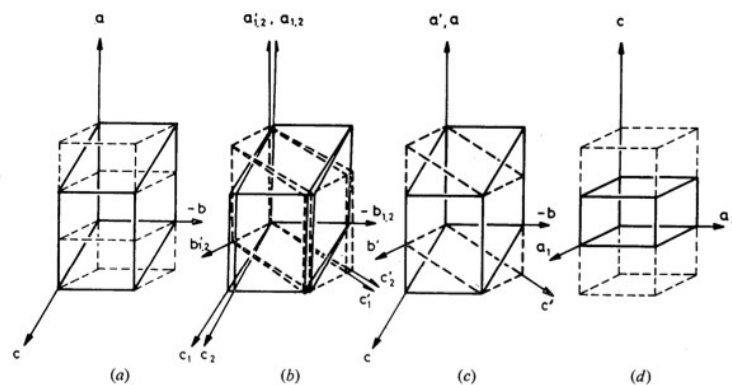


Fig.2.5 – Rappresentazione schematica dell’evoluzione della struttura del VO<sub>2</sub> all’aumentare della temperatura: a) struttura monoclina; b) e c) struttura di transizione; d) struttura rutilo.

## 2.2 La transizione semiconduttore-metallo e i suoi effetti

Nel 1959 lo studioso F. J. Morin annunciò la scoperta di una transizione semiconduttore-metallo nel biossido di vanadio. La prima descrizione teorica della dinamica di transizione del VO<sub>2</sub> fu invece data da Goodenough, il quale spiegò che le proprietà elettriche del materiale erano strettamente collegate alla transizione e cambiavano proprio in funzione di questa.

Quando il VO<sub>2</sub> viene scaldato oltre la sua temperatura di transizione di fase, qui indicata con “T<sub>C</sub>”, la sua struttura cambia da monoclina a tetragonale in tempi rapidissimi (nell’ordine delle centinaia di femtosecondi). Questo fa avvicinare gli atomi di vanadio fra loro: il legame che si crea fra i due atomi metallici aumenta d’intensità in quanto aumenta l’*overlap* delle funzioni d’onda degli orbitali di legame. In seguito a questa modifica negli orbitali di legame, i livelli energetici cambiano.

Quando il VO<sub>2</sub> è nella fase monoclina semiconduttrice, l’avvicinamento degli atomi di vanadio e l’*overlap* dei loro orbitali causano la divisione degli orbitali 3d in due livelli di energia, uno pieno e uno vuoto (in conformità alla struttura elettronica del vanadio: [Ar]3d<sup>1</sup>). Ciò induce un ulteriore distanziamento dei livelli energetici, che porta all’apertura di una *band-gap* di circa 0,7 eV [Fig.2.6] [4], [11].

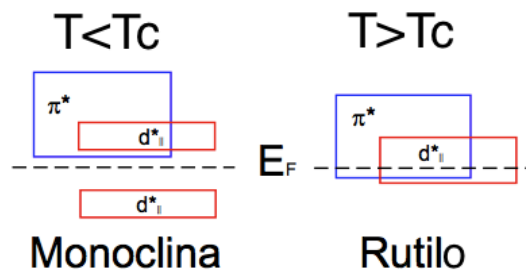


Fig.2.6 - La presenza della *gap* spiega il comportamento semiconduttore del VO<sub>2</sub> nella fase monoclina sotto la temperatura T<sub>C</sub>, mentre le bande sopra il livello di fermi spiegano il suo comportamento metallico nella fase rutilo oltre T<sub>C</sub>.

Come già accennato, la transizione di fase è accompagnata anche da grandi cambiamenti nelle proprietà elettriche, termiche e ottiche del materiale. L'entità della variazione dipende strettamente dalle caratteristiche del campione (*bulk*, film sottile, polvere) e dalle modalità di preparazione dello stesso.

Di seguito sono riportati alcuni tipici andamenti di resistività e trasmittanza misurati al variare della temperatura e della lunghezza d'onda [5], [6], [7], [8].

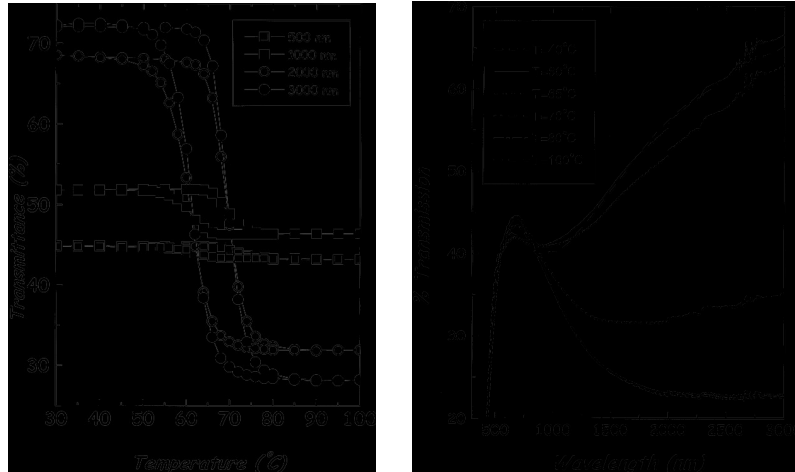


Fig. 2.7 – Andamento della trasmittanza al variare della temperatura e della lunghezza d'onda del raggio incidente. Si noti che la transizione di fase comporta grandi cambiamenti nella regione dell'infrarosso.

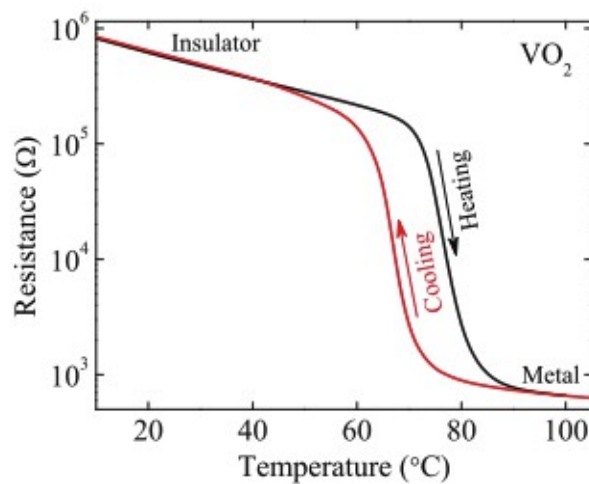


Fig. 2.8 – Isteresi ottenuta misurando la resistenza al variare della temperatura. Questa particolare caratteristica del biossido di vanadio ne ha suggerito l'impiego in ambito tecnologico per la realizzazione di unità di memoria.

Al fine di ridurre la temperatura di transizione, numerose ricerche sono state condotte sull'uso di elementi droganti ma, sfortunatamente, un abbassamento di tale valore della temperatura comporta anche una riduzione delle desiderate proprietà elettriche e ottiche [9].

## **Capitolo 3 - Produzione e caratterizzazione dei film sottili**

Com'è già stato detto nei paragrafi precedenti, il biossido di vanadio è un materiale potenzialmente utile e di notevole interesse tecnico, soprattutto in forma di film sottile.

### **3.1 Metodi per la preparazione di film sottili**

Le numerose applicazioni elettroniche, ottiche e optoelettroniche, hanno stimolato nel corso degli anni il lavoro sulla preparazione dei film sottili mediante una grande varietà di tecniche, tra cui: deposizione chimica da vapore, evaporazione, metodo sol-gel, polverizzazione catodica e PLD.

#### ***3.1.1 Deposizione chimica da vapore (CVD)***

Nella deposizione chimica da vapore, un composto vaporizzabile è trasportato da un gas in una camera di reazione nella quale viene posizionato un substrato (portato ad elevata temperatura). È su quest'ultimo che, per reazione chimica del composto, si forma un sottile strato di materiale, in altre parole il film sottile.

In base al metodo di riscaldamento utilizzato si parla di CVD termico, ottico (laser) o a plasma. La maggior parte dei composti vaporizzabili sono alogenuri e idrocarburi.

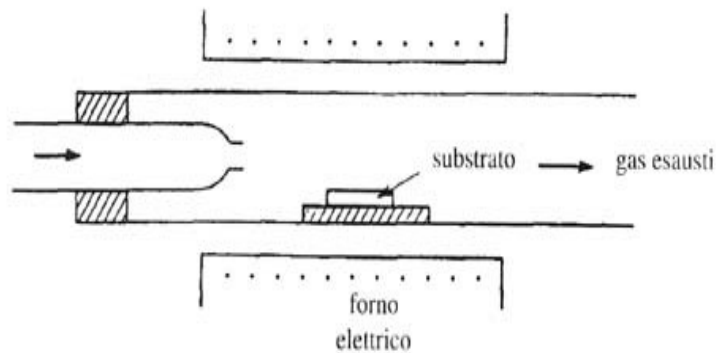


Fig.3.1 - Schema di un sistema CVD

### 3.1.2 Metodo della vaporizzazione sotto vuoto

Secondo questo metodo, la sostanza viene riscaldata mediante un filamento di tungsteno sino alla temperatura di evaporazione. La sostanza vaporizzata investe allora il substrato formando così il film sottile.

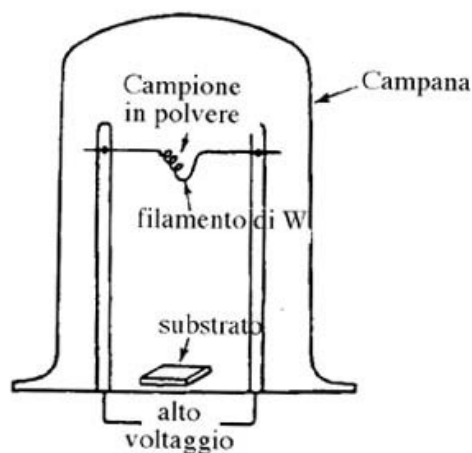


Fig.3.2 - Schema di un sistema che sfrutta il metodo della vaporizzazione sotto vuoto.

Tale metodo è particolarmente indicato per formare film sottili di metalli. La deposizione di ossidi e nitruri richiede invece temperature molto alte poiché questi composti hanno basse pressioni di vapore e, dato che essi non sono stabili ad alte T, i film che si formano non rispettano necessariamente la composizione o la stechiometria del materiale di partenza.

### 3.1.3 Sputtering o metodo di deposizione a spruzzo

La tecnica della polverizzazione catodica o *sputtering* si è sviluppata negli ultimi decenni per la necessità di depositare leghe e composti con ben precisi rapporti stechiometrici.

Lo schema di base di un sistema di *sputtering* è riportato in Fig. 3.3.

In una camera da vuoto, sono disposte orizzontalmente due piastre a una certa distanza verticale l'una dall'altra; di queste una contiene il materiale che si vuole depositare (*target*), l'altra è il porta-substrati.

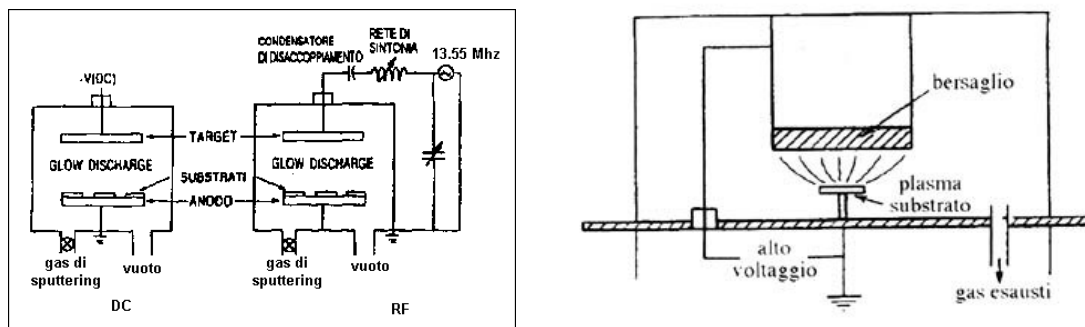


Fig.3.3 - Schemi di sistemi di polverizzazione catodica

Nella camera viene immesso, attraverso una valvola a spillo, un gas (tipicamente argon, a volte xeno) di elevata purezza che, opportunamente ionizzato, fornisce i «proiettili» del processo. Il materiale da depositare viene bombardato con particelle molto energetiche che ne causano il distacco di atomi o molecole dalla superficie; queste vanno poi a depositarsi sul substrato, che in molti apparati può essere volutamente riscaldato per migliorare la qualità del film depositato.

Le particelle arrivano sul substrato con energie molto maggiori di quelle evaporate con i metodi prima descritti; e ciò, in genere, influisce positivamente sulla qualità della deposizione. I vantaggi di questa tecnica rispetto all'evaporazione sono principalmente: una migliore aderenza dello strato depositato al substrato, un miglior controllo dello spessore, un migliore sfruttamento del materiale di partenza e una grande versatilità nella scelta dei materiali e dei substrati.

Esistono diverse varianti del sistema che differiscono per il modo con cui si fornisce energia alle particelle proiettile: si parla di *sputtering* DC se gli ioni vengono accelerati con un campo elettrico in corrente continua; di *sputtering* a radiofrequenza (RF) se viene impiegato un campo rapidamente variabile nel tempo; e di magnetron *sputtering* (DC o RF) se modificiamo la traiettoria delle particelle cariche viene controllata da un magnete.

Un'altra interessante variante è la *sputtering* reattivo che consiste nell'immettere nella camera di



processo gas reattivi (ossigeno, azoto, metano, H<sub>2</sub>S) puri o miscelati opportunamente. In questo modo è possibile compensare eventuali perdite di stechiometria nello *sputtering* di composti (ossidi, nitruri, carburi e solfuri), o addirittura depositare film stechiometrici di questi composti partendo da *target* puri metallici.

### 3.1.4 Metodo sol-gel

Tale metodo fa essenzialmente uso di soluzioni colloidali, i “sol”, che ricoprono il substrato su cui si vuole realizzare il film, formando un “gel” (reticolo inorganico continuo) attraverso reazioni di idrolisi e condensazione.

Esistono, anche qui, diverse tecniche che portano alla formazione del film sottile; una di queste consiste nell’immersione del substrato nella soluzione e nella sua successiva estrazione a velocità controllata, per favorire la realizzazione uniforme e a spessore controllato del film. Secondo un’altra tecnica, invece, il film è ottenuto depositando poche gocce sulla superficie del substrato, che viene messo in rotazione a velocità controllata, per ottenere un ricoprimento uniforme.



Fig.3.4 – Sono riportate alcune delle tecniche utilizzate nel metodo sol-gel.

Dato che il metodo è di facile applicazione e possono essere impiegati svariati substrati con diversa forma e dimensione, tale tecnica è utilizzata ampiamente per formare film di materiali dielettrici, piezoelettrici, superconduttori e ferriti.

### 3.1.5 Ablazione laser impulsata o PLD (*Pulsed Laser Deposition*)

L'ablazione è un processo che coinvolge meccanismi fisici molto complessi per via dell'alta energia e potenza utilizzata. In questa tecnica viene impiegata una sorgente di radiazione laser impulsata il cui fascio, una volta focalizzato attraverso un'opportuna lente, entra in una camera da vuoto attraverso una finestra trasparente all'ultravioletto e incide sulla superficie del materiale da ablatare, il *target*, con un angolo di 45° rispetto alla normale *target*-substrato. Il riscaldamento del materiale porta alla conseguente formazione di un plasma di elettroni e di ioni, oltre ad atomi e aggregati molecolari, che si espandono nella caratteristica forma di una "piuma" verso il substrato. Il materiale emesso si deposita dunque sul substrato sotto forma di film.

L'apparato sperimentale per la PLD [Fig.3.5] è composto di una camera da vuoto cui è collegato un sistema di pompaggio costituito da una pompa rotativa e una pompa turbomolecolare collegata in serie alla precedente. All'interno della camera sono presenti, uno di fronte all'altro, il supporto per il target ed il portacampioni, costituito da un blocchetto cilindrico di acciaio all'interno del quale è posta una spirale di filo resistivo che viene alimentato permettendo il riscaldamento del substrato per effetto Joule. La camera da vuoto è inoltre equipaggiata con linee di gas e flussimetri per poter gestire anche deposizioni in atmosfera controllata di vari gas, quali Ar, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> a seconda delle necessità. Uno dei laser più utilizzati per l'ablazione è il laser ad eccimeri (come il XeCl), il quale è caratterizzato da un'alta energia e da una lunghezza d'onda nell'ultravioletto (nel caso del XeCl, 308 nm) ed è utilizzato principalmente per la deposizione di materiali ceramici ed ossidi vari.

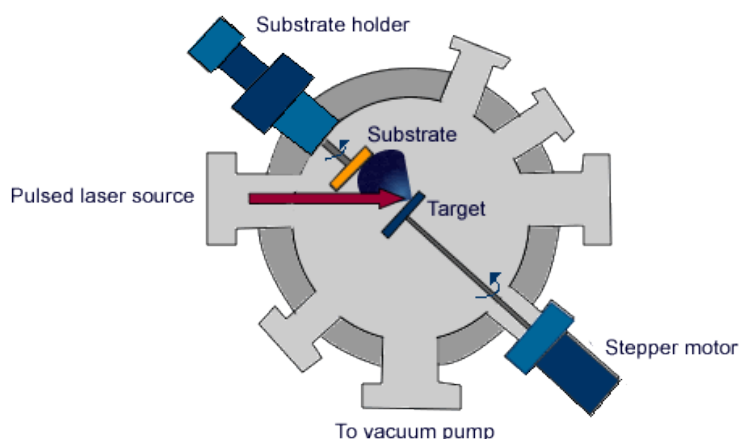


Fig. 3.5 – Apparato sperimentale per la realizzazione di una PLD

La PLD è una tecnica molto utilizzata per la sua versatilità e perché permette di depositare materiali anche molto complessi conservando la stechiometria del target di partenza. Per via delle differenze esistenti tra le diverse fasi degli ossidi del vanadio, la preparazione del VO<sub>2</sub> richiede un accurato controllo del processo che fornisca la desiderata stechiometria e una corretta

struttura cristallina; inoltre, la qualità dei film di VO<sub>2</sub> dipende fortemente dalla pressione dell'ossigeno immesso nel sistema, pertanto è preferibile utilizzare metodi di deposizione che permettano di controllare e mantenere costante tale parametro [10], [11], [12], [13].

## **3.2 Sistemi di caratterizzazione**

Scopo delle tecniche di deposizione è la realizzazione di film che mostrino particolari proprietà; i materiali depositati vanno spesso a modificare le caratteristiche e le prestazioni del substrato sul quale vengono realizzati, pertanto un buon metodo per la verifica della qualità del film ottenuto consiste nel ricercare nel campione le proprietà tipiche del materiale depositato.

A tal proposito i film sono caratterizzati tramite misure di diffrazione dei raggi X, misure ottiche (trasmissione, riflettanza, spettroscopia Raman) e delle proprietà elettriche (conduttività e mobilità).

### ***3.2.1 Diffrazione dei raggi X o XRD (X-Ray Diffraction)***

La diffrazione dei raggi X è una tecnica non distruttiva che serve per studiare e misurare gli effetti dell'interazione tra un fascio di raggi X e un determinato materiale, con lo scopo di analizzarne la struttura cristallina. Nel caso dei film sottili questo metodo d'indagine viene utilizzato per diversi scopi, alcuni dei quali sono elencati di seguito: identificazione della fase, orientazione, valutazione degli stress interni, stima delle dimensioni dei cristalli, analisi della trama cristallina.

La diffrazione dei raggi X permette di ricavare uno spettro [Fig.3.6], il quale mostra dei picchi di intensità relative in corrispondenza di determinati angoli di diffrazione; ogni piano cristallografico presente nella struttura interna del materiale, infatti, dà luogo alla diffrazione solo per uno specifico angolo di incidenza. Osservando i picchi si può anche avere un'idea della componente amorfa della struttura cristallina, la quale tende a fare allargare i picchi stessi; una struttura perfettamente cristallina comporterebbe dei picchi di larghezza quasi nulla, mentre una struttura fortemente amorfa porterebbe ad avere un appiattimento dello spettro, senza picchi distinguibili. Il numero e la posizione dei picchi dipendono dalla classe del cristallo e dalla lunghezza d'onda utilizzata, mentre la loro intensità dipende dai tipi di atomi e dalle loro posizioni nel reticolo.

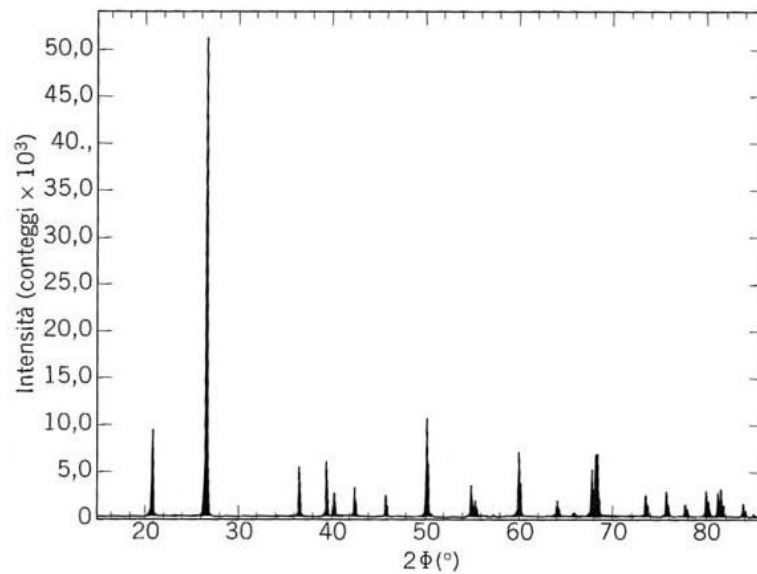


Fig.3.6 - Esempio di uno spettro di diffrazione

Una volta nota la posizione dei picchi in termini di angolo d'incidenza, applicando la formula inversa della legge di Bragg

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin(\theta)}$$

(dove  $d$  è la distanza tra i piani cristallini,  $\lambda$  è la lunghezza d'onda della radiazione,  $\theta$  è l'angolo che il fascio incidente forma con il piano cristallino) è possibile risalire alla distanza tra i piani cristallini nel materiale. Si può procedere anche al confronto dello spettro ricavato con quello "teorico", il quale permette di risalire ai piani cristallini interessati dal fenomeno della diffrazione in quel determinato materiale.

Lo strumento impiegato per la tecnica d'analisi descritta è il diffrattometro a raggi X [Fig.3.7].

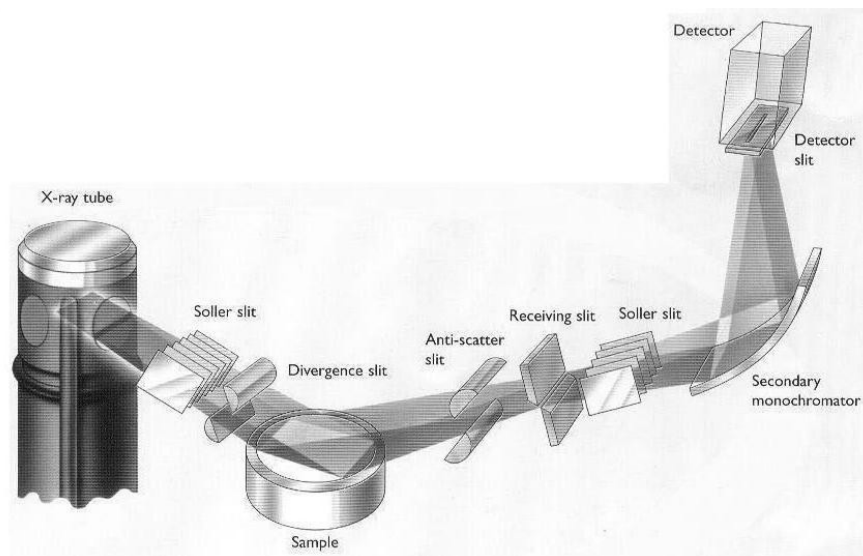


Fig.3.7 - Schema di un diffrattometro a raggi X

In questo strumento, il fascio di raggi X prodotto dalla sorgente non è direttamente inviato al campione, ma viene prima modulato facendolo passare attraverso delle fenditure, dette *slit*: in questo modo il fascio viene suddiviso in più parti, con lo scopo di diminuirne la divergenza ed evitarne la diffusione, cosicché sia più intenso quando raggiungerà il campione da analizzare.

Prima di raggiungere il campione, il fascio di radiazione passa attraverso un monocromatore, ossia un insieme di filtri, il quale ha il compito di eliminare eventuali componenti aggiuntive ed avere raggi X con una lunghezza d'onda ben precisa. Il supporto su cui viene montato il campione da analizzare può essere di diversi tipi, a seconda della geometria con la quale opera il diffrattometro; tipicamente si utilizzano dei supporti che permettono di variare l'inclinazione del campione effettuando una rotazione solo rispetto ad un asse, ma un sistema più completo può disporre di un goniometro a 4 cerchi, che vanta tre gradi di libertà per la rotazione: sull'asse verticale, orizzontale e della testina su cui è fissato il campione.

Il fascio riflesso dal campione viene poi nuovamente modulato per essere in seguito intercettato dal rivelatore, il quale conta i raggi che lo colpiscono restituendo in uscita un segnale elettrico che è proporzionale all'energia della radiazione che ricevuto in ingresso.

### 3.2.2 Spettroscopia Raman

Nell'ambito delle tecniche spettroscopiche, la spettroscopia Raman ha come caratteristica peculiare il fatto di non essere invasiva né distruttiva nei confronti del campione.

Si tratta di una spettroscopia di *diffusione ottica* che fa tipicamente uso di una luce laser nel campo visibile, nel vicino infrarosso o nel vicino ultravioletto. La tecnica consiste nel far incidere sul campione la radiazione elettromagnetica monocromatica iniziale, di intensità e frequenza nota, misurando la radiazione diffusa tramite un rivelatore posto a 90° o 180° rispetto al cammino ottico lungo il campione. L'analisi dei dati raccolti consente poi di ottenere quello che viene chiamato spettro Raman [Fig.3.8]

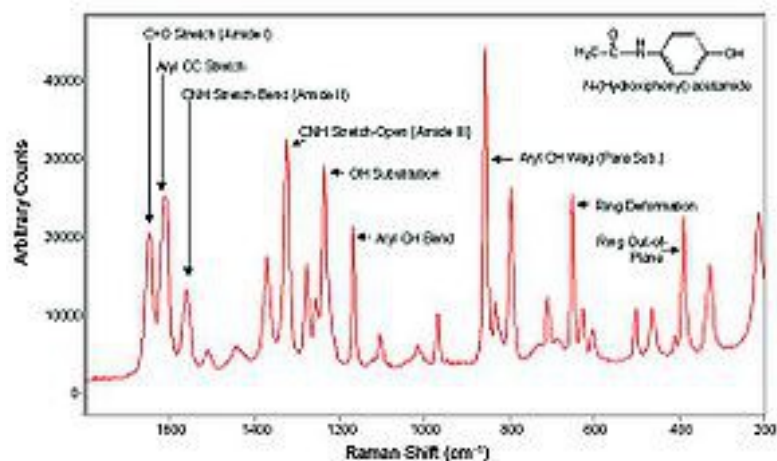


Fig.3.8 – Esempio di spettro Raman

Uno spettro Raman è in grado di fornire informazioni univoche sui legami molecolari presenti, restituendo così un'impronta digitale del campione in esame che ne permette l'identificazione e la caratterizzazione strutturale.

### 3.2.3 Microscopia a scansione elettronica o SEM (Scanning Electron Microscope)

Il microscopio a scansione elettronica permette l'osservazione di campioni con ingrandimenti e risoluzioni 1000 volte superiori a quelli della microscopia ottica ordinaria. Grazie all'uso di questo

strumento è possibile ottenere informazioni riguardo: la morfologia della superficie di un solido, la sua composizione chimico-fisica, la contaminazione superficiale e la misura dei potenziali superficiali.

Questa tecnica sfrutta la generazione di un fascio elettronico ad alta energia nel vuoto; tale fascio passa poi attraverso un sistema di lenti elettromagnetiche, contenenti un avvolgimento in ferro nel quale viene fatta passare una corrente che genera un campo elettromagnetico parallelo all'asse della lente; il campo, agendo sulla carica elettrica del fascio di elettroni, devia il suo moto e ne riduce il diametro per scandire una certa area del campione da analizzare.

L'interazione tra il fascio di elettroni ed il campione, fa sì che quest'ultimo emetta numerose particelle, tra cui elettroni secondari, dando vita a vari segnali, i quali vengono acquisiti da opportuni rilevatori, ognuno dei quali raccoglie informazioni da un tipo specifico di emissione, per poi essere elaborati fino a formare un'immagine caratterizzata da un'alta profondità di campo. Il campione deve essere un materiale conduttore, altrimenti produce delle cariche elettrostatiche che disturbano la rilevazione degli elettroni secondari.

Le particelle emesse dal campione sono:

- Elettroni secondari, la cui emissione viene sfruttata per indagini topografiche e morfologiche sulla superficie analizzata e dà luogo ad immagini con una buona profondità di campo, un'elevata risoluzione e un buon contrasto.
- Elettroni retro diffusi, che consentono di valutare la composizione del campione e le sue caratteristiche cristallografiche, fornendo però immagini dotate di una risoluzione inferiore.
- Raggi X, che permettono di risalire alla composizione chimico-fisica del materiale in esame.

### ***3.2.4 Microscopio a forza atomica o AFM (Atomic Force Microscope)***

Per eseguire un'indagine riguardante la morfologia superficiale di un film sottile, oltre alla SEM, si può ricorrere all'utilizzo di un microscopio a forza atomica, grazie al quale si ottiene un profilo tridimensionale della superficie esaminata con risoluzioni nettamente superiori [Fig.3.9].

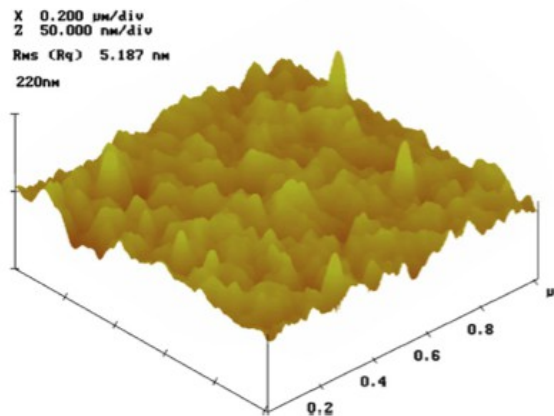


Fig. 3.9 – Scansione di una superficie in  $\text{VO}_2$  effettuata con un sistema AFM

Un ulteriore vantaggio derivante dall'uso di questo strumento è il fatto che non necessita di operare in condizioni di vuoto e ciò lo rende adatto anche per lo studio di macromolecole biologiche. Il componente principale di tale dispositivo è una microleva (detto “cantilever”) flessibile a sbalzo [Fig.3.10] alla cui estremità è montata una piccolissima punta acuminata in nitruro di silicio; questa punta presenta un raggio di curvatura dell'ordine dei nanometri e viene fatta passare sulla superficie del campione.

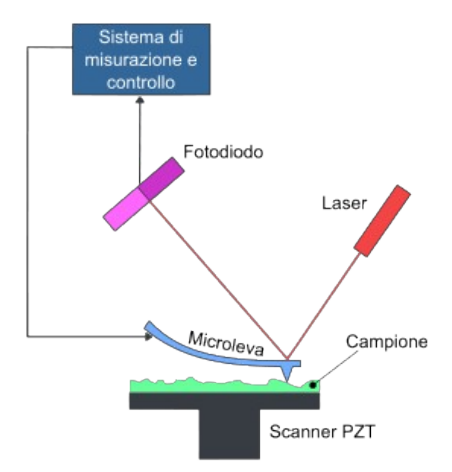


Fig. 3.10 – Schema di funzionamento di un microscopio a forza atomica

Durante il percorso della punta, la microleva si flette e i suoi movimenti vengono catturati da un sistema che sfrutta la riflessione di un punto laser dalla sommità della microleva verso una matrice di fotodiodi. Esistono metodi di rilevamento alternativi, ma si tratta di tecniche meno precise. Il campione si trova posizionato su di un tubo piezoelettrico il quale ha il compito di spostarlo per effettuare la scansione. Le modalità di funzionamento dei microscopi a forza atomica sono di due tipi:



a contatto e senza contatto (la microleva viene fatta oscillare vicino alla superficie del campione, ad una frequenza prossima a quella di risonanza).

Mentre un sistema SEM è in grado di mostrare un'area di circa  $1 \text{ mm}^2$  con una profondità di campo dell'ordine del millimetro, con un sistema AFM è possibile riprodurre solo un'area massima di circa  $100 \times 100 \text{ }\mu\text{m}$ , con una profondità dell'ordine del micrometro. Inoltre la qualità dell'immagine ricavata è strettamente legata al raggio di curvatura della sonda, la quale di conseguenza deve essere scelta con attenzione per ottenere immagini veritiere; è indispensabile poi annullare qualunque vibrazione meccanica, ma anche correnti d'aria e onde sonore, per consentire un funzionamento corretto dello strumento.

Un'altra limitazione legata a questo strumento riguarda la lentezza della scansione: i lunghi tempi richiesti sono necessari per non introdurre un rumore di fondo nella misura, ma a loro volta possono anche portare ad un'alterazione dell'immagine.

## Capitolo 4 - Fase sperimentale

La parte pratica di questa attività di tesi si è basata sulla realizzazione di film sottili di  $\text{VO}_2$  (mediante PLD) su substrati di vetro e zaffiro, e sulla loro successiva caratterizzazione dal punto di vista morfologico ed elettrico. In fase di misura è stato anche analizzato lo spessore di un campione su zaffiro e sottoposto il campione su vetro ai raggi X.

L'esperienza ha avuto luogo presso il laboratorio di film sottili del Dipartimento di Energia, ingegneria dell'Informazione e modelli Matematici (DEIM) dell'Università degli Studi di Palermo.

Si riporta di seguito la descrizione dei procedimenti adottati per la deposizione mediante la tecnica dell'ablazione laser impulsato e dell'attività di misura che ha avuto come oggetto il sistema film-substrato creato.

### 4.1 Realizzazione dei campioni

Per la realizzazione dei film sottili è stato utilizzato il sistema PLD [Fig.4.1] presente nel laboratorio di film sottili; esso consiste in una camera di deposizione, un sistema di pompaggio, uno di raffreddamento, un apparato elettronico collegato ad un computer per l'automatizzazione del processo, un blocco di alimentazione e un sistema d'interblocchi necessario per la sicurezza.

Il laser impiegato è un laser Nd:YAG. Per quanto riguarda il target, questo è stato ottenuto pressando il  $\text{VO}_2$  in polvere fino a 21 MPa; dato l'aspetto robusto e compatto che mostrava alla fine del processo, si è scelto di non sinterizzarlo.

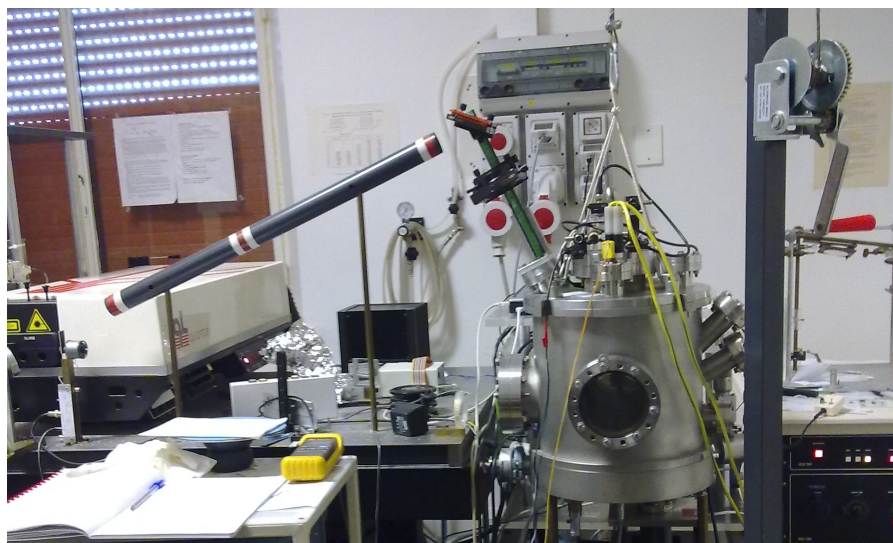


Fig. 4.1 - Il sistema PLD utilizzato

Naturalmente i film presentano una struttura cristallografica e una morfologia superficiale fortemente dipendenti dal tipo di substrato usato oltre che dai principali parametri regolanti il processo di deposizione. Agendo su tali parametri è, infatti, possibile ottenere film amorfi, policristallini o monocristallini [14], [15], [16].

A tal proposito si è scelto di realizzare i film su due substrati differenti: vetro amorfo e zaffiro con orientazione [0001].

Di seguito sono riportati i parametri di deposizione dei singoli campioni [Tab.1].

	1° campione	2° campione	3° campione
Substrato	vetro	c-zaffiro	vetro
Temperatura substrato	410 °C	600°C	25°C
Pressione ossigeno	10 <sup>-2</sup> mbar	10 <sup>-2</sup> mbar	10 <sup>-2</sup> mbar
Potenza laser	255 mW	265 mW	213 mW
Energia impulsi	64 mJ	66,25 mJ	53,25 mJ
Posizione lente	18 cm	18 cm	18 cm
Serpentina	7x7 mm	5x5 mm	6x6 mm
Sovrapposizione	80	80	100
Numero cicli	10	30	9
Numero totale d'impulsi	7552	11188	7440

Tab.1 – Dati relativi alle singole deposizioni

## 4.2 Misure effettuate

Numerose sono le pubblicazioni presenti in letteratura riguardo al sensibile mutamento delle proprietà elettriche, termiche ed ottiche che accompagnano la transizione di fase del materiale [10], [11], [12], [13], [14].

In questo lavoro di tesi si è analizzata principalmente la variazione della resistività e della trasmittanza dei campioni. Entrambe diminuiscono con l'aumentare della temperatura, in concordanza alla transizione dalla fase di semiconduttore trasparente a quella metallica e riflettente (misurabile nell'infrarosso).

### 4.2.1 Misura della resistività

La resistenza dei campioni è stata misurata attraverso un multimetro digitale a intervalli di temperatura costanti; solo il campione su vetro ha mostrato un'isteresi al variare della temperatura [Fig.4.1], al contrario, nessuna variazione è stata riscontrata nel campione su zaffiro.

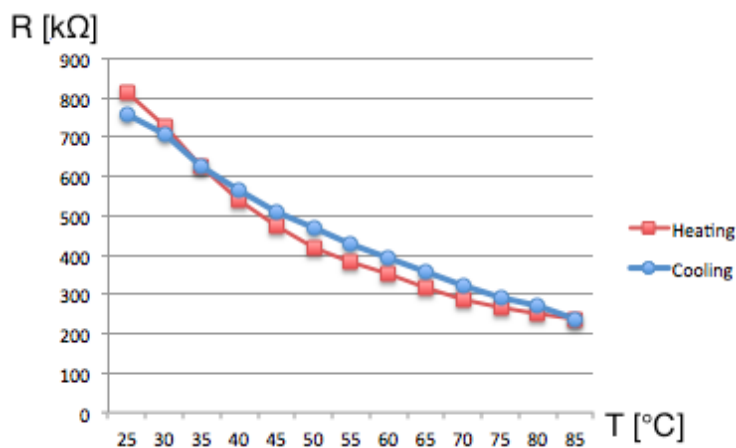


Fig.4.1 – Valori misurati sperimentalmente durante la prova effettuata sul campione di VO<sub>2</sub> su vetro.

#### 4.2.2 Misura della trasmittanza

Per verificarne l'effettiva variazione è stato messo a punto un sistema di misura [Fig.4.2] comprendente: una lampada allo xeno, utilizzata come sorgente luminosa, di potenza elettrica misurata pari a 77,8 W; un monocromatore, per selezionare la lunghezza d'onda d'interesse, qui fissata nel vicino infrarosso a 1050 nm; un trasformatore variabile direttamente connesso ad un supporto metallico, per riscaldare il campione; un fotorivelatore 818-UV della Newport connesso ad un Optical Power Meter 1815-C Newport, per la misura della potenza ottica trasmessa; una termocoppia, per il controllo della temperatura; un filtro IF700 4305-1, per eliminare le armoniche presenti nel segnale ottico in ingresso.



Fig.4.2 – Sistema di misura realizzato per rilevare variazioni nella trasmittanza del campione.

Di seguito i dati ricavati per i singoli campioni [Fig.4.3 e Fig.4.4]

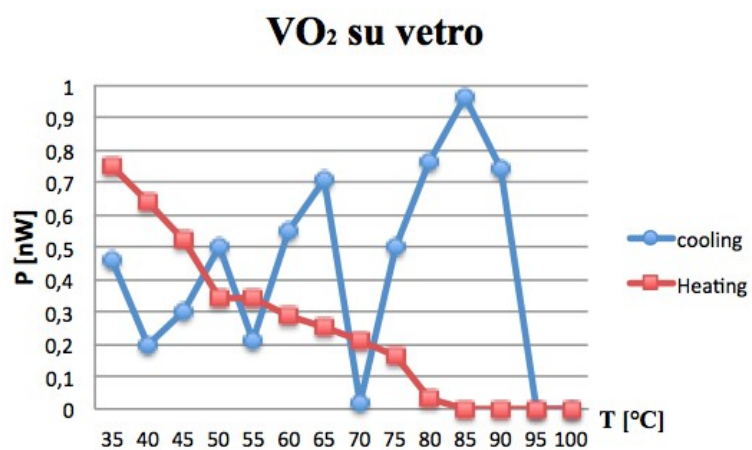


Fig.4.3 - Grafico dei valori della potenza ottica trasmessa misurati sperimentalmente, al variare della temperatura, durante la prova effettuata sul campione di VO<sub>2</sub> su vetro.

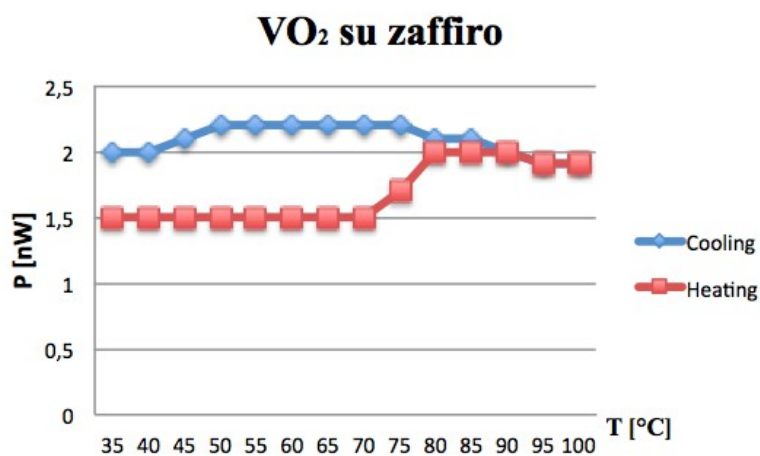


Fig.4.4 - Grafico dei valori della potenza ottica trasmessa misurati sperimentalmente, al variare della temperatura, durante la prova effettuata sul campione di VO<sub>2</sub> su zaffiro.

## **Conclusioni**

Questo lavoro di tesi può essere visto come il primo passo verso la realizzazione di commutatori ottici basati sul VO<sub>2</sub>; è stato condotto, infatti, un approfondito studio sulle proprietà e le tecniche di preparazione dei film di biossido di vanadio, a cui poi è stata associata ad una fase sperimentale contraddistinta dalla realizzazione dei campioni e dalla loro successiva caratterizzazione.

I dati ottenuti e gli esperimenti condotti hanno apportato un primo contributo alla realizzabilità di uno switch termo-ottico basato su VO<sub>2</sub>, depositato tramite pulsed laser deposition. Da questi risultati è emerso che i parametri di deposizione – quali temperatura del substrato, pressione di ossigeno, tipo di substrato – giocano sicuramente un ruolo fondamentale sulle proprietà termo-ottiche dei film di VO<sub>2</sub>. Una fase di controllo e ottimizzazione dei suddetti parametri sarà in seguito necessaria per la verifica del suddetto effetto.

## Bibliografia

- [1] C. Lamsal, N. Ravindra; Optical properties of vanadium oxides-an analysis; *J Mater Sci* (2013) 48:6314-6351.
- [2] S. Lu, L. Hou, F. Gan; structure and optical property changes of sol-gel derived VO<sub>2</sub> thin films; *Adv. Mater.* 1997, 9, No 3.
- [3] Ch. Leroux, G. Nihoul; From VO<sub>2</sub>(B) to VO<sub>2</sub>(R): Theoretical structures of VO<sub>2</sub> polymorphs and in situ electron microscopy; *Physical Review B*, Vol. 57, No 9.
- [4] Metal-to-Semiconductor Phase Transition in Vanadium-Dioxide Films.
- [5] M. Maaza, K. Bouziane, J. Maritz, D.S. McLachlan, R. Swanepool, J.M. Frigerio, M. Every; Direct production of thermochromic VO<sub>2</sub> thin film coatings by pulsed laser ablation; *Optical Materials* 15 (2000);
- [6] W. W. Li, Q. Yu, J. R. Liang, K. Jiang, Z. G. Hu; Intrinsic evolutions of optical functions, band gap, and higher-energy electronic transitions in VO<sub>2</sub> film near the metal-insulator transition region; *Appl. Phys. Lett.* 99, 241903 (2011).
- [7] Joyeeta Nag, E. Andrea Payzant, Karren L. More, Richard F. Haglund; Enhanced performance of room-temperature-grown epitaxial thin films of vanadium dioxide; *Applied Physics Letters* 98, 251916 (2011).
- [8] Jian Li, Joonghoe Dho; Anomalous optical switching and thermal hysteresis behaviors of VO<sub>2</sub> films on glass substrate *Applied physics letters* 99, 231909 (2011).
- [9] J.-C. Orlianges, J. Leroy, A. Crunteanu, R. Mayet, P. Carles; Electrical and optical properties of vanadium dioxide containing gold nanoparticles deposited by pulsed laser deposition; *Applied Physics Letters* 101, 133102 (2012).
- [10] F. Guinneton, L. Sauques, J.-C. Valmalette, F. Cros, J.-R. Gavarrri; Optimized infrared switching properties in thermochromic vanadium dioxide thin films: role of deposition process and microstructure; *Thin Solid Films* 446 (2004).



- [11] A. Cavalleri, T. Dekorsy, H. H. Chong, J. C. Kieffer, R. W. Schoenlein; Phase Transition in strongly- correlated VO<sub>2</sub>: Time- domain Assignment of Cause and Effect.
- [12] S. Fujita, A. Jovaini, S. Gaboy, A. Suzuki; On the metal-insulator transition in vanadium dioxide; Physics Letters A 376 (2012) 2808-2811.
- [13] J. Narayan, V. M. Bhosle; Phase transition and critical issues in structure-property correlations of vanadium oxide; J. Appl. Phys. 100, 103524 (2006).
- [14] T.-H. Yang, R. Aggarwal, A. Gupta, H. Zhou, R. J. Narayan; Semiconductor-metal transition characteristics of VO<sub>2</sub> thin films grown on c- and r-sapphire substrates; J. Appl. Phys. 107, 053514 (2010).
- [15] G. Rampelberg, M. Schaekers, K. Martens, Qi Xie, D. Deduytsche; Semiconductor-metal transition in thin VO<sub>2</sub> films grown by ozone based atomic layer deposition; Appl. Phys. Lett. 98, 162902 (2011).
- [16] Y. Zhao, J. H. Lee, Y. Zhu, M. Nazari, C. Chen; Structural, electrical, and terahertz transmission properties of VO<sub>2</sub> thin films grown on c-, r-, and m-plane sapphire substrates; J. Appl. Phys. 111, 053533 (2012).
- [17] G. Golan, A. Axelevitch, B. Sigalov, B. Gorenstein; Metal-insulator phase transition in vanadium oxides films; Microelectronics Journal 34 (2003) 255-258.
- [18] A. Gupta, J Narayan, T. Dutta; Near bulk semiconductor to metal transition in epitaxial VO<sub>2</sub> thin films; Appl. Phys. Lett. 97, 151912 (2010).
- [19] M. Gurvitch, S. Luryi, A. Polyakov, A. Shabalov, M. Dudley; VO<sub>2</sub> films with strong semiconductor to metal phase transition prepared by the precursor oxidation process; Journal of Applied Physics, **102**, 033504 (2007).
- [20] W.-T. Liu, J. Cao, W. Fan, Z. Hao, M. C. Martin, Y. R. Shen, J. Wu, F. Wang; Intrinsic Optical Properties of Vanadium Dioxide near the Insulator-Metal Transition; Nano Lett. 2011, 11, 466-470.

[21] S. Fujita, A. Jovaini, S. Godoy, A. Suzuki; On the metal-insulator-transition in vanadium dioxide.

[22] I. Kawada, N. Kimizuka, M. Nakahira; Crystallographic Investigations of the Phase Transition of VO<sub>2</sub>; J. Appl. Cryst. 4 (1971) 343.