

Film sottili per manipolare raggi di luce

La manipolazione dei raggi di luce avviene frequentemente facendo interagire tali raggi con la superficie di un materiale, come per un tipico specchio, o facendoli passare attraverso varie superfici costituite da strati di materiali diversi. Questi strati sono denominati film sottili in quanto il loro spessore è in genere comparabile con la lunghezza d'onda della luce. La luce può essere riflessa, trasmessa, assorbita nel modo voluto: si può eliminare la luce riflessa o rifletterla totalmente, si possono dividere o combinare raggi di luce di diverse lunghezze d'onda o con diverse direzioni e molto altro. Per ottenere il risultato desiderato bisognerà scegliere opportunamente il numero di strati e i materiali che li costituiscono. I fenomeni alla base di questa manipolazione della luce sono essenzialmente fenomeni di interferenza ed esistono specifici programmi di calcolo che consentono di progettare dispositivi ottici in grado di riflettere e trasmettere la luce in diverse zone dello spettro elettromagnetico. Le applicazioni sono molteplici sia per l'uso nella vita quotidiana sia per scopi più strettamente scientifici, come verrà descritto in questo articolo

DOI 10.12910/EAI2015-095

■ A. Piegari, A. Sytchkova

Introduzione

La tecnologia dei film sottili consente di modificare il comportamento mostrato da un materiale o da un dispositivo, a seguito dell'arrivo sulla sua superficie di un raggio di luce. In pratica si tratta di ricoprire il materiale di partenza con strati molto sottili (tipicamente con spessori minori del micron) costituiti da uno o più materiali aventi proprietà diverse. Questa tecnica trova applicazione in molti settori: meccanica, elettronica, ottica, ma le applicazioni in ottica hanno costituito il punto di partenza per lo sviluppo industriale dei film sottili e hanno determinato in gran parte il progresso tecnico nel settore.

Nel seguito ci si limiterà al campo dell'ottica, all'interno del quale ci sono comunque diverse aree di applicazione. Il fattore comune è la manipolazione della luce in-

cidente, dove il termine luce sarà esteso per comodità anche alla radiazione non visibile, in particolare ultravioletta e infrarossa.

A seconda dell'applicazione, lo spessore dei film sottili assume una diversa importanza, ma tipicamente tale spessore è un parametro fondamentale in ottica perché determina il cammino ottico dei raggi quando questi attraversano i vari strati, e influisce fortemente sul risultato finale essendo questo basato in gran parte su fenomeni di interferenza. Brevi accenni di teoria saranno riportati nel successivo paragrafo.

L'applicazione dei film sottili in ottica è nota da moltissimi anni, le trattazioni teoriche risalgono all'Ottocento e il primo riferimento a un rivestimento (*coating*) antiriflettente risale probabilmente a Fraunhofer alla fine dell'Ottocento.

La trattazione teorica si è andata perfezionando tra la fine dell'Ottocento e l'inizio del Novecento (Fresnel, Poisson, Rayleigh, Abelès ecc.) e contemporaneamente sono state fatte varie realizzazioni pratiche sviluppando tecniche di tipo fisico e chimico.

Contact person: Angela Piegari
angela.piegari@enea.it



La vera crescita a livello industriale si ebbe però negli anni Quaranta in corrispondenza della Seconda Guerra Mondiale. Infatti, in quel periodo, ci fu un grande sviluppo di strumenti ottici (binocoli, telescopi ecc.) le cui prestazioni miglioravano notevolmente con l'uso di *coatings* antiriflettenti che consentivano di aumentare la trasmissione della luce.

Le applicazioni dei film sottili per ridurre la luce riflessa furono inizialmente quelle di maggior successo, ma si cominciarono anche a produrre specchi e filtri ottici basati sugli stessi principi di funzionamento.

Dopo la Guerra, la crescita del settore continuò velocemente, sia sviluppando nuovi *coatings* ottici sia ottimizzando le tecniche di fabbricazione e, in breve, una gran parte dei componenti ottici fu dotata di un *coating* a film sottile per migliorarne le caratteristiche di interazione con la luce, non solo nello spettro visibile ma anche nell'infrarosso.

Questo sviluppo fu trainato da alcuni settori applicativi quali la spettroscopia, l'astronomia, i laser e si rese necessario produrre specchi, ottiche polarizzanti, filtri passabanda, che furono realizzati mediante *coatings* multistrato sia metallici sia dielettrici.

Alcuni esempi in campi di applicazione molto diversi saranno descritti nel paragrafo "Alcune applicazioni", e le tecniche di deposizione di tipo fisico in uso saranno descritte nel paragrafo "Tecniche di fabbricazione". Alle applicazioni iniziali se ne sono aggiunte molte altre nel tempo e i nuovi sviluppi riguardano sia i materiali sia la struttura dei rivestimenti a film sottile, come sarà illustrato nel paragrafo "Nuovi materiali e recenti sviluppi".

Suggerimenti di letture per ulteriori approfondimenti sono riportati nella bibliografia [1-5].

Brevi nozioni teoriche

La manipolazione della luce viene in genere ottenuta facendo passare la radiazione attraverso una serie di superfici ottiche, in modo che sia riflessa, trasmessa, assorbita, fino a ottenere il risultato voluto, alle lunghezze d'onda di interesse. La quantità di luce trasmessa o riflessa dipende dalle proprietà ottiche dei materiali e per modificarla si possono cambiare le proprietà delle superfici suddette applicando dei *coatings* ottici a film sottile.

I materiali in uso sono tipicamente dielettrici, metallici o semiconduttori, dove questi ultimi vengono assimilati ai dielettrici per quanto riguarda il comportamento nell'ottica dei film sottili. I materiali dielettrici trasmettono la luce con poche perdite e il comportamento dei *coatings* dielettrici si basa essenzialmente su fenomeni di interferenza. I metalli riflettono la maggior parte della luce che arriva su di essi e, se il film metallico è molto sottile, una parte della luce lo attraversa ma viene fortemente attenuata. In qualche caso i film metallici possono trasmettere la luce in modo significativo a una particolare lunghezza d'onda e vengono usati nei rivestimenti interferenziali, come sarà mostrato in un esempio nel paragrafo "Alcune applicazioni".

I materiali a film sottile sono caratterizzati dall'indice di rifrazione n e dal coefficiente di estinzione k , che formano l'indice di rifrazione complesso ($n-ik$). Il coefficiente di estinzione è molto piccolo nei dielettrici mentre assume un valore significativo nei metalli e ad esso è legato il coefficiente di assorbimento $\alpha = 4\pi k/\lambda$, dove λ è la lunghezza d'onda.

Un altro parametro importante è lo spessore ottico, dato dal prodotto dell'indice di rifrazione n moltiplicato per lo spessore geometrico del film d . Infatti i fenomeni di interferenza che si ottengono quando il valore del prodotto nd è comparabile con la lunghezza d'onda della luce incidente λ , sono regolati dai cammini ottici dei raggi che vengono riflessi e trasmessi a ogni interfaccia. In Figura 1 sono rappresentate due interfacce parallele che corrispondono alle due superfici di un film sottile, con le riflessioni multiple dei raggi.

L'interferenza sarà di tipo costruttivo o distruttivo a seconda dell'ampiezza e della fase di questi raggi. Il risultato viene calcolato

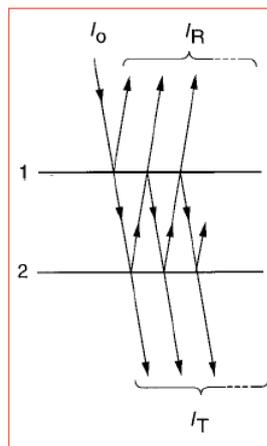


FIGURA 1 Raggi riflessi e trasmessi da un *coating* a film sottile sul quale arriva un raggio con intensità I_0 , la luce riflessa e trasmessa avrà rispettivamente intensità I_R e I_T

via computer utilizzando appositi software, la teoria si basa sulle equazioni di Maxwell e nel caso dell'interazione della luce con una struttura a film sottili ci sono dei metodi di calcolo appositi, che sono utilizzati da tali software.

I campi elettrici e magnetici sono calcolati attraverso una matrice di trasferimento caratteristica del *coating* a film sottili in esame, e alla fine si ottengono i valori di trasmissione e riflessione in funzione della lunghezza d'onda.

Il calcolo consente di ottenere tali valori anche in funzione dell'angolo di incidenza o dello spessore degli strati ed è inoltre possibile studiare l'effetto di variazioni dell'indice di rifrazione di uno o di vari strati sulla risposta spettrale del *coating* ottico.

Nel caso di particolari strutture non complesse, si possono usare semplici formule per prevedere il comportamento del *coating*.

Un esempio tipico è uno strato antiriflettente che, quando viene depositato su un materiale massivo (substrato) con indice di rifrazione n_s , ne annulla la riflessione alla lunghezza d'onda λ se il suo indice di rifrazione è $n_{film} = \sqrt{n_s}$ e il suo spessore ottico $n_{film}d = \lambda/4$ (che si indica come *spessore quarter-wave*). Infatti nel caso di un film con spessore *quarter-wave*, la formula che dà il valore della riflessione R a quella lunghezza d'onda è:

$$R = \left(\frac{1 - n_{film}^2/n_s}{1 + n_{film}^2/n_s} \right)^2 \quad (1)$$

dove l'indice di rifrazione dell'aria viene considerato uguale a 1.

Se invece si deposita un film che è *quarter-wave* a una certa lunghezza d'onda λ e ha indice di rifrazione più alto di quello del substrato, ad esempio $n_{film} = 2,5$ (e assorbimento nullo), su un vetro con $n_s = 1,5$, si avrà un valore di riflessione alto $R = 38\%$ a quella lunghezza d'onda di riferimento, che è il massimo ottenibile con tale film. Alle altre lunghezze d'onda si avrà una riflessione con un andamento oscillante tra un minimo e un massimo. Il minimo sarà uguale alla riflessione del substrato $R_s = [(1 - n_s)/(1 + n_s)]^2$ e ciò avviene alla lunghezza d'onda in cui lo spessore ottico del film è $n_{film}d = \lambda/2$ (*spessore half-wave*). Se invece si vuole uno specchio, è sufficiente depositare uno strato metallico che, se non è così sottile da lasciar passare la luce, si comporterà come un materiale massivo e la riflessione sarà:

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

dove $n - ik$ è l'indice di rifrazione complesso del metallo. In tal caso la riflessione non sarà determinata dall'interferenza ma dalle proprietà del materiale. Il coefficiente di estinzione nei metalli è in genere alto e ha un ruolo determinante.

Sono comunque pochi i casi in cui si possono ottenere prestazioni utili con un singolo strato e inoltre lo spessore degli strati non è sempre *quarter-wave* o *half-wave*, che sono le situazioni più semplici. Come si vede dalla formula (1), per ottenere un antiriflettente con un solo strato bisognerebbe avere un materiale con indice di rifrazione pari alla radice quadrata dell'indice del substrato, ma in natura è difficile trovarlo. Sono quindi necessari due strati per avere un antiriflettente a una singola lunghezza d'onda o più di due, se si vuole che funzioni su una larga banda, come ad esempio in tutto lo spettro visibile. Se si vuole realizzare uno specchio non metallico ma costituito da materiali dielettrici, sono tipicamente necessari oltre venti strati e le lunghezze d'onda a cui riflette sono limitate. In generale per ottenere le prestazioni volute, ad esempio per filtrare la luce a diverse lunghezze d'onda, si utilizzano vari strati, anche più di cento se necessario, di materiali diversi benché per motivi correlati alla fabbricazione si cerchi sempre di ridurre al minimo il numero di strati e di usare soltanto due o tre materiali, alternando film a indice di rifrazione alto e film a indice basso.

La luce che non viene riflessa, viene trasmessa se non c'è assorbimento. In generale la somma della luce riflessa R , trasmessa T , assorbita A e diffusa S è uguale all'unità:

$$R + T + A + S = 1 \quad (3)$$

Spesso la luce assorbita o diffusa viene considerata una perdita e, in alcuni casi, può portare anche al deterioramento del componente ottico, quindi si cerca di minimizzare queste quantità.

Il progetto di un *coating* ottico che in funzione della lunghezza d'onda abbia diversi comportamenti, ad esempio rifletta la radiazione ad alcune lunghezze d'onda e la trasmetta ad altre, si fa tipicamente via computer an-

che se l'esperienza è di grande aiuto per trovare la soluzione migliore. La soluzione non è in genere unica, ma ci sono varie strutture a film sottile che possono dare un risultato soddisfacente utilizzando diversi materiali e un diverso numero di strati. La scelta dipende anche da fattori che riguardano la realizzazione successiva del componente ottico e il suo utilizzo.

Ad esempio in alcuni casi i materiali metallici non sono adatti, sia per il loro assorbimento sia per la scarsa resistenza a specifiche condizioni d'uso.

La prima fase per la realizzazione di un *coating* ottico è quella del progetto a seguito di dettagliate richieste, poi segue la fabbricazione e infine i test di funzionamento. Le tre fasi sono comunque correlate in quanto in tal modo si può effettuare più correttamente la scelta dei materiali da utilizzare, in base alle loro proprietà reali che spesso dipendono dalla tecnica di fabbricazione (deposizione) e risultano diverse da quelle disponibili in letteratura.

Alcune applicazioni

Le applicazioni dei film sottili per manipolare la luce sono molte ed esempi del loro uso si trovano sia nella vita quotidiana sia in settori più tecnici, benché la distinzione non sia netta. Esempi del primo tipo sono gli occhiali antiriflettenti, le vetrate per edilizia, i filtri per l'illuminazione, gli schermi dei cellulari, i dispositivi anticontraffazione ecc. Nel secondo caso, tra i tanti esempi possibili, verranno descritte tre applicazioni che sono state studiate nei laboratori del Centro Ricerche ENEA Casaccia e che al momento della realizzazione non erano disponibili commercialmente.

Sorgenti laser

Come già accennato, lo sviluppo delle sorgenti laser ha dato un grande impulso alla realizzazione di ottiche a film sottile soprattutto per quanto riguarda gli specchi della cavità laser. Inizialmente questi specchi erano di tipo metallico per avere una elevata riflessione, nei laser però l'elevata riflessione è necessaria in genere a una sola lunghezza d'onda, e gli specchi dielettrici sono preferibili perché hanno minori perdite. In effetti nei laser di elevata potenza la luce assorbita dallo specchio può causare la sua di-

struzione. Gli specchi per laser sono comunque commercialmente disponibili anche con soglie di danneggiamento elevate, e tipicamente hanno un valore di riflessione uniforme sulla loro superficie.

Lo sviluppo effettuato nei laboratori della Casaccia negli scorsi anni ha riguardato particolari *coatings* ottici da usare come specchi di uscita di risonatori laser instabili, con lo scopo di migliorare la qualità del fascio di uscita. Questi specchi devono avere una riflessione non uniforme sulla loro superficie raggiungendo un valore massimo al centro che diminuisce gradualmente verso il bordo, con una simmetria circolare.

Per ottenere questo risultato il *coating* è formato da vari strati alternati di due materiali con spessore *quarter-wave* alla lunghezza d'onda del laser, tranne lo strato centrale che ha uno spessore non uniforme lungo il raggio dello specchio, come mostrato in Figura 2a. La variazione radiale di tale spessore viene calcolata in modo da ottenere una variazione radiale della riflessione che deve seguire un'equazione predefinita (gaussiana o altre).

L'effetto visivo di tale variazione, con simmetria circolare, si può notare nella parte centrale delle fotografie di due specchi a riflessione variabile, riportate in Figura 2b e 2c.

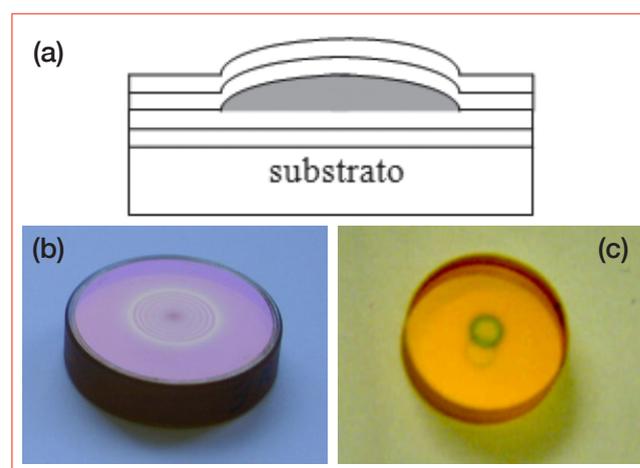


FIGURA 2 a) Sezione di un *coating* su un substrato di quarzo, con strati alternati di due materiali e con lo strato centrale radialmente variabile; b) e c) fotografie di due specchi supergaussiani per laser

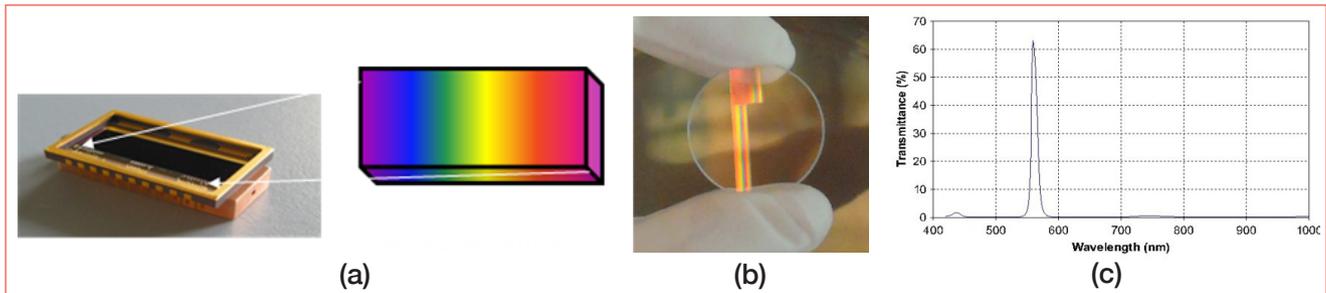


FIGURA 3 a) disegno di un filtro variabile accoppiato a un rivelatore CCD; b) fotografia di un filtro linearmente variabile realizzato in laboratorio; c) curva spettrale di un filtro di trasmissione a banda stretta corrispondente a una singola posizione sulla superficie del filtro variabile

Questi specchi sono stati realizzati mediante sputtering a radiofrequenza, una tecnica descritta nel seguito, usando apposite maschere introdotte nella camera da vuoto per ottenere lo strato con spessore variabile. Gli specchi sono stati fabbricati per varie lunghezze d'onda dall'ultravioletto all'infrarosso, corrispondenti a diverse sorgenti laser (XeCl, Nd:YAG, CO₂), con dimensioni del raggio da qualche millimetro ad alcuni centimetri, e utilizzando materiali diversi per ciascuna applicazione.

La misura delle prestazioni degli specchi è stata fatta utilizzando un fascio laser focalizzato (alla lunghezza d'onda di interesse) e muovendo il campione lungo il suo raggio per ottenere una misura radiale di riflessione. Inoltre è stata misurata la soglia di danneggiamento laser ed è stata anche analizzata la distribuzione radiale della fase.

Strumenti per lo spazio

L'applicazione dei rivestimenti a film sottili per le ottiche che si trovano all'interno di strumentazione per lo spazio, oltre alle prestazioni ottiche deve prevedere l'uso di questi componenti in particolari condizioni ambientali. Infatti nello spazio bisogna tener conto di escursioni termiche notevoli e dell'irraggiamento di protoni, elettroni, neutroni, oltre all'effetto della radiazione solare.

Una caratteristica comune a tutte le missioni spaziali è la riduzione del peso e delle dimensioni degli strumenti. Il tipo di *coating* qui descritto è stato sviluppato per uno strumento miniaturizzato da usare per le osservazioni della Terra dallo Spazio e in particolare

per la spettrometria d'immagine. A tale scopo è stato realizzato un filtro ottico di piccole dimensioni che, combinato con un rivelatore CCD (Figura 3a), potesse consentire la fabbricazione di un particolare sensore ottico da utilizzare come elemento principale di uno spettrometro. In tal modo si possono evitare le ottiche tradizionali (prismi, reticoli ecc.) e parti in movimento, e quindi ridurre peso e dimensioni dello strumento. Anche in questo caso, il *coating* ha caratteristiche variabili sulla superficie, in particolare si tratta di un filtro in trasmissione a banda stretta, il cui picco di trasmissione si sposta in modo lineare a diverse lunghezze d'onda, lungo una direzione sulla superficie del filtro stesso (nella direzione perpendicolare il filtro è uniforme).

Questa variazione appare visivamente come mostrato nel disegno di Figura 3a e nella fotografia di un filtro reale in Figura 3b. Nel grafico di Figura 3c è riportata la curva di trasmissione di un filtro metallo-dielettrico a 21 strati, con il picco di trasmissione centrato a una lunghezza d'onda specifica (560 nm). La lunghezza d'onda di picco viene fatta variare linearmente lungo la superficie del filtro stesso, nell'intervallo 440-950 nm, mediante la variazione dello spessore del *coating*. I materiali utilizzati sono ossido di silicio, ossido di tantalio e argento, e si è sfruttato un fenomeno detto di trasmissione indotta, in base al quale si riesce ad ottenere una elevata trasmissione dello strato metallico a una lunghezza d'onda definita, mediante un *matching* ottico opportuno del suo indice di rifrazione con il mezzo circostante.

Per la fabbricazione di questi componenti è stata usa-

ta la tecnica dello sputtering a radiofrequenza e, per ottenere la variazione spaziale dello spessore degli strati, è stato inserito all'interno della camera da vuoto un sistema di maschere mobili. Questa operazione risulta piuttosto complessa tenendo conto che i filtri hanno una dimensione di pochi millimetri nella direzione della variazione. Di solito i film sottili per ottica devono avere uno spessore uniforme su tutta la loro dimensione e gli impianti di produzione sono ottimizzati a questo scopo. Per applicazioni spaziali sono stati realizzati anche filtri ottici il cui problema principale era proprio ottenere una elevata uniformità su larghe superfici, ma non verranno descritti qui.

Per le applicazioni dedicate allo spazio sono stati eseguiti test a temperature criogeniche e con irraggiamento di particelle per osservare eventuali deterioramenti nelle loro prestazioni, e si è notato che alcune variazioni delle caratteristiche spettrali possono avvenire nell'ultravioletto a seconda dei materiali usati.

Opere d'arte

Un settore di largo interesse è quello dei beni culturali, anche in questo caso la tecnologia dei film sottili è utile per alcune applicazioni che riguardano la luce. L'esempio di seguito riportato ha come scopo sia la protezione sia la fruizione delle opere d'arte. È noto che le opere d'arte, in particolare i dipinti, possono subire deterioramenti dovuti all'illuminazione sia naturale sia artificiale. Lo scolorimento e l'ingiallimento

della carta esposta alla luce del sole sono facilmente osservabili. Lo scopo del *coating* da depositare sui vetri di protezione anti-vandalismo, posti davanti ai dipinti, è quello di eliminare dalla luce che illumina il quadro tutte le lunghezze d'onda non utili per la visione, cioè tutte quelle minori di 410 nm e maggiori di 680 nm.

Il taglio della radiazione ultravioletta viene spesso ottenuto mediante un foglio di plastica inserito tra due vetri, ma in questo modo si taglia soltanto la radiazione con lunghezza d'onda al di sotto di 380 nm e non si riduce la radiazione infrarossa.

La caratteristica addizionale del *coating* qui descritto è quella di ridurre le riflessioni della luce dovute al vetro che disturbano l'osservazione, soprattutto quando i colori del dipinto sono scuri. La funzione antiriflettente nello spettro visibile è anche utilizzata per gli occhiali o le vetrine ma con caratteristiche diverse. Nel caso delle opere d'arte bisogna combinare nello stesso *coating* varie funzioni: taglio di ultravioletto e infrarosso, antiriflettente nel visibile e non alterazione dei colori ad angoli di osservazione obliqui. È noto infatti che i *coatings* interferenziali cambiano la loro risposta in funzione dell'angolo di incidenza perché cambiano i cammini ottici dei raggi che attraversano i vari strati.

Esistono sul mercato *coating* dielettrici che tagliano ultravioletto e infrarosso e sono antiriflettenti nel visibile, ma sono dedicati ad altre applicazioni e cambia-

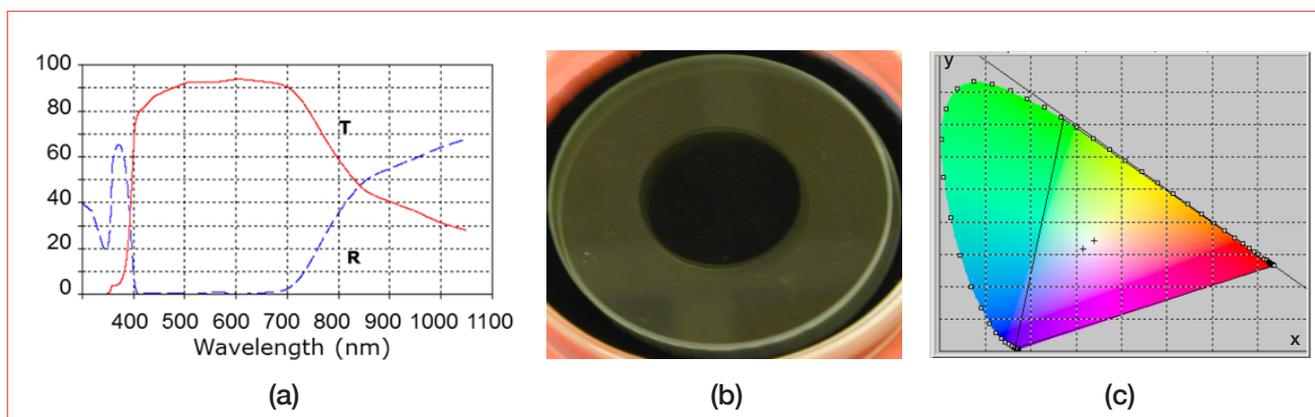


FIGURA 4 Riflessione R e trasmissione T spettrale del *coating* a otto strati; b) fotografia di un *coating* antiriflettente su vetro (area circolare centrale); c) diagramma CIExyz dove le crocette indicano le coordinate tricromatiche in riflessione e trasmissione a 35 gradi

no notevolmente colore con l'angolo di osservazione. Inoltre contengono più di cinquanta strati e quindi la realizzazione su larghe superfici risulta complessa. Lo scopo del *coating* proposto era quindi quello di ottenere tutte le funzioni richieste simultaneamente, con pochi strati.

La soluzione trovata comprende soltanto otto strati, e utilizza come materiali ossido di titanio, ossido di silicio e ossido di indio e stagno (ITO) che fa parte di una classe di materiali conduttori e trasparenti (TCO) e contribuisce a bloccare la radiazione infrarossa. Questo *coating* (brevetto ENEA) ha le caratteristiche spettrali riportate in Figura 4a con un taglio dell'ultravioletto e una riduzione dell'infrarosso e inoltre una funzione di antiriflettente nel visibile (Figura 4b) in grado di preservare la resa cromatica a un'osservazione obliqua, come si vede dal diagramma CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) riportato in Figura 4c.

Il prototipo è stato realizzato mediante evaporazione con fascio elettronico, una tecnica che si presta a fabbricazioni su grandi superfici. Il numero di strati ridotto rende questo *coating* di facile realizzazione a livello commerciale e utile per la protezione e la fruizione delle opere d'arte in musei, gallerie, esposizioni.

Tecniche di fabbricazione

Ci sono molti processi per la fabbricazione dei film sottili ma non tutti consentono un controllo dello spessore con l'accuratezza richiesta per le applicazioni ottiche. Per queste ultime si utilizzano in genere processi in vuoto, fisici o chimici, dove i film si formano da un materiale che condensa dalla fase vapore. I processi in vuoto comprendono la deposizione fisica da fase vapore (PVD) e la deposizione chimica da fase vapore (CVD). La differenza principale sta nel materiale di partenza e nel modo in cui viene creato il vapore. Nelle tecniche PVD il materiale che si vuole depositare è un solido (target), come ad esempio un ossido in polvere, sintetizzato o in granuli, che viene poi depositato sul substrato con diversi metodi. Nelle tecniche CVD si adoperano gas precursori e una reazione chimica avviene nella camera di deposizione prima che il materiale si condensi sul substrato.

Le tecniche PVD più consolidate e ampiamente usate sono lo sputtering e l'evaporazione termica. I *coatings* ottici nei laboratori della Casaccia sono prodotti con queste due tecniche; nelle Figure 5 e 6 sono mostrate le fotografie di un impianto di sputtering a radiofrequenza e di un impianto di evaporazione mediante fascio elettronico, con lo schema di funzionamento.

Lo sputtering è un processo energetico in cui il vapore viene prodotto mediante un "bombardamento" del materiale di partenza (target) con gli ioni accelerati di un gas con alto peso atomico, come ad esempio l'argon, che collidono con il target ed estraggono molecole in fase vapore.

L'eccitazione del gas di lavoro si ottiene mediante diversi tipi di sorgenti elettromagnetiche, come la generazione di un campo in continua (DC) o a radiofrequenza (RF) con il target operante come uno degli elettrodi, oppure tramite l'impiego di sorgenti particolari di ioni che vengono inviati direttamente verso il target (ion-beam sputtering). In alcuni casi si utilizza una seconda sorgente di ioni per bombardare il film durante la sua crescita (dual ion-beam sputtering), effettuando la cosiddetta assistenza ionica con lo scopo di migliorare le proprietà del film. Questo processo è in uso presso i laboratori della Casaccia assieme allo sputtering a radiofrequenza.

L'evaporazione è un processo diverso in cui le polveri del materiale di partenza vengono fatte evaporare mediante riscaldamento termico del materiale desiderato, posizionato in un crogiolo, oppure concentrando un fascio elettronico, generato da un cannone elettronico, sul materiale nel crogiolo.

Nel primo caso si parla di evaporazione termica, mentre il secondo tipo è noto come evaporazione a fascio di elettroni. Nei laboratori della Casaccia sono disponibili entrambi i sistemi. Il materiale evaporato può subire una parziale dissociazione e il film può risultare carente di qualche componente.

In questi casi si usa aggiungere un altro gas nella camera da vuoto e si parla di processi reattivi. Ciò è tipico per migliorare ad esempio la stechiometria dei film di ossidi, compensando in tal modo la mancanza di ossigeno. Inoltre in alcuni casi si usa il bombardamento ionico del film durante la crescita, per aumentare la densità del materiale del film che potrebbe presentare dei vuoti nella sua struttura.

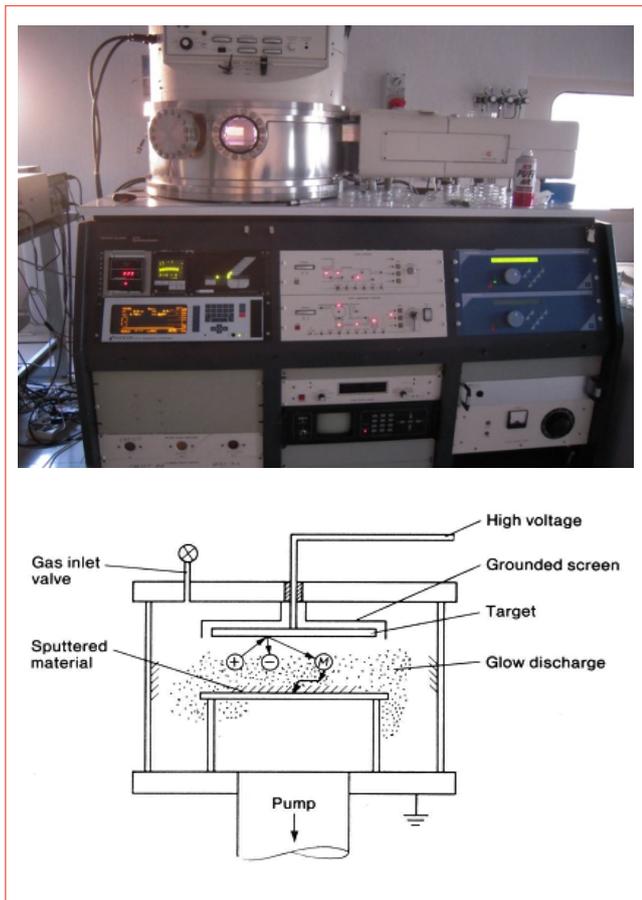


FIGURA 5 Impianto di sputtering a radio frequenza presso i laboratori del Centro Ricerche ENEA Casaccia e schema di funzionamento

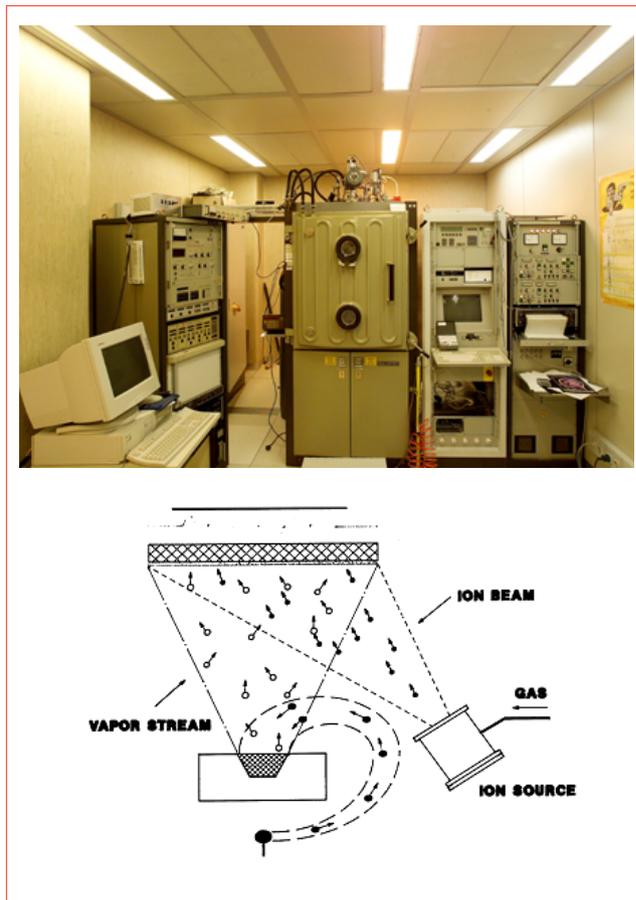


FIGURA 6 Impianto di evaporazione a fascio elettronico con assistenza ionica presso i laboratori della Casaccia e schema di funzionamento

Ogni tecnica di deposizione ha le proprie caratteristiche che possono costituire vantaggi o svantaggi a seconda dell'applicazione. Ad esempio, la velocità di deposizione relativamente alta, tipica dei processi di evaporazione, è una caratteristica positiva quando si tratta di un *coating* con alto numero di strati di spessori di centinaia di nanometri, come per le applicazioni nel visibile o infrarosso. In tal caso può essere tollerata una probabile imprecisione di qualche nanometro nello spessore degli strati, dovuta a un minore controllo del processo proprio a seguito della sua alta velocità. Se invece bisogna produrre un dispositivo con strati

aventi spessore di qualche nanometro, come per le applicazioni nell'estremo ultravioletto, la scelta del processo di produzione sarà prevalentemente orientata verso lo sputtering. Tanti altri parametri influiscono sul processo di deposizione e quindi sulle caratteristiche finali dei singoli film e dei *coatings* risultanti. Nei laboratori della Casaccia tutti gli impianti di deposizione sono stati modificati adattandoli al tipo di dispositivo oggetto di studio e nella maggior parte di essi è stato inserito un controllo online delle caratteristiche ottiche del *coating* durante il processo di fabbricazione.

Nuovi materiali e recenti sviluppi

Come si può immaginare, più è ampia la gamma di possibili scelte dei materiali per i *coatings* ottici, più flessibile è il design, e maggiori proprietà di interesse si potranno ottenere dal *coating* stesso. Si può guadagnare sia in termini della risposta ottica sia in termini della combinazione delle proprietà ottiche con quelle morfologiche, elettriche, tribologiche e così via.

I materiali tradizionalmente utilizzati per i rivestimenti ottici sono quelli naturali inorganici e cioè gli ossidi dei metalli e semiconduttori, i nitruri, alcuni fluoruri, i metalli. Le loro specifiche costanti ottiche (costante dielettrica e conducibilità elettrica) sono parametri regolabili con la variazione delle condizioni di deposizione. Così l'opportuna aggiunta di alcuni gas nella camera da vuoto durante la deposizione o un trattamento post-deposizione può cambiare notevolmente le proprietà del film. Ad esempio un modo per mantenere lo stato di ossidazione di un ossido al valore desiderato consiste, come già detto, nel regolare la quantità di ossigeno nella camera da vuoto durante il processo di deposizione. Un altro esempio è il controllo di vacanze d'ossigeno negli ossidi conduttori trasparenti (TCO): l'aggiunta di una piccola percentuale d'idrogeno induce in un film di AZO ($ZnO:Al_2O_3$) una migliore mobilità e concentrazione delle cariche libere rendendolo quindi un TCO di migliore qualità. L'*annealing* dei TCO in condizioni appropriate può migliorare ulteriormente le loro prestazioni, grazie al cambiamento della morfologia del film e/o dello stato di ossidazione.

Il *tuning* del processo è quindi uno dei sistemi per potenziare la scelta possibile dei materiali per i film sottili dedicati ad applicazioni ottiche. La misura in cui è possibile indurre una variazione delle costanti ottiche dei materiali e delle loro proprietà meccaniche non può comunque superare il livello di qualche per cento, se si agisce solo sui parametri di deposizione e con un trattamento post-deposizione. La continua ricerca di perfezionamento delle prestazioni dei dispositivi ottici spinge i ricercatori a individuare modi per superare le limitazioni intrinseche dei *coating* tradizionali, non solo attraverso processi di deposizione sempre più controllabili e precisi, ma anche cercando di ampliare la scelta dei materiali che compongono il *coating* multistrato.

Un esempio tipico è il recente sviluppo nel campo dei rivestimenti anti-riflesso che è stato spinto dall'esigenza di realizzare un trattamento su materiali organici come le lenti polimeriche e quindi flessibili, con una buona adesione e con la funzione di antiriflesso per raggi provenienti da tante direzioni contemporaneamente. La soluzione proposta è stata quella di combinare il fenomeno dell'interferenza con la morfologia dello strato polimerico. Quest'ultimo, sottoposto al trattamento *etching* con il plasma, cambia e la sua superficie diventa molto rugosa con proprietà ottiche simili alla struttura dell'occhio della mosca come mostrato in Figura 7.

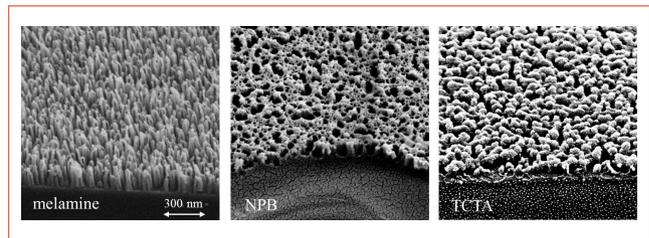


FIGURA 7 Immagini SEM di alcuni materiali polimerici trattati con il plasma
Fonte: Ulrike Schulz, "Hybrid Organic-inorganic Coatings for Optical Applications", *Optical Interference Coatings, OSA Technical Digest -online- 2013*

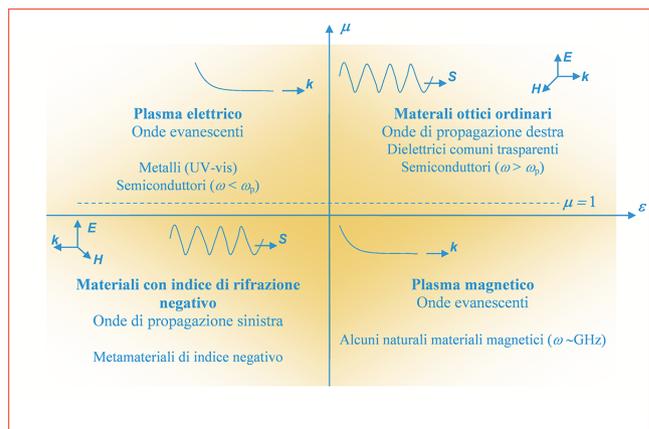


FIGURA 8 Classificazione dei materiali in base alle loro proprietà dielettriche e magnetiche. La linea tratteggiata corrisponde a materiali non magnetici $\mu=1$ (S è il vettore di Poynting)

L'inserimento degli strati polimerici nei *coatings* può renderli più flessibili meccanicamente e quindi ridurre la possibilità di distacco del rivestimento dal substrato. Questo è particolarmente vero per i *coatings* spessi, come ad esempio per le applicazioni nell'infrarosso.

Un metodo innovativo per ottenere valori delle funzioni ottiche inesistenti in natura è creare materiali particolari che abbiano una risposta effettiva alla luce come un insieme di "atomi" artificiali. Sfruttando il fenomeno di

risonanza plasmonica o del campo vicino in generale, è possibile ottenere un indice di rifrazione effettivo negativo, in natura inesistente (i cosiddetti metamateriali), per una limitata zona dello spettro (Figura 8). Tale argomento è troppo complesso per essere trattato in questo breve articolo, ma un'accurata bibliografia si può trovare in uno specifico capitolo del libro [3]. ●

Angela Piegari, Anna Sytchkova
ENEA, Dipartimento Tecnologie Energetiche,
Laboratorio ingegneria processi e sistemi per l'energia

abstract

Thin films for the manipulation of light

The manipulation of light is typically accomplished by a series of optical surfaces on which the incident beam is reflected, or through which the beam is transmitted.

Thin film coatings help to modify the behavior of such surfaces for obtaining the desired result: antireflection coatings to reduce reflection losses, high-reflectance mirrors, filters to divide or combine beams of different wavelengths, and many other types. The amount of light that is transmitted or reflected depends on the optical parameters of the materials and on interference phenomena in thin-film structures.

Dedicated software is available to design the proper coating for each requirement. There are several applications of optical thin films, many of them are useful in the everyday life, many others are dedicated to scientific purposes, as will be described in this paper.

bibliografia

- [1] J. A. Dobrowolski, (1994), Optical properties of films and filters, in M. Bass (Ed.), *Handbook of Optics (2nd ed.)*, McGraw-Hill, New York
- [2] H. A. Macleod, (2001), *Thin Film Optical Filters (3rd ed.)*, Institute of Physics Publishing, Bristol, Philadelphia
- [3] A. Piegari, F. Flory (2013) *Optical thin films and coatings*, Elsevier, Cambridge
- [4] H. K. Pulker, (1999), *Coatings on Glass (2nd ed.)*, Elsevier, Amsterdam
- [5] F. Flory (1995), *Thin Films for Optical Systems*, Marcel Dekker, New York