

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

FACOLTÀ DI SCIENZE MM.FF.NN.

Corso di Laurea Triennale in Scienza dei Materiali

TESI DI LAUREA

**PREPARAZIONE DI CAMPIONI
DI Nb₃Sn CON STRUTTURA A15
TRAMITE DIFFUSIONE TERMICA DA
FASE LIQUIDA**

Relatore: Prof. V. Palmieri

Correlatore: Dott. S. M. Deambrosis

Candidato: Marco Pasetto

N° matr.: 448214/MT

Anno Accademico 2004/05

Indice

INTRODUZIONE	iii
CAPITOLO 1	1
Materiali superconduttori	1
1.1 Cenni teorici sulla superconduzione	1
1.1.1 Scoperta della superconduttività	1
1.1.2 Temperatura critica ΔT_C	2
1.1.3 Proprietà magnetiche	2
1.1.4 Superconduttività in r.f.	5
1.2 Applicazioni in r.f.	7
1.2.1 Cavità risonanti	7
1.2.2 Proprietà richieste nella cavità risonanti	8
1.3 Superconduttori con struttura A15	8
1.3.1 Struttura dei materiali A15	8
1.3.2 Superconduttività nei materiali A15	9
1.3.3 Superconduttori di interesse scientifico	10
CAPITOLO 2	13
Nb₃Sn e metodi di preparazione	13
2.1 Proprietà del Nb ₃ Sn	13
2.2 Metodi di preparazione di conduttori in Nb ₃ Sn	14
2.2.1 Bronze Process	14
2.2.2 Chemical vapor deposition (CVD)	15
2.2.3 PVD (Electron Beam Deposition)	15
2.2.4 Diffusione termica da fase vapore	16
2.3 Diffusione termica da fase liquida	17
CAPITOLO 3	19
Fase Sperimentale	19
3.1 Apparato sperimentale utilizzato	19
3.1.1 Il sistema da vuoto	19
3.1.2 Il portacampioni	21
3.1.3 Regolazione e misurazione della temperatura	22
3.2 Preparazione dei campioni	24
3.2.1 Preparazione dei substrati	24
3.2.2 Procedura di preparazione	25
3.2.3 Metodo "1 step" con annealing in presenza di vapori di Sn	26
3.2.4 Metodo "2 step" con annealing in assenza di vapori di Sn	26
3.3 Caratterizzazione dei campioni	27

3.3.1	Micrografia al SEM	27
3.3.2	Preparazione campioni per SEM	27
3.3.3	Determinazione delle proprietà superconduttive	29
3.3.4	Determinazione della struttura cristallina: XRD	29
CAPITOLO 4		31
Risultati ottenuti		31
4.1	Campioni prodotti	31
4.1.1	Metodo “1 step”	31
4.1.2	Metodo “2 step”	32
4.2	Misure	32
4.2.1	Misura dello spessore	32
4.2.2	Misura T_C e ΔT_C	33
4.2.3	Struttura cristallina	35
APPENDICE		37
Conclusioni		39
Bibliografia		41
Ringraziamenti		43

INTRODUZIONE

Una delle più importanti applicazioni dei materiali superconduttivi è la realizzazione di cavità acceleratrici per i moderni acceleratori di particelle per la ricerca elementare. Finora l'impiego del niobio massiccio ha regnato incontrastato in questo campo della tecnologia: la fortuna dell'approccio tecnologico basato sul niobio non sta tanto nelle sue buone proprietà superconduttive, ma nel fatto che può essere prodotto con un elevatissimo grado di purezza, difficilmente raggiungibile per composti complessi, e soprattutto può essere lavorato con tradizionali metodi metallurgici per ottenere i più svariati dispositivi.

Per contro tutti i materiali, che per le loro proprietà superconduttive, potrebbero sostituire favorevolmente il niobio presentano proprietà meccaniche e chimiche che ne rendono molto difficoltosa la lavorazione e la preparazione: molti di questi composti sono materiali ceramici o leghe intermetalliche con proprietà meccaniche analoghe a quelle dei primi.

Il Nb_3Sn è una lega intermetallica che presenta proprietà superconduttive molto interessanti per le applicazioni in r.f. e potrebbe essere un ottimo candidato a sostituire il niobio in molte applicazioni.

Questo materiale ha un intervallo di stabilità che permette la sua preparazione a partire dagli elementi costituenti sia per raffreddamento del fuso, che per diffusione termica dello stagno nel niobio. La diffusione termica da fase vapore è un processo già ampiamente studiato e utilizzato per la ricopertura con il Nb_3Sn delle cavità in niobio ma il protocollo di preparazione è complesso e porta a risultati non sempre riproducibili. Il processo è complicato dalla difficoltà con cui avviene la nucleazione del Nb_3Sn dalla fase vapore.

La diffusione termica da fase liquida sembra poter garantire un'elevata qualità dei film di Nb_3Sn con una procedura più snella e una maggior riproducibilità dei risultati. La nucleazione della nuova fase, inoltre, avviene spontaneamente con questo metodo e non sono necessari trattamenti preliminari del substrato. Questa tecnica è già utilizzata per la fabbricazione di fili superconduttori di Nb_3Sn ma per la sua applicazione alla copertura delle cavità risonanti deve essere perfezionata per garantire l'elevata qualità della superficie richiesta da questo tipo di dispositivi.

Lo scopo di questo lavoro svolto presso l'Istituto Nazionale di Fisica Nucleare ai Laboratori Nazionali di Legnaro è di determinare quali sono i parametri procedurali più

rilevanti, per ottenere film di Nb_3Sn con le caratteristiche richieste per l'applicazione alle cavità risonanti, e definire le linee guida per l'ottimizzazione del metodo.

A tale scopo sono stati prodotti dei campioni di Nb_3Sn utilizzando due procedure differenti, basate sulla diffusione termica da fase liquida. Di alcuni di tali campioni sono state caratterizzate le caratteristiche superconduttive e morfologiche al fine di confrontare le potenzialità dei due metodi.

Capitolo 1

Materiali superconduttori

1.1 Cenni teorici sulla superconduzione

1.1.1 Scoperta della superconduttività

Il fenomeno della superconduttività venne scoperto da H. Kamerlingh Onnes il 28 aprile 1911 mentre eseguiva una serie di esperimenti sulla resistività dei metalli a bassa temperatura. Poco al di sotto dei 4.2 K, temperatura di ebollizione dell'elio (da lui stesso liquefatto per la prima volta nel 1908), il campione di mercurio su cui stava lavorando mostrò un improvviso calo di resistenza ad un valore non misurabile dalla sua strumentazione. Egli chiamò questo stato, superconduttivo e scoprì che il mercurio non era il solo elemento chimico a presentare questo fenomeno.

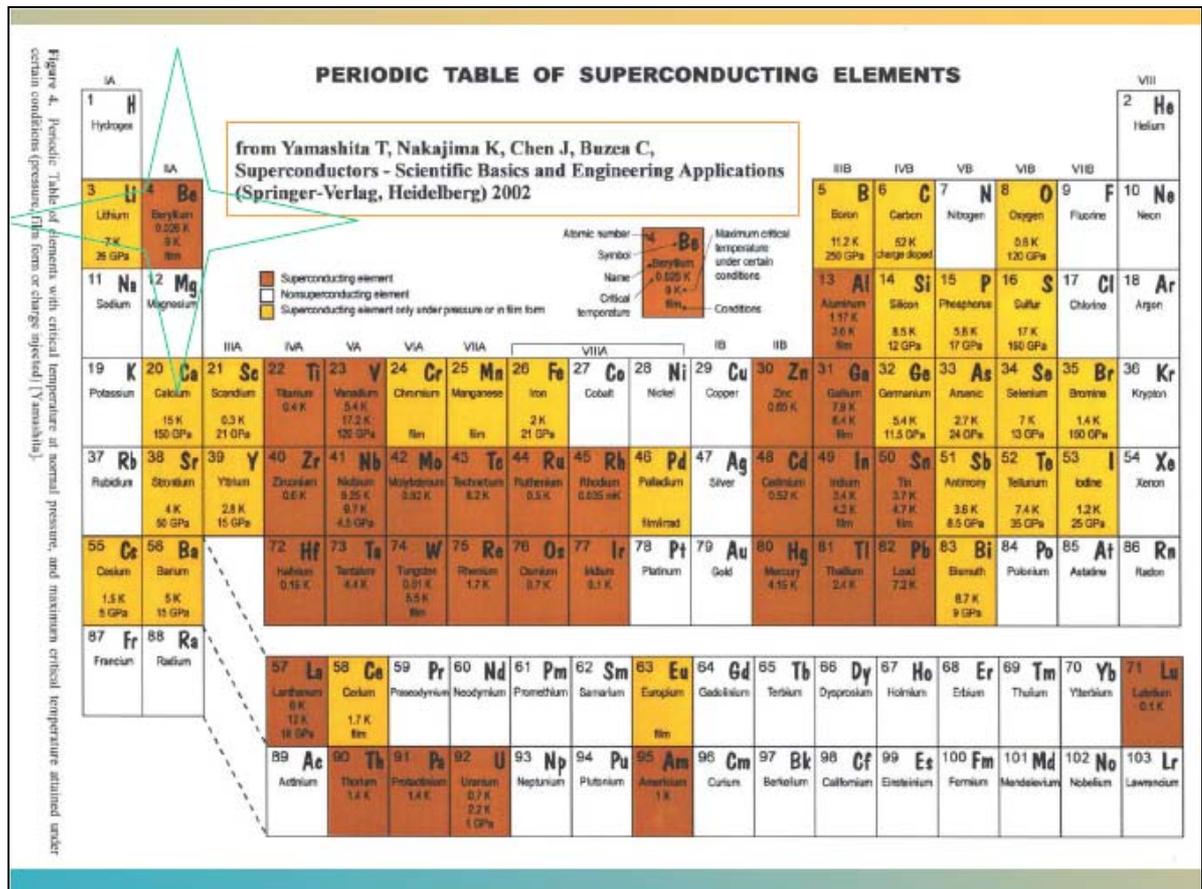


Figura 1 - Tavola periodica degli elementi superconduttori. In rosso sono segnati gli elementi che presentano proprietà superconduttrici in normali condizioni di pressione, mentre gli elementi in giallo necessitano di condizioni particolari: alta pressione o film sottili

Lo stesso Onnes, inducendo una corrente in un circuito di mercurio (debitamente raffreddato allo stato superconduttore), osservò che la corrente continuava a circolare senza un apprezzabile decadimento anche quando l'alimentazione era stata rimossa.

Questo esperimento, successivamente ripetuto con successo da altri sperimentatori, venne assunto come la prova che un materiale, nello stato superconduttivo, presenta una resistività elettrica nulla se attraversato da una corrente continua.

1.1.2 Temperatura critica ΔT_C

La temperatura a cui avviene la transizione dallo stato di conduttore a quello di superconduttore viene chiamata temperatura critica (T_C): al di sotto di tale temperatura il materiale conduce, in D.C., senza resistenza (in A.C. c'è ancora dissipazione), mentre al di sopra di essa la resistività segue l'andamento classico (per i metalli $\rho(T) = \rho_0 + B \cdot T^5$).

Gli elementi puri, che mostrano proprietà superconduttive, hanno temperature critiche molto basse che vanno da 10^{-3} K per il tungsteno a 9.26 K per il niobio (vedi Figura 1).

Per poter utilizzare questi materiali (nella superconduttività r.f. sono utilizzati solamente Nb e Pb ($T_C = 7.2$ K)) nel loro stato superconduttivo è necessario quindi fare ricorso a criostati contenenti elio liquido.

Altri materiali, come leghe intermetalliche o composti ceramici, di più recente sviluppo presentano proprietà superconduttive a temperature maggiori rispetto al niobio: la temperatura critica più alta attualmente raggiunta è di 125 K per il HgBCO [$\text{Hg}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$]. Con una temperatura critica così elevata è possibile utilizzare nei criostati l'azoto liquido ($T_b = 77$ K) in luogo dell'elio.

La transizione dallo stato conduttivo a quello superconduttivo avviene, per composti ad elevato grado di purezza, in un'intervallo di temperatura (ΔT_C) di frazioni di kelvin: per gli elementi puri il ΔT_C tipico è dell'ordine dei centesimi di kelvin, mentre per gli altri composti la larghezza della transizione, che dipende fortemente dalla presenza di fasi estranee, è dell'ordine dei decimi di grado. La misura dell'ampiezza della transizione è quindi uno strumento utile per definire la qualità del materiale: minore è il valore di ΔT_C maggiore è la purezza del materiale e migliori le sue proprietà superconduttive.

1.1.3 Proprietà magnetiche

Nel 1933 W. Meissner e R. Ochsenfeld scoprirono un'altra proprietà dello stato superconduttivo. Sottoponendo un superconduttore, nel suo stato normale, ad un campo

magnetico, non troppo intenso, e raffreddandolo sotto alla T_C le linee del campo vengono espulse dal materiale che si comporta da diamagnete ideale. Questo fenomeno si realizza per la comparsa sulla superficie del materiale di correnti indotte che producono un campo, uguale ed opposto a quello esterno (Figura 2). La repulsione tra il campo esterno e quello di schermo può essere sfruttata per ottenere la levitazione diamagnetica di un magnete (di peso adeguato) su di una superficie superconduttiva.

L'effetto Meissner non può essere interpretato come conseguenza della resistenza nulla e viene quindi considerato una proprietà essenziale dello stato superconduttivo, tanto da venire utilizzato come prova definitiva per attestare la capacità di un materiale a divenire superconduttore.

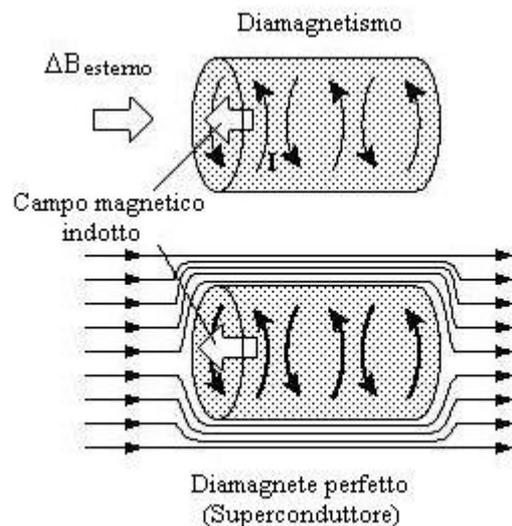


Figura 2 - Un diamagnete immerso in un campo magnetico genera sulla propria superficie delle correnti di schermo che si oppongono al campo (a). In un superconduttore le correnti di schermo provocano l'espulsione completa delle linee del campo (b).

Un campo sufficientemente intenso è in grado di annullare però le proprietà superconduttive di un materiale, al di sotto della sua T_C , forzandone la transizione allo stato normale: il superconduttore deve spendere una certa energia per produrre le correnti che schermano il campo magnetico e se questo è troppo intenso, il ritorno allo stato normale è più vantaggioso e viene permesso al campo di penetrare al suo interno.

Tale campo, detto campo critico (H_C), è una funzione della temperatura (ben approssimata da $H_C(T) = H_C(0) \cdot [1 - (T/T_C)^2]$) con massimo valore a 0 K, e valore nullo alla T_C .

L'esistenza del campo critico limita le possibilità di impiego dei materiali superconduttori nella realizzazione di bobine per elettromagneti. La resistenza nulla offerta dai superconduttori permetterebbe di far scorrere correnti elettriche molto elevate in fili di

piccola sezione (e quindi in avvolgimenti di dimensioni contenute), senza alcuna dissipazione, generando campi magnetici molto intensi con un basso sforzo energetico (i.e. costo di raffreddamento). Sfortunatamente la bobina superconduttrice risente del campo magnetico da essa stessa prodotto: la corrente di alimentazione non può quindi superare l'intensità (corrente critica J_C) che genererebbe un campo di valore critico alla superficie del superconduttore.

Mentre il campo critico è legato esclusivamente al materiale e alla temperatura, la corrente critica dipende anche dalla forma del conduttore.

I campi critici dei superconduttori elementari sono di piccola intensità ($H_C(0)=0,198$ T per il niobio), mentre valori più alti si trovano per alcune leghe o composti di tipo II come Nb_3Sn .

Questi superconduttori oltre ad avere un campo critico più elevato, non subiscono una transizione netta se posti in un campo magnetico più intenso: le proprietà superconduttive permangono parzialmente anche al di sopra del campo critico (H_{C1}) e vengono via via degradate all'aumentare del campo magnetico fino al raggiungimento di un nuovo campo critico (H_{C2}) che riporta il materiale allo stato normale.

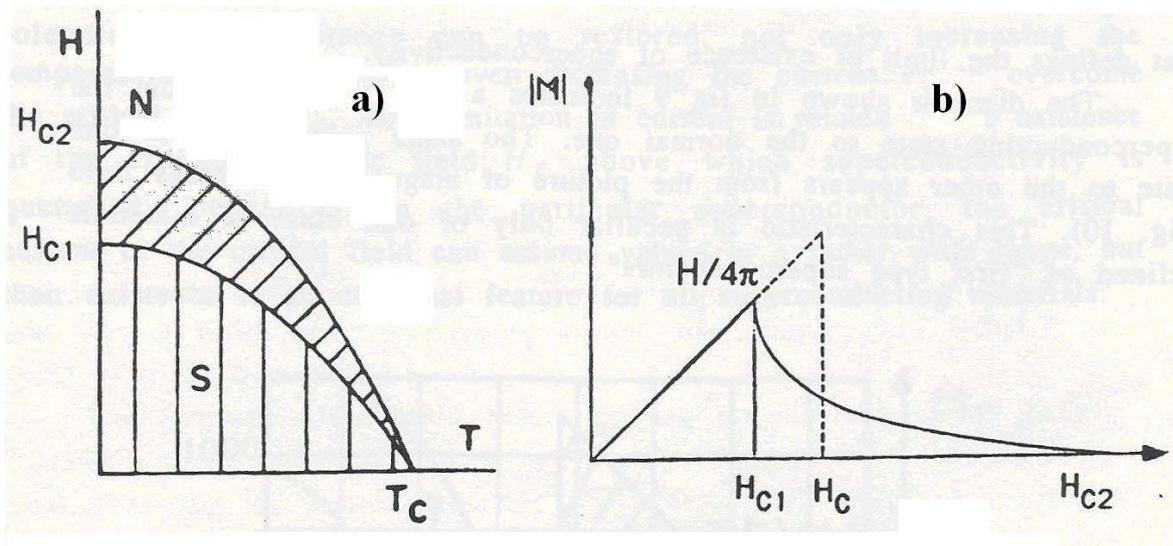


Figura 3 – Campi critici in funzione di T per s.c. tipo II (a) e magnetizzazione in funzione del campo esterno per i due tipi di s.c. [1]

In questo intervallo tra i due campi critici è possibile osservare un effetto Meissner incompleto, in cui il materiale è attraversato da alcune linee di forza del campo, disposte come in un cristallo bidimensionale a formare un reticolo esagonale (se il materiale è privo di difetti), lasciando imperturbata la superconduttività nel resto del materiale. Attorno alle linee di campo scorrono correnti che producono sulle linee stesse un campo magnetico di valore critico (H_{C1}) che si annulla rapidamente spostandosi al di fuori di esse.

All'aumentare del campo esterno il numero di linee di forza che attraversano il materiale aumenta fino a riempirlo completamente raggiunto il campo critico superiore (H_{C2}).

Una corrente applicata ad un superconduttore che si trova in questo stato, chiamato "stato misto", provoca la movimentazione dei "vortici", le correnti attorno alle linee del campo, agendo attraverso la forza di Lorentz ($\vec{F}_L = \vec{J} \times \vec{\phi}_0$), con conseguente dissipazione di energia.

La dissipazione dipende dal numero di vortici che sono presenti nel materiale e che possono muoversi attraverso di esso: se il campo è molto intenso la dissipazione di energia sarà maggiore ma se il materiale contiene molti difetti, come dislocazioni e irregolarità del reticolo, che possono catturare i vortex, le perdite saranno minime (pinning). Una corrente troppo intensa potrebbe però liberare i vortici intrappolati dai difetti e incrementare la dissipazione di energia (depinning).

1.1.4 Superconduttività in r.f.

Quando il superconduttore è alimentato con una corrente costante (d.c.) esso come detto in precedenza dimostra una resistenza elettrica nulla ad ogni temperatura inferiore a T_C a causa della grande mobilità delle coppie di Cooper che bypassano gli elettroni normali. Diverso è quello che avviene quando il campo elettrico (o magnetico) è oscillante: ad ogni temperatura superiore a 0 K sono presenti elettroni normali che, ora, partecipano alla conduzione dissipando energia. Solamente a frequenze molto basse, inferiori a $\omega = \frac{\Delta}{\hbar}$, la resistenza elettrica del materiale superconduttivo è nulla, mentre per frequenze superiori vale la teoria BCS (da Bardeen, Cooper e Schrieffer) per cui

$$R_{BCS} = A \cdot \sqrt{\rho_n} \cdot \frac{e^{-\frac{\Delta}{k_B T}}}{\sqrt{s \cdot T_C} \cdot T \cdot \left(1 + e^{-\frac{\Delta}{k_B T_C}}\right)^2} \cdot \omega^2 \cdot \ln \frac{\Delta}{\hbar \omega} \quad \text{per } T < T_C/2. \quad [\text{eq. 1.1}]$$

Dove ρ_n è la resistività nello stato normale appena al di sopra di T_C , ω è la frequenza del campo elettromagnetico, Δ è l'energy gap, che dipende a sua volta da T_C ($\Delta = s \cdot K_B \cdot T_C$), s è il fattore "strong coupling" (per i materiali superconduttori assume valori intorno a 3,56)

$$\text{e } A \text{ vale } 6.0 \times 10^{-21} \left[\frac{\Omega K^3}{m s^4} \right]^{1/2}.$$

Secondo tale espressione, a temperatura nulla la resistività si azzera a tutte le frequenze, ma nella pratica la resistività dei superconduttori raggiunge a basse temperature un limite minimo indipendente da T e dalla frequenza (escluse le frequenze inferiori a $\omega = \Delta/\hbar$) che viene chiamato resistività residua (R_{Res}) (vedi Figura 4).

La natura di questo termine residuo è legata alla storia del campione: sia la procedura di preparazione del campione, che le condizioni sperimentali possono contribuire alla ρ_{res} .

Un contributo molto importante, per quanto riguarda i conduttori di forma toroidale o cilindrica (cava) come le cavità risonanti, è dato dal campo magnetico terrestre (o qualunque altro campo magnetico esterno) che può venire intrappolato (a causa dell'effetto Meissner) in fase di raffreddamento determinando la formazione di correnti di schermo che possono ostacolare la conduzione in a.c.

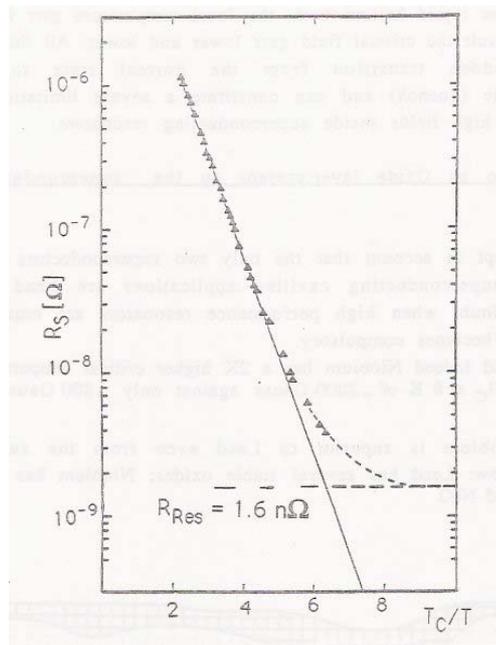


Figura 4 - Andamento della resistenza superficiale R_S in funzione di T_C/T , la linea continua è R_{BCS} mentre la linea tratteggiata è R_{Res} .

1.2 Applicazioni in r.f.

1.2.1 Cavità risonanti

L'utilizzo classico dei materiali superconduttori è la realizzazione di bobine per elettromagneti alimentati in dc: come già accennato in precedenza, nei limiti imposti dall'esistenza del campo critico, con un basso costo energetico è possibile generare campi magnetici molto intensi, anche superiori a 20 T con l'utilizzo appunto di superconduttori quali il Nb_3Sn .

Di maggiore rilievo ed attualità sono però le applicazioni della superconduttività nel campo delle radio frequenze e delle microonde: la possibilità di realizzare dispositivi a bassa dissipazione energetica anche ad alte frequenze è di grande importanza scientifica, ma anche economica.

Il cuore degli attuali acceleratori di particelle è costituito dalle cavità risonanti che permettono, utilizzando bassi voltaggi, un'accelerazione delle particelle cariche superiore ai sistemi classici che combinavano campi magnetici ed elettrici molto intensi.

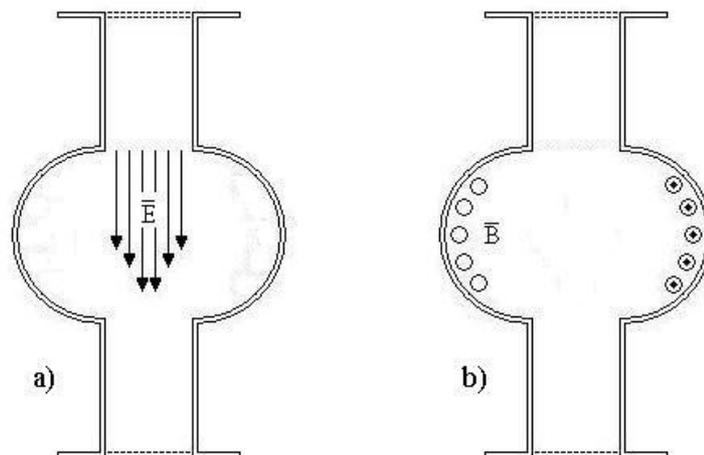


Figura 5 - Campo elettromagnetico in una cavità risonante: l'energia è alternativamente in forma elettrica (a) o magnetica (b)

Una cavità risonante permette ad un campo elettromagnetico, di frequenza adeguata (quella di risonanza appunto), di generare un'onda stazionaria al suo interno. All'interno della cavità l'energia del campo elettromagnetico oscilla ciclicamente tra la forma completamente elettrica, generando una separazione di carica parallelamente al campo elettrico, e quella completamente magnetica, con correnti indotte sulle pareti della cavità. Idealmente, se la resistenza offerta dalle pareti della cavità fosse nulla, l'onda immagazzinata continuerebbe ad oscillare all'infinito, mentre in una cella reale l'onda deve

essere sostenuta dall'esterno fornendole continuamente l'energia dissipata dalle pareti per effetto Joule.

1.2.2 Proprietà richieste nella cavità risonanti

Il fattore di merito "Q" della cavità, definito come la potenza accumulata sulla potenza dissipata per ciclo per la frequenza di risonanza ($Q = \frac{W_{stored}}{P_{lost}} \omega_0$), è un parametro molto importante per definire le proprietà di una cavità risonante. Esso è legato anche alla larghezza della banda di risonanza $Q = \frac{\Delta\omega}{\omega_0}$ e il suo valore è inversamente proporzionale alla resistenza superficiale del materiale ($Q \propto \frac{1}{R}$).

Riconsiderando l'espressione della resistività descritta dalla teoria BCS (eq. 1.1), è importante notare che per avere una bassa resistenza in r.f. il materiale superconduttore deve essere anche un buon conduttore nello stato normale ($R_{BCS} \propto \sqrt{\rho_n}$) e deve avere un'elevata T_C .

E' importante inoltre che del materiale con cui è costruita la cavità abbia un'elevata conducibilità termica che permetta di dissipare efficientemente il calore generato dalle perdite. Un aumento anche localizzato (i.e. in prossimità di difetti superficiali) di temperatura può far perdere al materiale le proprietà superconduttive in quel punto o addirittura in tutto il dispositivo (quenching della cavità).

Per ottenere le migliori prestazioni possibili, compatibilmente con i costi criogenici, i dispositivi superconduttori per r.f. vengono raffreddati molto al di sotto della T_C per ridurre la resistenza superficiale: in particolare le cavità acceleratrici in niobio vengono utilizzate alle temperatura di 1.8 K con criostati ad elio superfluido.

1.3 Superconduttori con struttura A15

1.3.1 Struttura dei materiali A15

Alcune leghe intermetalliche che presentano la struttura cristallina del Cr_3Si (struttura A15), possiedono buone proprietà superconduttive: data la loro temperatura critica relativamente elevata (fino a 23 K per Nb_3Ge) e campi critici superiori, a 0 K, dell'ordine delle decine di tesla ($H_{C2}(0) = 37$ T sempre per Nb_3Ge) questi materiali sono ottimi candidati a sostituire il niobio nelle applicazioni in r.f..

La stechiometria dei composti A15 è generalmente del tipo A_3B in cui gli atomi A sono metalli di transizione dei gruppi IV A, V A e VI A (Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, Hf e W) e gli atomi B sono usualmente elementi dei gruppi III e IV B, oltre ad alcuni metalli di transizione (in particolare metalli nobili)[4].

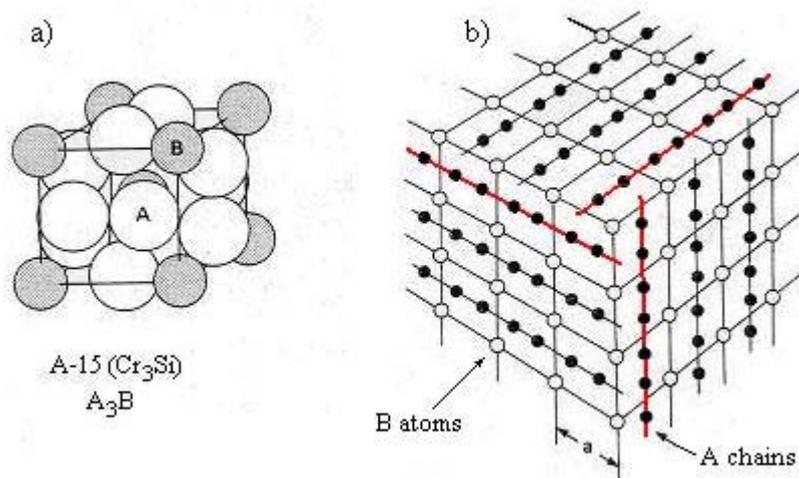


Figura 6 - Cella elementare dei composti con struttura A15 (a). Gli atomi A formano delle catene, parallele alle direzioni $\langle 1,0,0 \rangle$ (b), che determinano le proprietà superconduttive [4].

La struttura di questi composti è data da una cella primitiva cubica di 8 atomi (Pm3n, 223 IT; vedi Figura 6 a)): 6 atomi A e 2 atomi B con numero di coordinazione 14 e 12 rispettivamente [4]. Per soddisfare la simmetria di questa struttura, il rapporto dei raggi degli atomi costituenti r_A/r_B deve essere molto vicino ad uno, il che limita la scelta dei possibili composti alle combinazioni degli elementi sopracitati.

1.3.2 Superconduttività nei materiali A15

Le proprietà superconduttive sono considerate espressione di un'ordine cristallografico a lungo raggio: gli atomi A formano delle catene lineari lungo le direzioni $\langle 100 \rangle$ (Figura 6 b). Esperimenti eseguiti da Hanak *et al.* [5] sugli effetti della stechiometria nel Nb_3Sn hanno evidenziato che la presenza di Sn nei siti del Nb provoca un importante abbassamento della T_C e che è invece importante non interrompere la continuità delle catene di Nb. Allo stesso modo la parziale sostituzione di atomi A con elementi dello stesso gruppo, anche a livello di impurezze, porta ad un notevole abbassamento della temperatura critica. Al contrario la parziale sostituzione di B con elementi dello stesso

gruppo, per formare la lega ternaria $A_3B_{1-x}B'_x$, consente in alcuni casi di aumentare la temperatura critica anche dell'ordine del kelvin (da 18,9 K del Nb_3Al a 21 K del $Nb_3(Al_{0,8}Ge_{0,2})$).

Blaugher *et al.* [6] lavorando su altri composti, hanno messo in luce uno stretto rapporto tra la temperatura critica del materiale e il parametro d'ordine S , quando l'atomo B è un metallo di transizione, osservando che quando quest'ultimo si avvicina ad uno si ha la massima T_C possibile: l'effetto più grande è stato notato nel V_3Au per il quale un aumento di S da 0,8 a 0,99 produce un miglioramento del 450% della T_C che passa da 0,7 a 3,2 K. La variazione della temperatura critica è molto meno evidente se l'atomo B non è un metallo di transizione.

In accordo con la teoria di Bardeen, Cooper e Schrieffer, le catene di atomi A determinano una densità di stati unidimensionale con un picco molto stretto della banda "d" al livello di Fermi [7]: un elemento B di transizione genera anch'esso una banda "d", con energia inferiore, che può entrare in competizione con quella di A strappandone elettroni e abbassando la temperatura critica del composto (oltre che E_F).

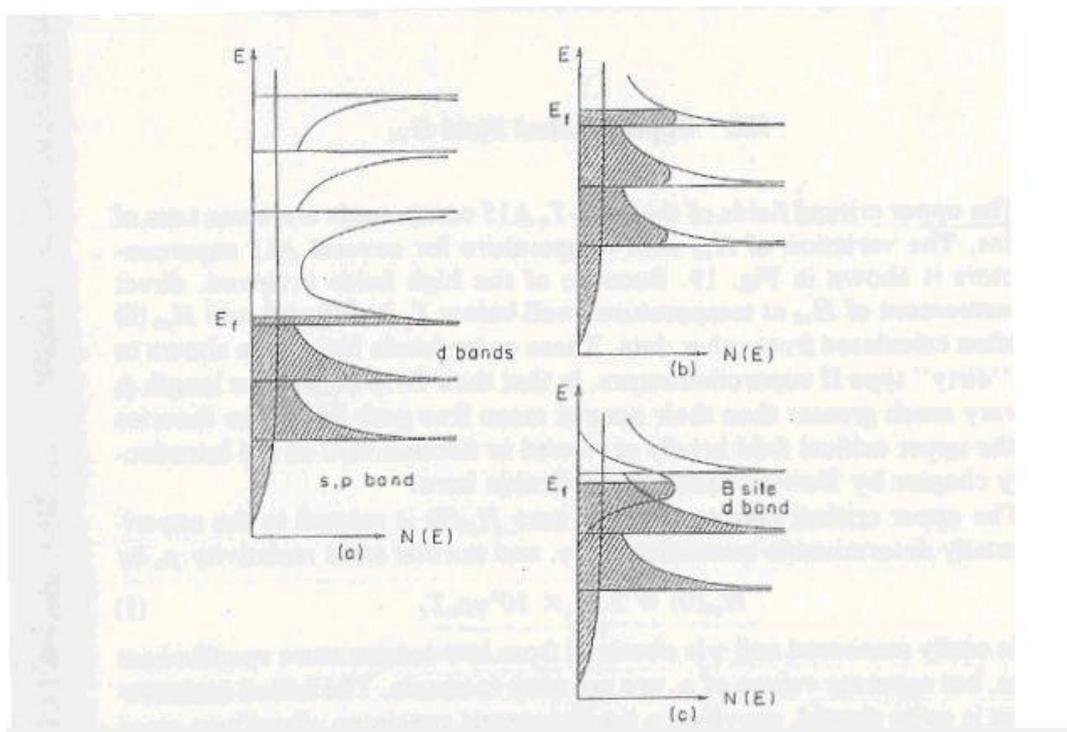


Figura 7 - Struttura a bande in un superconduttore A15: a) caso ideale; b) effetto della rottura della catene A; c) competizione da parte di atomi B di transizione.

1.3.3 Superconduttori di interesse scientifico

Tra i materiali A15 solamente 6 presentano proprietà superconduttive di interesse scientifico e tecnologico per i loro elevati valori di T_C e H_{C2} : Nb_3Sn , V_3Si , V_3Ga , Nb_3Al ,

1.3.3 Superconduttori di interesse scientifico

Nb_3Ga e Nb_3Ge . Tra questi solamente per i primi tre esiste un intervallo di temperatura in cui la fase con stechiometria e struttura A15 è termodinamicamente stabile; per Nb_3Al e Nb_3Ga le temperature richieste per ottenere il composto con la giusta stechiometria sono troppo elevate per permettere la stabilità anche della struttura. Nel caso del Nb_3Ge invece non è possibile ottenere la fase A15 di composizione stechiometrica con processi termodinamici poiché non è stabile.

A 15	T_C (K)	H_{C2} (T)
<i>Nb₃Sn</i>	18,5	26
<i>V₃Si</i>	17,1	23
<i>V₃Ga</i>	15,4	23,6
<i>Nb₃Al</i>	18,9	29,5
<i>Nb₃Ga</i>	20,3	33
<i>Nb₃Ge</i>	23	37

Tabella 1 - Materiali A15 di importanza per le applicazioni in r.f [4].

Capitolo 2

Nb₃Sn e metodi di preparazione

2.1 Proprietà del Nb₃Sn

Il Nb₃Sn è, tra i materiali A15, quello più studiato, per l'applicazione nei magneti superconduttivi, in virtù della sua elevata temperatura critica (18,6 K). Esso può inoltre essere prodotto con processi termodinamici a partire dagli elementi costituenti.

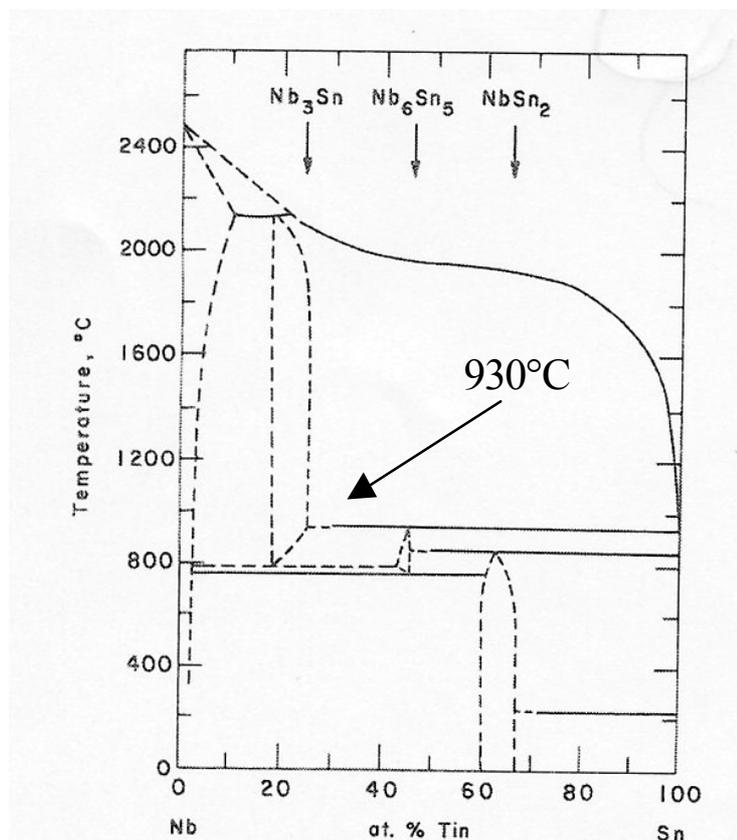


Figura 8 - Diagramma di fase della miscela Nb - Sn: la fase A15 è l'unica stabile solo sopra i 930°C [10]

L'elevata temperatura critica garantisce una resistenza superficiale molto minore rispetto al niobio metallico ($T_C = 9,26$ K) alle stesse temperature di lavoro: in particolare è possibile ottenere a 4,2 K le stesse prestazioni che il niobio può esibire solo a 1,8 K. L'utilizzo del Nb₃Sn in luogo del niobio permette di evitare le stazioni di pompaggio roots necessarie alla tecnologia dell'elio superfluido.

Come si vede nel diagramma di fase (Figura 8) della miscela Nb - Sn, il composto A15 stechiometrico è l'unica fase stabile sopra i 930°C. A temperature inferiori invece altre

fasi, con peggiori proprietà superconduttive, divengono termodinamicamente favorite. Il Nb₃Sn può essere quindi ottenuto per trattamento termico a partire dai componenti in quantità stechiometriche a temperature superiori a 930°C [11]. Un raffreddamento rapido, atto a stabilizzare la fase A15 anche al di fuori dell'intervallo termodinamico, è necessario per ottenere il composto con una purezza elevata.

2.2 Metodi di preparazione di conduttori in Nb₃Sn

2.2.1 Bronze Process

Da anni sono commercialmente disponibili cavi multifilamento o nastri superconduttori per la realizzazione di magneti o linee di trasmissione AC basate sul Nb₃Sn. Questi cavi vengono prodotti soprattutto tramite il cosiddetto “bronze process” che sfrutta la diffusione da fase solida: il substrato in niobio viene inglobato in una matrice di bronzo (Cu-Sn) e riscaldato alla temperatura di circa 700°C. A questa temperatura per diffusione a stato solido dello stagno dal bronzo al niobio si ha la formazione di un film di Nb₃Sn all'interfaccia tra il filo e la matrice (vedi diagramma di fase in Figura 9).

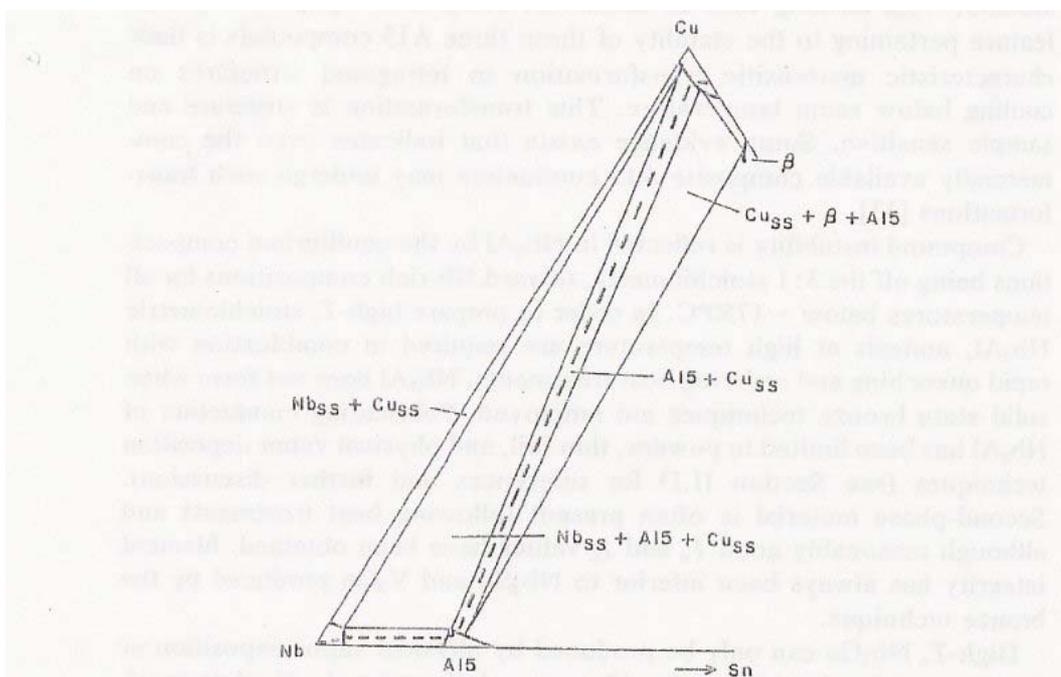


Figura 9 - Diagramma di fase ternario della miscela Cu - Nb - Sn alla temperatura di 700°C [12]

Il processo, che viene utilizzato soprattutto per realizzare cavi multifilamento, parte da un cilindro di bronzo forato longitudinalmente in cui vengono inserite delle barrette di niobio. Il composito viene lavorato a freddo per trafilatura e trasformato in una lunga e sottile barretta di sezione esagonale: varie barrete vengono quindi inserite in un tubo di bronzo. Il

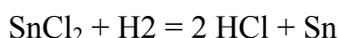
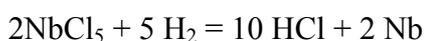
tutto, viene quindi lavorato a freddo fino ad ottenere un cavo della sezione desiderata. Il cavo così ottenuto viene trattato termicamente a 700°C per ottenere la formazione del film di Nb₃Sn.

A causa della rigidità e della fragilità della fase A15, il cavo viene spesso avvolto a bobina (se verrà impiegato in un magnete) prima di eseguire il trattamento termico, secondo il processo "wind and react". Per migliorare le proprietà meccaniche al prodotto finito il cavo è spesso inglobato in un involucro di acciaio che lo rende più flessibile.

2.2.2 Chemical vapor deposition (CVD)

La deposizione di uno strato di Nb₃Sn tramite CVD venne eseguita per la prima volta da Hanak [15] utilizzando come precursori i cloruri dei metalli: NbCl₅ e SnCl₂.

I precursori vengono prodotti in loco per reazione a caldo del cloro gassoso con i metalli puri, quindi introdotti nella camera di deposizione con l'ausilio di un gas di trasporto reattivo (H₂). La deposizione avviene in camera fredda su di un substrato metallico riscaldato a 800-900 °C per riduzione dei cloruri da parte dell'idrogeno di trasporto, in presenza di HCl che impedisce la cristallizzazione dei precursori:



Con questo metodo, applicato alla produzione di nastri superconduttivi, lo spessore del film viene controllato dalla velocità con cui il substrato (niobio, acciaio inox o Hastelloy) viene passato all'interno della camera di reazione.

I film ottenuti con questa tecnica presentano proprietà superconduttive molto prossime ai valori ideali con T_C circa 18.2 K [11].

2.2.3 PVD (Electron Beam Deposition)

Il Nb₃Sn può essere preparato anche con tecniche di deposizione fisiche: gli elementi vengono evaporati e depositati su di un substrato riscaldato.

L'EBD (Electron Beam Deposition) utilizza un fascio elettronico accelerato per provocare la sublimazione del target del materiale da depositare: questo si deposita quindi su ogni superficie della camera, substrato incluso. Per controllare la stechiometria del composto i materiali di partenza vengono evaporati da sorgenti controllate separatamente. Il metodo richiede un apparato ad elevato contenuto tecnologico ma offre la possibilità di controllare lo spessore del film e le dimensioni dei grani (agendo sul rate di deposizione) e di depositare il composto su substrati di varia natura [14].

La velocità di deposizione con questa tecnica è dell'ordine di 0,1 µm/min ma permette di ottenere film di ottima qualità.

2.2.4 Diffusione termica da fase vapore

Un approfondito studio sulla realizzazione di film di Nb₃Sn per applicazioni in rf è stato condotto a Wuppertal. La metodologia elaborata da M.Peininger et al. [13], applicata alle cavità risonanti, prevede la diffusione termica da fase vapore dello stagno su un substrato di niobio massivo ad alta temperatura con un processo a 4 step.

La cavità da ricoprire viene posizionata verticalmente in un sistema per UHV (Figura 10) e riscaldata a temperature di 1050-1250 °C. La parete interna della cavità è esposta ad un'atmosfera di circa 10⁻³ mbar di vapori di stagno, provenienti da una sorgente posta nella parte inferiore del sistema e riscaldata separatamente.

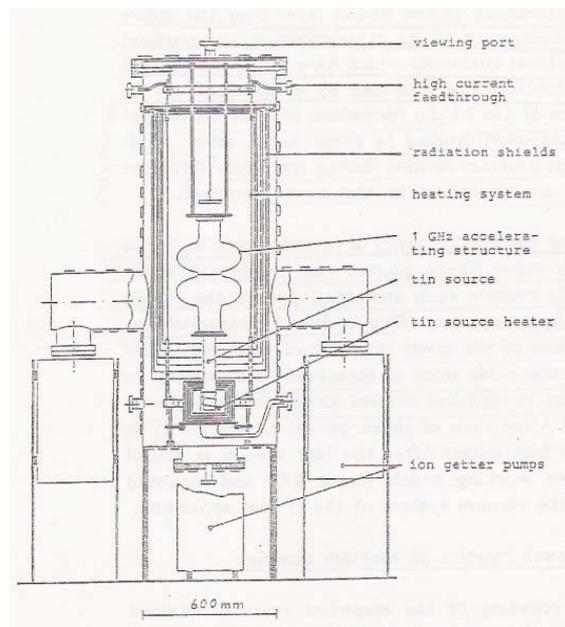


Figura 10 - Sistema per la preparazione del film di Nb₃Sn per diffusione termica da fase vapore del Wuppertal

Durante il processo i vapori di stagno si depositano sulla superficie del substrato e diffondono in esso: alle temperature di lavoro la fase stabile ha struttura A15 e stechiometria del Nb₃Sn.

La diffusione dello stagno rallenta con l'ispessimento dello strato in crescita, rendendo necessario, per ottenere un film di adeguato spessore, continuare il processo termico per molte ore (probabilmente anche diversi giorni).

La pressione parziale dello stagno decresce, spostandosi verso la parte superiore del sistema, a causa della diffusione nel substrato. Ciò porta alla crescita di un film più

sottile nella parte superiore della cavità, che necessita pertanto di essere rovesciata ad un certo punto del processo per permettere la formazione di uno strato uniforme.

Il momento critico del processo è la formazione dei centri di nucleazione del Nb_3Sn sulla superficie del niobio. La nucleazione del film avviene infatti in fase eterogenea ai bordi di grano del substrato, è pertanto necessario che il niobio sia di elevata purezza e presenti una grana cristallina molto fine e uniforme, per ottenere uno strato omogeneo sia nello spessore che nella dimensione dei grani.

I substrati di purezza non troppo spinta devono subire un trattamento superficiale preliminare per forzare la formazione di un gran numero di centri di nucleazione. L'anodizzazione della superficie del substrato porta alla formazione di un film di Nb_2O_5 di alcune centinaia di Å. La cavità viene quindi introdotta nel sistema da vuoto e riscaldata a $500^\circ C$ in presenza di cloruro di stagno ($SnCl_2$) che, liberando cloro, decompone producendo un film di stagno sulla superficie dell'ossido. Un ulteriore riscaldamento sopra i $600^\circ C$ provoca la distruzione del film di ossido per diffusione dell'ossigeno all'interno del niobio. Il niobio entra quindi in contatto diretto con lo stagno, permettendo, secondo gli autori [13], la formazione di un gran numero di centri di nucleazione di Nb_3Sn uniformemente distribuiti sulla superficie della cavità.

2.3 Diffusione termica da fase liquida

Il metodo più semplice per realizzare film di Nb_3Sn su substrati di niobio è la diffusione termica dello stagno in fase liquida. Il substrato di niobio viene immerso in un bagno di stagno fuso e quindi trattato termicamente a temperature superiori a $930^\circ C$ in vuoto o in atmosfera inerte: in queste condizioni si forma direttamente Nb_3Sn (vedi 2.1) [17].

Il processo, già applicato a livello industriale per la produzione di nastri superconduttivi per magneti, non necessita di trattamenti superficiali per la nucleazione della nuova fase: il gradiente di concentrazione di stagno all'interfaccia tra il bagno ($[Sn] = 1$) e il substrato ($[Sn] = 0$) favorisce la diffusione del liquido all'interno di quest'ultimo e la nucleazione del Nb_3Sn (se la temperatura del bagno supera i $930^\circ C$). Durante l'annealing lo strato che si è appena formato continua a crescere per la diffusione all'interno del substrato dello stagno rimasto in superficie dopo l'estrazione dal bagno. In questa fase la temperatura è strettamente mantenuta sopra i $930^\circ C$ per stabilizzare la struttura A15. La fase critica del processo è il raffreddamento del materiale, dopo l'annealing, che deve avvenire nel più

breve tempo possibile per sopprimere la formazione di fasi spurie, più stabili del Nb₃Sn al di sotto dei 930°C, con scarse proprietà superconduttive.

Il problema principale del metodo è la presenza, alla fine del processo, di stagno non reagito sulla superficie e tra i bordi di grano dello strato cresciuto. Lo stagno avendo scarse proprietà superconduttive ($T_C = 3,7$ K) rispetto al Nb₃Sn determina un aumento considerevole della resistenza superficiale in regime di radiofrequenza e quindi maggiori perdite di potenza. Un annealing prolungato in vuoto o in atmosfera controllata permette di rimuovere lo stagno residuo che in parte evapora dalla superficie. Lo stagno superficiale può essere rimosso anche per etching chimico con HCl che non intacca il Nb₃Sn.

Questo metodo, performato in equilibrio termodinamico, permette la produzione di film di Nb₃Sn di elevata purezza e con alti valori di T_C (prossimi a quelli di letteratura).

Capitolo 3

Fase Sperimentale

3.1 Apparato sperimentale utilizzato

3.1.1 Il sistema da vuoto

Il sistema utilizzato per la preparazione dei campioni di Nb₃Sn è formato da una camera cilindrica lunga 109 cm, posizionata verticalmente, del diametro interno di 8.2 cm (8.9 cm esterno) nella parte inferiore e di 10 cm (10.8 cm esterno) nella parte superiore.

La parte inferiore della camera (a), per un'altezza di 75 cm è realizzata in inconel 600 (>72% Ni, 14-17% Cr, 6-10% Fe) mentre la parte superiore è in acciaio. La scelta dell'inconel 600 è dovuta alla necessità di lavorare ad elevate temperature (circa 1000 °C): esso presenta, in queste condizioni, migliori proprietà meccaniche rispetto all'acciaio, avendo un elevato punto di fusione (1413°C), un basso coefficiente di dilatazione termica ($\alpha=13,3 \mu\text{m/m}$) e un'ottima resistenza al creep. Esso inoltre ha una conducibilità termica superiore a quella dell'acciaio, necessaria per raggiungere la temperatura desiderata all'interno del sistema.

Intorno alla camera, a 55 cm dalla base e per un'altezza di 20 cm, è saldata una camicia di raffreddamento in acciaio (b), dotata di tubi per l'ingresso e l'uscita dell'acqua. Alla parte superiore della camera sono connesse radialmente tre flange (c). Una di esse (CF63) è connessa al sistema di pompaggio, la seconda (CF35), permette di collegare il misuratore di vuoto (d) e la valvola per il rientro in azoto (leak valve (e)) tramite una croce (4 CF35), la terza (sempre una CF35) fa sì che si possa fissare il passante elettrico (f) per la termocoppia (tramite una riduzione CF35/CF16).

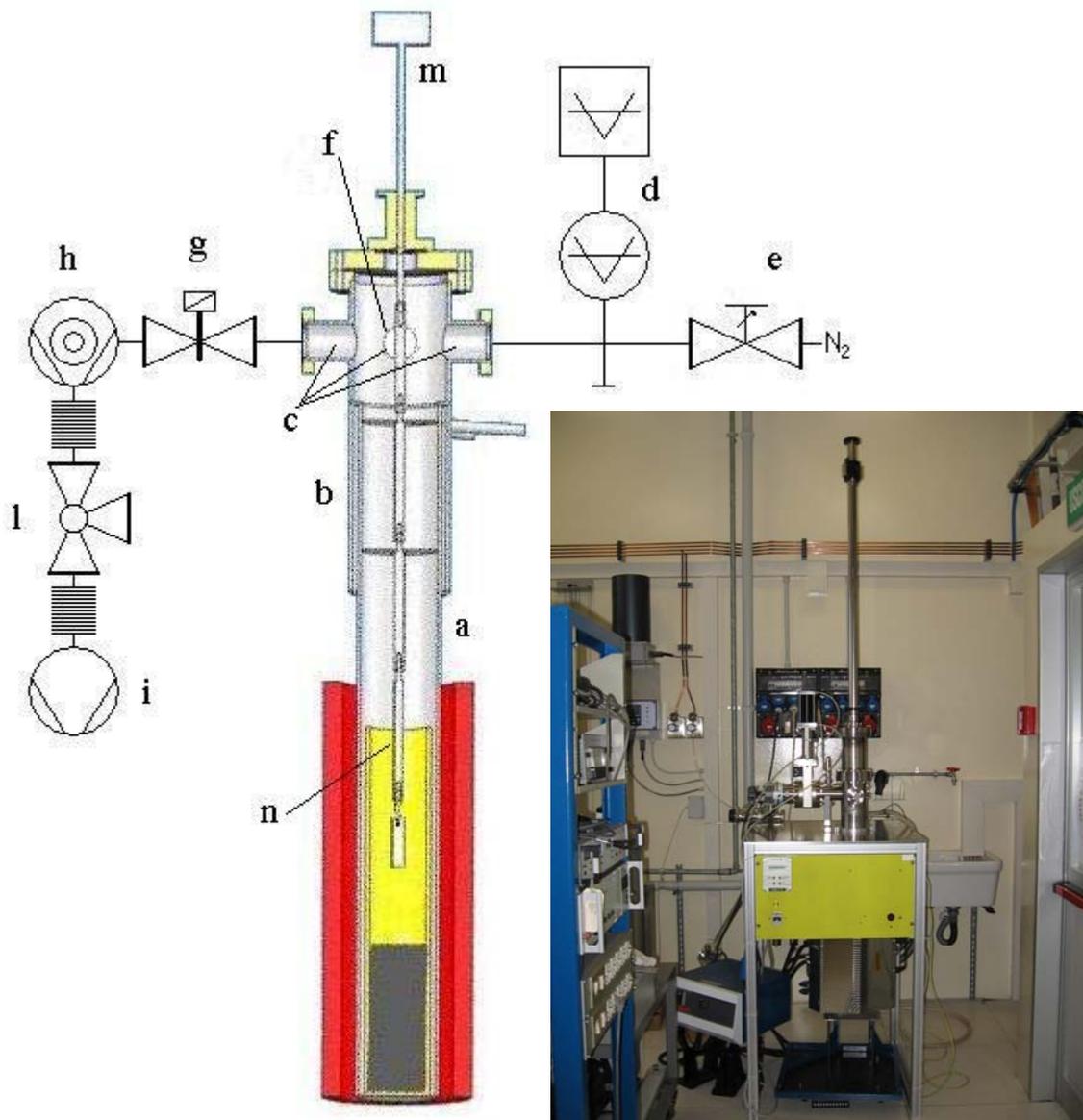


Figura 11 - Schema e foto del sistema da vuoto utilizzato (per la legenda vedi il testo)

Il sistema di pompaggio, separato dalla camera da una valvola gate (g) elettropneumatica (Varian VPI/Valve), è composto da una pompa turbomolecolare (h) da 70 l/s (Varian Turbo V70) e da una pompa preliminare Scroll (i) da 12,6 m³/h (Triscroll™ 300 Series Dry Scroll) collegate da condotti flessibili a soffiutto. Tra le due pompe è montata una croce con una valvola manuale (l) a cui può essere collegato il sistema di individuazione delle fughe (Leak Detector). Le pompe sono comandate da un unico controller Varian.

Il misuratore da vuoto è un vacuometro a ionizzazione a catodo caldo Bayard Alpert in grado di misurare pressioni dell'ordine di $10^{-3} - 10^{-8}$ mBar. In questo vacuometro un filamento caldo (catodo) emette elettroni per effetto termoionico: questi, accelerati da una griglia a potenziale positivo, provocano la ionizzazione del gas residuo. Gli ioni accelerati verso il collettore, in forma di filamento, che si trova al centro della griglia, generano una corrente proporzionale alla pressione interna. I limiti di utilizzo sono dovuti alla ricombinazione ionica ad alte pressioni e, a basse pressioni, dall'emissione di fotoelettroni dal collettore (causata dai raggi X prodotti dalla griglia per bombardamento elettronico) che compete con la corrente ionica.

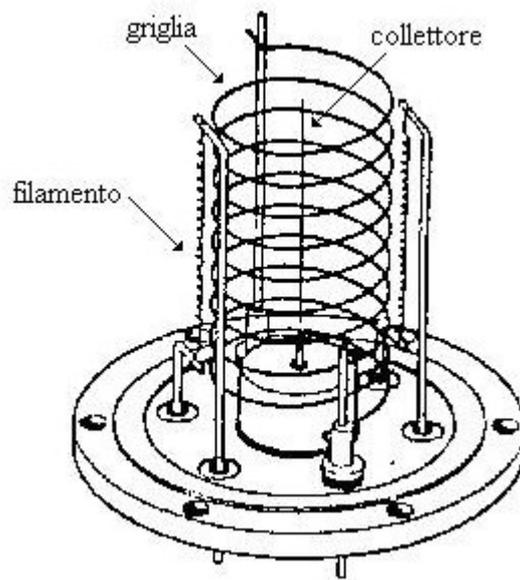


Figura 12 - Schema del vacuometro a ionizzazione Bayard Alpert

3.1.2 Il portacampioni

Tramite una riduzione CF100/CF35, sulla sommità della camera è montato un manipolatore lineare magnetico (m) a cui è fissato il portacampioni (n). Quest'ultimo è costituito da tre barre, a sezione quadrata (circa 8 mm) lunghe 12, 13 e 7 cm, dotate di filetto da un lato e di foro filettato dall'altro in modo tale che possano essere fissate l'una all'altra. La barra più corta, che va posizionata più in basso, è forata lateralmente per permettere il fissaggio del campione tramite un filo. Sia il portacampioni che il filo sono di niobio per diminuire il rischio di contaminazioni legato alla presenza di altri elementi. Tra il portacampioni e la barra d'acciaio del passante è montato un disco di titanio (del diametro di 6.4 cm) che costituisce uno schermo per il riscaldamento della parte superiore della camera. Il titanio inoltre si comporta da pompa getter nei confronti dell'ossigeno che

reagisce con il metallo formando, sulla superficie di quest'ultimo, uno strato di ossido di titanio (TiO_2).

Il passante permette di posizionare il campione all'interno del bagno di stagno nel crogiuolo, poi in zona calda (immediatamente sopra il bagno di stagno) e in zona fredda (in vicinanza del circuito di raffreddamento).

Il circuito di raffreddamento, ad acqua corrente, è indispensabile per impedire ai vapori di stagno (che ha una tensione di vapore di circa $5 \cdot 10^{-4}$ mBar a 1000°C) di entrare nel sistema di pompaggio danneggiando le pompe, e per proteggere il vacuometro dall'esposizione a temperature troppo elevate.

3.1.3 Regolazione e misurazione della temperatura

Il calore necessario a riscaldare la camera e il crogiuolo è fornito da una fornace tubolare esterna (Lenton CSC 12/90/300H) che avvolge completamente (per un'altezza di 40 cm) la parte inferiore del sistema. La fornace, che è in grado di arrivare alla temperatura di 1200°C , è comandata da un controller digitale Eurotherm 2416CG (vedi Figura 13) con il quale è possibile impostare cicli di riscaldamento e raffreddamento (fino ad otto step di variazione della temperatura).

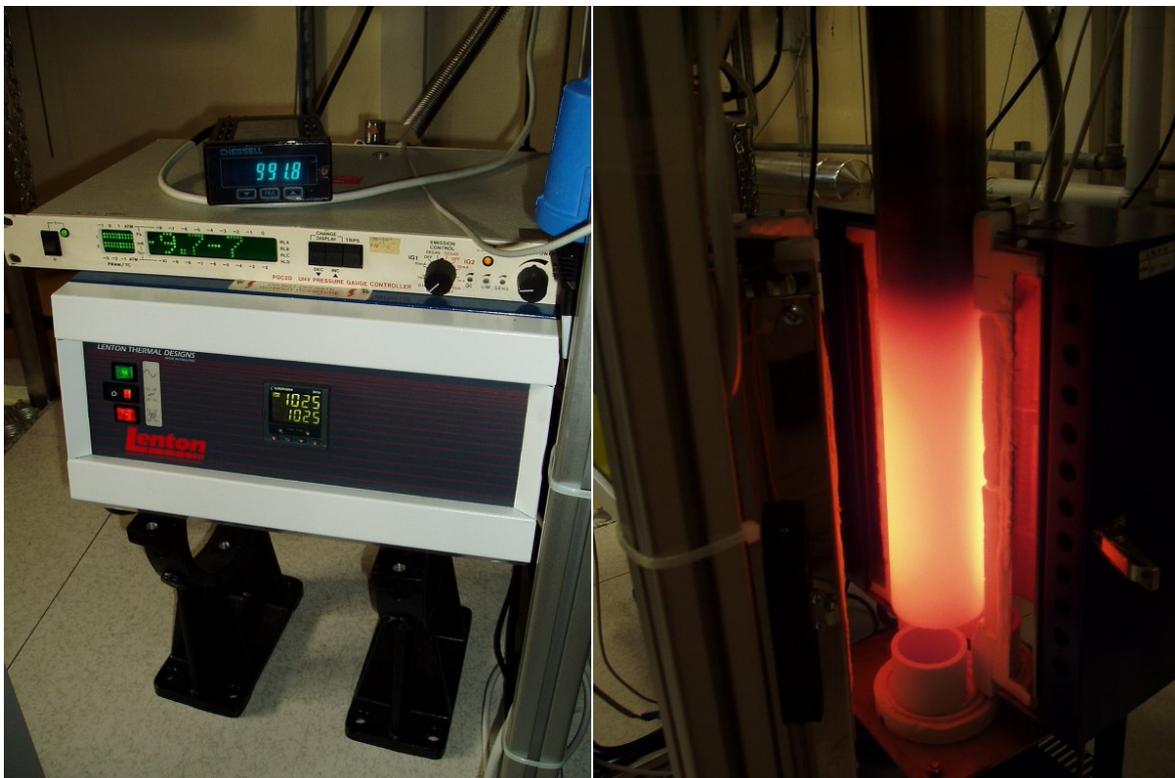


Figura 13 - A sinistra dall'alto: controller della termocoppia, del vacuometro e della fornace. A destra: fornace in fase di rimozione dopo l'annealing, la temperatura della camera è $\sim 1000^\circ\text{C}$

La temperatura effettiva del bagno di stagno, a causa della scarsa conducibilità termica del crogiuolo in allumina e della inevitabile dissipazione termica delle pareti, è sempre di alcune decine di gradi inferiore della temperatura raggiunta dalla fornace: per questo motivo è necessario l'utilizzo di una termocoppia per conoscere con una certa approssimazione la temperatura interna.

La termocoppia tipo K (chromel®-alumel®) è posizionata in modo che la giunzione calda si trovi tra la parete della camera da vuoto e il crogiuolo di allumina, pochi cm sotto il livello dello stagno; la giunzione fredda si trova invece all'esterno del sistema da vuoto a temperatura ambiente¹. In questa posizione la termocoppia misura una temperatura inferiore a quella impostata sulla fornace (misura in effetti la temperatura della parete esterna del crogiuolo) ma superiore a quella del bagno di stagno.

La lettura avviene tramite il voltmetro del controller Chessel 750 (vedi Figura 13) che misura la f.e.m. ai capi della giunzione fredda e converte direttamente il valore in temperatura (°C) effettuando anche le correzioni per la temperatura ambiente, dato che i coefficienti di Seebeck tabulati sono solitamente riferiti a 0°C (all'estremità fredda).

Perché la misura della temperatura sia riproducibile è necessario che la termocoppia sia sempre nella medesima posizione: all'interno della camera è presente, lungo l'asse verticale, un gradiente termico non trascurabile e lo spostamento della termocoppia di pochi centimetri si può tradurre in una differenza di lettura di vari gradi. Per questo motivo la termocoppia, isolata da una guaina in fibra di quarzo, è stata fissata con del filo di niobio ad una barretta, sempre di niobio, (720×8×3 mm³) per facilitarne il posizionamento. La barretta è fissata ad un supporto in acciaio appoggiato alla parte superiore della camicia di raffreddamento e bloccato da 4 bulloni che premono sulla parete interna della camera.

¹ La differenza di temperatura tra l'ambiente e il sistema (riscaldato) induce nei fili della termocoppia una differenza di potenziale (effetto Seebeck). L'estremità calda si polarizza positivamente per entrambi i fili, ma con valore differente, si verrà quindi a generare una f.e.m. data dalla differenza di polarizzazione assunta dai diversi materiali alla giunzione: in una termocoppia di tipo K il chromel® (positive leg) si polarizza maggiormente dell'alumel® (negative leg) permettendo la generazione di una f.e.m. misurabile. Tale f.e.m. è in genere lineare con la differenza di temperatura, in un'ampio intervallo (per TC tipo K tra 0 e oltre 1000°C), secondo la relazione $f.e.m. = (\sigma_1 - \sigma_2) \cdot \Delta T$ (dove σ_1 e σ_2 sono i coefficienti di Seebeck dei materiali che costituiscono la termocoppia).

3.2 Preparazione dei campioni

3.2.1 Preparazione dei substrati

I substrati in niobio (RRR=250), piastrine di circa 40 x 10 x 3 mm, vengono sottoposti ad un trattamento di etching chimico per distruggere lo strato superficiale danneggiato, pieno di inclusioni e profondamente ossidato (Nb₂O₅ e NbO).

La soluzione utilizzata, specifica per l'etching del niobio, è formata da una miscela dal 50% in volume di acido fosforico, 25% di acido nitrico e dal 25% di acido fluoridrico tutti concentrati. L'agente ossidante della miscela è l'acido nitrico che si riduce a NO a discapito del niobio metallico secondo la reazione $2 \text{Nb} + 5 \text{HNO}_3 + 5 \text{H}^+ = 5 \text{NO} + \text{Nb}_2\text{O}_5 + 5 \text{H}_2\text{O}$ (il protossido d'azoto viene poi ossidato a NO₂ dall'ossigeno atmosferico). L'ossido di niobio crea un film protettivo nei confronti di un ulteriore attacco da parte dell'acido nitrico. E' necessaria quindi l'aggiunta di acido fluoridrico, che erodendo lo strato di ossido (trasformandolo in fluoruro e portandolo in soluzione secondo la reazione $\text{Nb}_2\text{O}_5 + 10 \text{HF} = 2 \text{NbF}_5 + 5 \text{H}_2\text{O}$) espone nuovamente il niobio metallico alla soluzione, permettendo il proseguimento della reazione. L'acido fosforico è utilizzato come moderatore per rallentare la reazione che risulterebbe troppo rapida e poco controllabile.

Il substrato viene lavato agli ultrasuoni a 50°C per 10-15 minuti con acqua e sapone (NGL 17-40) e sciacquato poi con acqua deionizzata (sempre agli ultrasuoni) per eliminare il sapone residuo. Viene eseguito poi un risciacquo con etanolo per eliminare l'acqua e si asciuga con un getto di azoto.

La miscela per l'etching viene preparata inserendo in un contenitore di teflon (PTFE) i tre acidi nell'ordine in cui sono stati precedentemente elencati per evitare reazioni violente durante l'operazione (il processo di miscelazione è esotermica).

Il substrato viene agganciato con un filo di tantalio (resistente alla miscela) ad un supporto e immerso nella soluzione che viene tenuta in leggera agitazione. Il trattamento dura 10 minuti poi la piastrina viene sciacquata abbondantemente con acqua deionizzata e lavata agli ultrasuoni, con sola acqua deionizzata, per eliminare eventuali tracce di acido.

Il substrato di niobio viene agganciato all'asta portacampioni tramite un filo di niobio. Quest'ultimo viene posizionato in modo tale che il campione rimanga il più possibile fisso in verticale. In questa fase è necessario tarare il manipolatore in modo da conoscere dall'esterno la posizione del campione all'interno della camera.

I substrati puliti, non immediatamente utilizzati, vengono conservati in buste di ppe sigillate in atmosfera di N₂ per prevenirne l'ossidazione superficiale.

3.2.2 Procedura di preparazione

La procedura di preparazione dei campioni di Nb₃Sn prevede il dipping dei substrati di niobio bulk nel bagno di stagno fuso e il successivo annealing ad una temperatura superiore ai 930°C.

Durante il dipping lo stagno inizia a diffondere all'interno del substrato e forma con il niobio, nello strato superficiale, una soluzione solida la cui natura dipende dalla temperatura del bagno.

Maggiore è la temperatura del bagno maggiore è la velocità di diffusione dello stagno nel substrato e quindi lo spessore dello strato che si viene a formare; se la temperatura supera i 930°C la fase che si forma assume già in questo stadio la stechiometria del Nb₃Sn e la struttura A15 (vedi Figura 8 a pag. 13). Per questo motivo il bagno viene mantenuto ad una temperatura superiore ai 930°C anche se la temperatura di fusione dello stagno è circa 232°C (a pressione atmosferica).

Terminato il tempo prefissato di immersione il campione viene estratto dal bagno per l'annealing: la superficie del campione è in questa fase ricoperta da uno spesso strato di stagno fuso (circa 1 mm).

Durante l'annealing lo stagno che si trova in superficie può diffondere all'interno del campione (passando attraverso lo strato già cresciuto) andando ad accrescere il film e in parte evapora. Anche in questa fase la temperatura deve essere superiore ai 930°C per permettere la formazione della fase A15.

Terminato il processo di annealing il campione viene raffreddato il più velocemente possibile per impedire che si formino fasi estranee, stabili a temperature inferiori.

Per ottenere un campione con buone proprietà superficiali, sulla superficie non deve rimanere dello stagno residuo che avendo delle scarse proprietà superconduttive andrebbe a degradare la qualità del film.

Per quanto riguarda l'annealing sono stati messi a punto due metodi che prevedono l'annealing in presenza o in assenza di vapori di stagno.

Tutto il processo avviene in UHV per evitare contaminazioni che comprometterebbero la qualità dei campioni: la pressione all'interno del sistema, (a temperatura ambiente) raggiunge 10⁻⁷ mBar dopo circa 16 ore di baking (vedi par. 3.1.4).

3.2.3 Metodo "1 step" con annealing in presenza di vapori di Sn

Il metodo con l'annealing in presenza di vapori di stagno consiste semplicemente nel lasciare il campione appena estratto dal bagno a pochi centimetri dalla superficie dello stagno fuso per il tempo previsto dall'esperimento.

Durante l'annealing, con questo metodo, lo stagno rimasto in superficie diffonde all'interno del substrato e reagisce con esso: la temperatura di lavoro superiore ai 930°C garantisce che si formi solamente Nb₃Sn. La presenza di vapori di stagno nella camera rallenta l'evaporazione dello stagno stesso dalla superficie del campione: la maggior parte dello stagno diffonde nel campione accrescendo il film, mentre il rimanente evapora e lascia il campione o rimane sulla sua superficie.

Questo metodo definito "1 step" perché il campione viene processato in un unico ciclo di vuoto, senza mai spegnere il sistema, permette di ottenere un campione ogni 2 o più giorni, a seconda del tempo di annealing programmato.

3.2.4 Metodo "2 step" con annealing in assenza di vapori di Sn

Il metodo a "2 step" prevede l'annealing in totale assenza di vapori di stagno: dopo aver eseguito il dipping, il sistema viene fatto raffreddare a temperatura ambiente (e anche il campione) e quindi dopo averlo spento e aperto, viene rimosso il crogiuolo di allumina contenente lo stagno. Il sistema viene quindi richiuso e riavviato per un secondo ciclo di vuoto ("2° step"): una volta raggiunto il grado di vuoto desiderato il sistema viene riscaldato per l'annealing.

Con questo metodo lo stagno presente sulla superficie del campione tende ad evaporare in misura molto maggiore rispetto al metodo precedentemente descritto. La quantità di stagno che diffonde nel substrato e reagisce è solo una frazione di quella che era presente alla superficie prima dell'annealing.

Con questo metodo, che prevede due cicli di creazione del vuoto, servono, con il sistema attuale, quattro giorni per la preparazione di ogni campione, in quanto è necessario all'inizio di ogni ciclo effettuare il baking della camera.

3.3 Caratterizzazione dei campioni

3.3.1 Micrografia al SEM

Il microscopio elettronico a scansione (SEM) raccoglie gli elettroni secondari o retroriflessi generati da un fascio elettronico accelerato (tipicamente fino a 30 kV), che spazzola la superficie del materiale, per ottenere un'"immagine" della superficie stessa.

Gli elettroni retroriflessi (backscattered electrons, BSE), di energia paragonabile a quella del fascio incidente, sono gli elettroni del fascio stesso che per urto con gli atomi superficiali del campione vengono scatterati ad angoli superiori a 180° . La quantità di BSE prodotti dipende dal numero atomico medio della porzione di superficie investita dal fascio: gli elementi pesanti favoriscono la riflessione degli elettroni, mentre gli elementi leggeri li lasciano passare indisturbati. L'immagine viene ricostruita in base al numero di BSE che arrivano al rivelatore: le aree che contengono elementi pesanti risultano chiare, mentre quelle che contengono elementi molto leggeri o porosità sono nere.

Gli elettroni secondari (secondary electrons, SE) provengono dagli atomi del materiale che per interazione con il fascio possono ionizzarsi ed emettere appunto elettroni. I SE hanno bassa energia (decine di eV), indipendente dal numero atomico, ma vengono generati in un intorno molto ristretto della zona colpita dal fascio e permettono quindi un'elevata risoluzione spaziale nella ricostruzione della topografia del campione. Il numero di SE che arriva al rivelatore dipende maggiormente, rispetto ai BSE, dalla rugosità della superficie, quindi l'immagine che si ottiene ne rappresenta una mappa.

Il SEM può realizzare micrografie ad elevata magnificazione (fino a 50.000 ingrandimenti) se la superficie è sufficientemente liscia. Con un rivelatore di raggi X, come il sistema EDAX in dotazione all'apparecchio utilizzato, è possibile eseguire l'analisi chimica dei campioni.

3.3.2 Preparazione campioni per SEM

Una porzione del campione ottenuto viene asportata per effetture, al microscopio a scansione elettronica (SEM), l'analisi dello strato di Nb_3Sn .

Il pezzo viene bloccato in una matrice di resina, mantenendo esposta una faccia che non abbia subito il taglio (che avrà sicuramente danneggiato il film in quella zona).

Il campione viene inserito in uno stampo di gomma e mantenuto nella posizione voluta con un supporto di plastica (un nastro arrotolato a molla intorno al pezzo). La resina bicomponente, 2 parti di polvere (dibenzoil-perossido) e 1 parte di liquido

(tetraidrofurfuril-2-metacrilato), deve essere rapidamente miscelata e versata nello stampo perché comincia a indurire dopo 3 minuti e reticola completamente in 8 minuti. Una volta polimerizzata, la resina ha delle buone proprietà meccaniche.

E' consigliabile che anche la parte inferiore della pastiglia esponga una porzione del campione per garantire il contatto elettrico ed evitare il caricamento del campione durante l'analisi al microscopio a scansione elettronica (SEM).

Il campione viene dunque sottoposto a lappatura con carte abrasive di grana via via più fina, (320, 600, 1000, 2000 wires/inch) e infine con un panno. Viene asportata una parte del campione per esporre, in sezione, l'interfaccia tra il substrato e il film depositato ed eventualmente anche quella tra il film e lo stagno rimasto in superficie. Con un microscopio ottico è possibile controllare la bontà della lappatura. Questa è utile inoltre per ottenere una superficie piana anche a livello micrometrico così da poter essere meglio osservata al microscopio elettronico che non ha una grande profondità di campo.

Viene poi eseguito un lavaggio agli ultrasuoni e quindi un trattamento di etching chimico con la stessa miscela utilizzata per la pulizia dei substrati. Il campione viene immerso nella soluzione e mantenuto in blanda agitazione per 30 secondi o più a seconda dei casi, poi sciacquato in abbondante acqua deionizzata e successivamente lavato agli ultrasuoni per eliminare eventuali tracce di acido residuo.

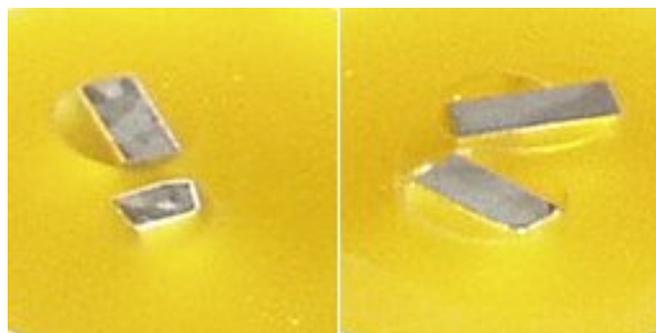


Figura 14 - Campioni per analisi al SEM, quello di sinistra ha subito il trattamento chimico, si vedono i grani cristallini.

Con l'etching viene asportato lo strato superficiale del campione, mettendo in evidenza i bordi di grano del substrato di niobio (che durante l'annealing si sono accresciuti diventando visibili ad occhio nudo vedi Figura 14) e le interfacce tra le fasi che compongono il campione. I bordi di grano e le interfacce sono le parti più reattive e quindi la miscela di acidi provoca in quelle zone un'erosione più marcata, inoltre poiché la miscela è specifica per l'etching del niobio, il film di Nb_3Sn viene intaccato in misura minore rispetto al substrato contribuendo ad evidenziare le due fasi.

3.3.3 Determinazione delle proprietà superconduttive

Il PPMS (Physical Properties Measurement System) della Quantum Design, dotato di ACMS (AC Measurement System) è uno strumento molto versatile per la misura delle proprietà fisiche dei materiali: permette di effettuare misure in funzione della temperatura di proprietà magnetiche sia in campi statici (DC Magnetometer) che in campi oscillanti (AC Susceptometer).

Lo strumento è dotato di un criostato ad elio liquido che può raggiungere la temperatura minima di 2 K. All'interno del dewar, dove avvengono le misure, si trova una bobina guida (drive coil) in grado di generare campi magnetici fino a ± 10 Oe con una frequenza massima di 10 KHz. Un sistema di due bobine controavvolte e collegate in serie tra loro (detection coils) misura il campo magnetico perturbato dalla presenza del materiale. Alla bobina guida è collegata in serie una seconda bobina (controavvolta alla prima) per ridurre le perturbazioni da e verso l'esterno dell'apparato di misura. Un secondo set di bobine a bassa impedenza posizionate ognuna al centro di una bobina sonda permettono la calibrazione dello strumento.

La bobina guida può essere alimentata sia in corrente continua che in AC: nel primo caso le misure vengono effettuate muovendo il campione tra le bobine sonda ad una velocità molto elevata, mentre nel secondo caso le misure avvengono con il campione fermo in 5 posizioni differenti.

Le misure sono state effettuate in AC misurando la magnetizzazione del campione in funzione della temperatura.

3.3.4 Determinazione della struttura cristallina: XRD

Per caratterizzare la struttura cristallina dei film prodotti è stato utilizzato un diffrattometro di Bragg per polveri (X'pert-Pro della Philips). Il fascio di raggi X è generato da un tubo con target di Cu montato su un braccio mobile che può ruotare attorno al campione per variare l'angolo di incidenza del fascio. La generazione dei raggi X avviene per bombardamento elettronico del catodo target.

Il rivelatore è un contatore proporzionale costituito da una camera cilindrica con all'interno una miscela d'argon e metano. Questo tipo di rivelatori misura la corrente ionica generata dalla ionizzazione degli atomi del gas per interazione con i raggi X che lo attraversano. Anche il rivelatore è montato su un braccio mobile che permette di misurare gli angoli di diffrazione.

Per la caratterizzazione dei film sottili, sul braccio del detector è stato montato un collimatore per analisi di film sottili da 0.18° , questo è composto da una serie di lamine parallele che limitano l'apertura angolare del fascio in entrata a 0.18° . La scansione in questo caso è eseguita con fascio incidente radente al campione, mentre è movimentato il braccio su cui è montato il rivelatore di raggi X.

Capitolo 4

Risultati ottenuti

4.1 Campioni prodotti

4.1.1 Metodo "1 step"

Con il metodo a "1 step", con annealing in atmosfera di vapori di stagno, sono stati prodotti 8 campioni variando il tempo di immersione e di annealing (vedi Tabella 2).

Tutti i campioni sono stati trattati alla stessa temperatura, circa 985°C alla termocoppia: precedenti esperimenti hanno mostrato che in questo apparato con la fornace tarata a 1025°C il bagno di stagno supera la temperatura minima di 930°C richiesta per il processo.

I campioni sono stati prodotti ad una pressione dell'ordine di 10^{-7} mBar a temperatura ambiente: durante il dipping e l'annealing la pressione si attesta a 5×10^{-6} mBar a causa dell'elevata tensione di vapore dello stagno ($P_v = 5 \times 10^{-4}$ mBar a 1000 °C).

La numerazione segue quella già in uso nell'esperimento: i campioni prodotti per questo lavoro sono numerati dal 22 al 29.

Tabella 2 - Campioni ottenuti con il metodo "1 step".

N° Campione	Temperatura termocoppia (°C)	Tempo di dipping (min)	Tempo di annealing (h)
22	1011	15	14
23	1011	15	15
24	985	15	20
25	985	15	6
26	990	10	15
27	990	5	15
28	984	2	15
29	986	2	15

Tutti i campioni prodotti con questo metodo presentano alla superficie dello stagno residuo: i campione n° 22 e 27 che per lo sganciamento del manipolatore sono caduti nel bagno dopo l'annealing mentre venivano portati in zona fredda per il raffreddamento ne

sono interamente coperti. Il campione n°24 che ha subito un trattamento di annealing più lungo (20 h) presenta una quantità molto piccola di stagno in superficie.

4.1.2 Metodo “2 step”

Con il metodo a "2 step", con annealing in assenza di vapori di stagno, sono stati prodotti 5 campioni atti ad essere confrontati con quelli del precedente metodo: n° 30-34 secondo la numerazione in uso (vedi Tabella 3).

Tabella 3 - Campioni ottenuti con il metodo a "2 step".

N° Campione	Temperatura di dipping (°C)	Tempo di dipping (min)	Temperatura di annealing (°C)	Tempo di annealing (h)
30	990	2	952	15
31	986	5	969	15
32	990	10	969	15
33	986	15	972	15
34	989	30	972	15

Nessuno dei campioni presenta , almeno visivamente, tracce di stagno superficiale residuo, ma, sempre visivamente, non si nota la presenza del film di Nb₃Sn.

4.2 Misure

4.2.1 Misura dello spessore

Con l'applicazione integrata nel software di controllo del SEM, è stato ricavato dalle micrografie acquisite, lo spessore dei films cresciuti sui campioni n° 26, 29, 30, 31.

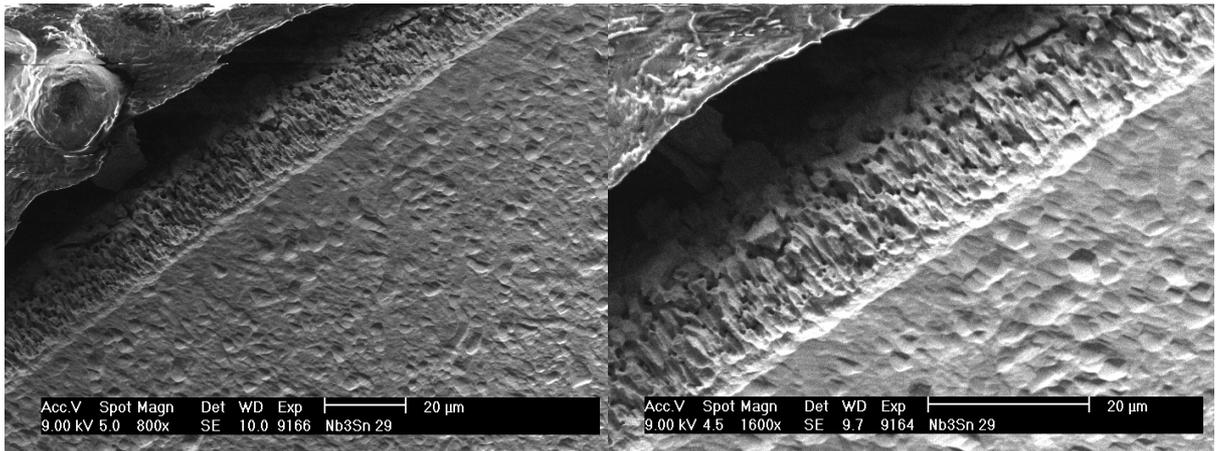


Figura 15 - Micrografie al SEM dello strato di Nb_3Sn del campione 29 a 800x (a sinistra) e a 1600x (a destra). Si può notare come l'etching chimico abbia intaccato in maniera diversa il film e il substrato

Tabella 4 - Spessori dei film analizzati con il SEM

N° Campione	Tempo di dipping (min)	Tempo di Annealing (h)	Spessore (μm)
26	10	15	15.9
29	2	15	13.0
30	2	15	5.63
31	5	15	15.1

I campioni n°29 e 26, ottenuti con il primo metodo variando solo il tempo di immersione da 2 a 10 minuti rispettivamente, presentano una differenza, nello spessore del film di Nb_3Sn , di $2,9 \mu m$ da $13,0$ a $15,9 \mu m$.

I film cresciuti sui campioni n° 30 e 31, che sono stati ottenuti con la nuova procedura, differiscono nello spessore di $9,53 \mu m$ passando da $5,63$ a $15,1 \mu m$. Anche in questo caso l'unico parametro che è stato variato è il tempo di dipping che in questo caso però differisce di soli 3 minuti, da 2 a 5 minuti.

Risulta evidente da questi dati che con il metodo della ricottura senza vapori di stagno il tempo di immersione gioca un ruolo più importante nella crescita del film rispetto alla tecnica

4.2.2 Misura T_C e ΔT_C

I grafici ottenuti con il suscettometro (vedi Figura 16) presentano due discontinuità della curva di magnetizzazione in corrispondenza delle transizioni superconduttive del

niobio e del Nb₃Sn. La temperatura critica è misurata direttamente nel punto dove si manifesta la discontinuità, mentre la ΔT_C è calcolata dalla differenza tra la T_C e la temperatura alla quale finisce la transizione (che è determinata con una costruzione geometrica (vedi Figura 16)).

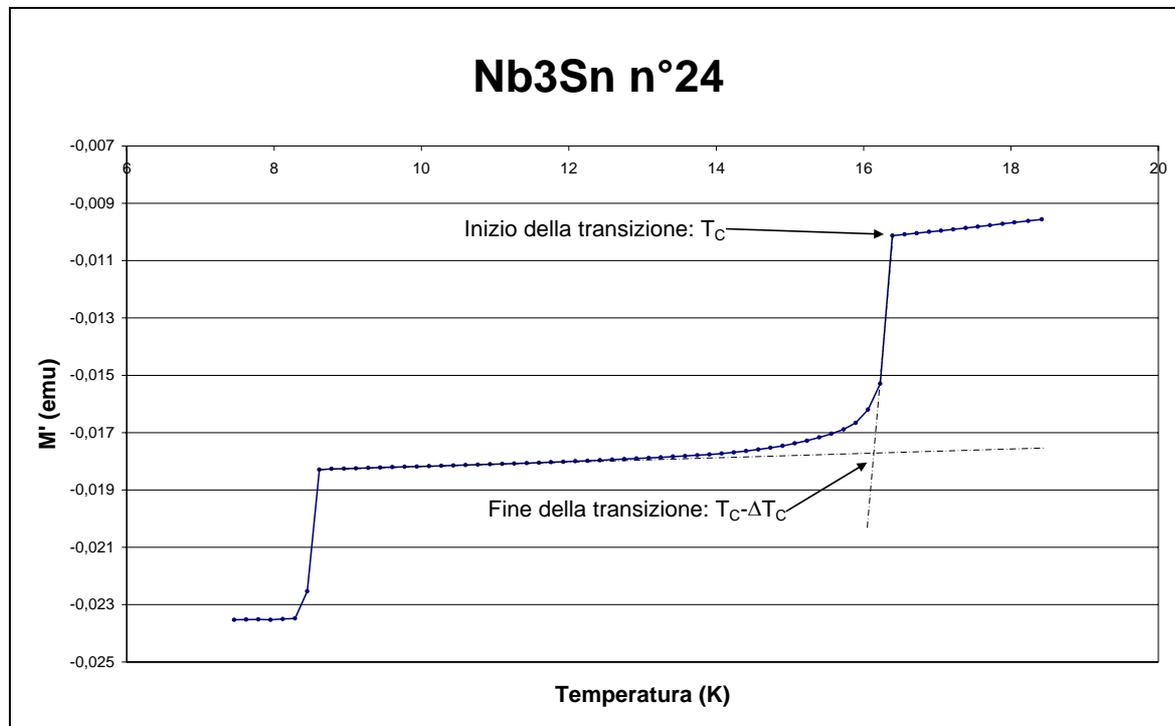


Figura 16 - Curva di magnetizzazione AC del campione n°24

Tabella 5 - Temperatura critica e DTC dei campioni analizzati al suscettometro

N° Campione	Tempo di dipping (min)	Tempo di annealing (h)	Temperatura critica (K)	ΔT_C
23	15	15	16,48	0,150
24	15	20	16,27	0,096
25	15	6	16,13	0,223

Il campione n° 24 mostra una transizione netta con un valore di ΔT_C molto piccolo che indica un'elevata purezza del film di Nb₃Sn ottenuto. Le temperature critiche misurate non si avvicinano molto alla T_C di letteratura probabilmente a causa dello stagno residuo che altera la stechiometria ideale.

4.2.3 Struttura cristallina

Al diffrattometro è stato analizzato un vecchio campione che presentava una porzione di superficie libera da stagno ideale per la misura. Lo spettro del campione numero 4 (vedi Figura 17) è stato confrontato con i dati di letteratura riguardanti il Nb₃Sn per l'identificazione della struttura [18]. I picchi dello spettro sono in perfetto accordo con i valori riconosciuti per il Nb₃Sn con struttura A15.

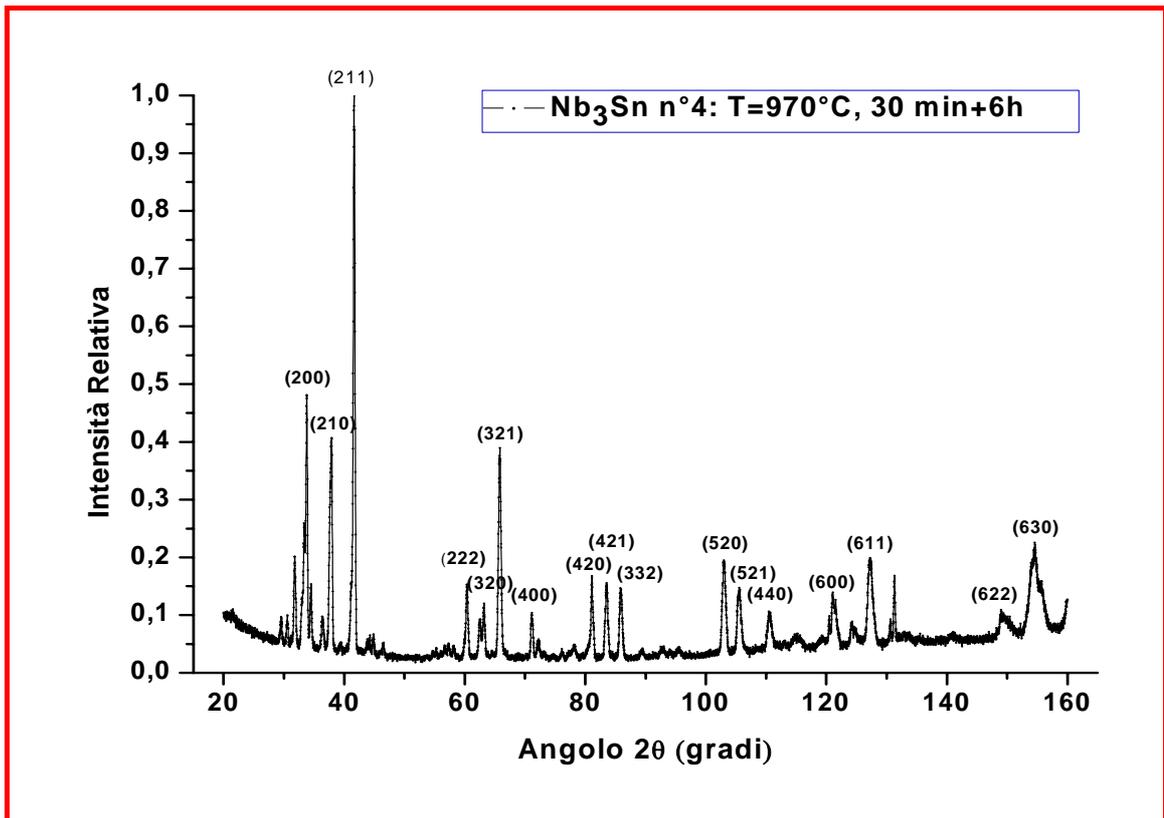


Figura 17 - Spettro di diffrazione del campione N° 4 (T=970°C, dipping 30 min, annealing 6 h)

Tabella 6 - Assegnazione dei picchi di diffrazione dello spettro in Figura 17

Spettro N°4	Letteratura [18]	Assegnazione [h,k,l]
33,83	33,929	2,0,0
37,93	38,101	2,1,0
41,65	41,786	2,1,1
60,33	60,678	2,2,2
63,21	63,445	3,2,0
65,77	66,070	3,2,1
71,07	71,340	4,0,0
81,13	81,506	4,2,0
83,57	83,928	4,2,1
85,89	86,330	3,2,3

Risultati ottenuti

Spettro N°4	Letteratura [18]	Assegnazione [h,k,l]
102,95	103,482	5,2,0
105,59	106,082	5,2,1
110,39	111,123	4,4,0
121,07	121,936	6,0,0
127,41	127,873	6,1,1
149,23	150,418	6,2,2
154,59	155,734	6,3,0

APPENDICE

Φ_0

Consideriamo ad esempio un anello di materiale superconduttore raffreddato al di sotto della temperatura critica e sottoposto alla presenza di un campo magnetico esterno.

Come mostrato in Figura 18 il flusso magnetico espulso dal materiale riempie il buco dell'anello in quanto non vi sono ragioni per cui anch'esso debba essere espulso: il campo magnetico viene mantenuto dalle correnti persistenti superconduttive presenti sulla superficie.

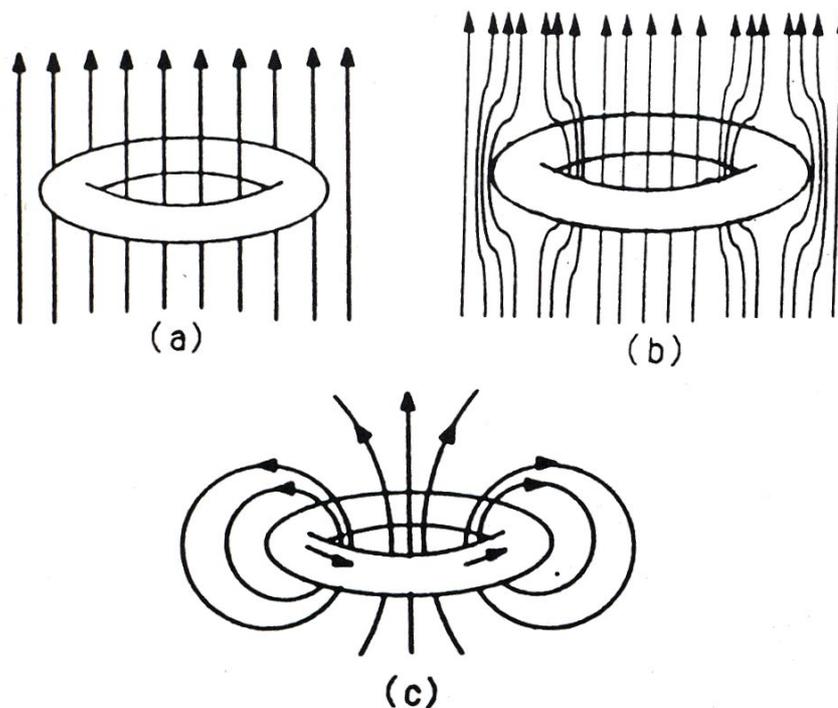


Figura 18 - Intrappolamento del campo magnetico da parte di un anello superconduttore durante il raffreddamento dallo stato normale a) a quello s.c. b) e c).

Nel 1961 Deaver e Fairbank trovarono che il flusso intrappolato all'interno dell'anello è quantizzato e risulta pari ad un multiplo intero della quantità $\Phi_0 = hc/2e \approx 2.0 \times 10^{-7}$ Gauss cm^2 .

Le coppie di Cooper

Una delle assunzioni fondamentali della teoria BCS sul fenomeno superconduttivo è la presenza di un energy gap Δ dell'ordine di $K_B T_c$ centrato attorno all'energia di Fermi.

Nel 1956 Cooper provò che, se due elettroni sulla superficie di Fermi avvertono un'interazione di tipo attrattivo, indipendentemente da quanto debole sia, esiste uno stato fondamentale stabile ad energia inferiore rispetto ad E_F nel quale i due elettroni condensano formando una coppia legata. Le coppie di Cooper sono bosoni per cui non vale il principio di esclusione di Pauli: allo zero assoluto tutti gli elettroni sono accoppiati e condensano in uno stato fondamentale comune. A temperature comprese tra 0K e T_c , aumentando T , le coppie di elettroni si rompono divenendo eccitazioni di quasi particelle che iniziano a riempire i livelli energetici al di sopra del gap: una volta raggiunta la T_c si hanno solo elettroni normali.

Nello stato superconduttivo le coppie di Cooper non sono libere: entro la così detta lunghezza di coerenza ξ , l'insieme delle coppie di Cooper deve essere considerato come un'unica singola particella separata dal successivo stato eccitato da Δ .

Resta da spiegare come sia possibile un'interazione di tipo attrattivo tra due elettroni. Tale fenomeno è legato allo scambio di un fonone mediato dal reticolo cristallino. Un elettrone che si muove attraverso un cristallo polarizza e distorce la porzione adiacente di reticolo dando origine a fluttuazioni nella sua distribuzione di carica. L'elettrone è dunque accompagnato nel suo moto da una nuvola di polarizzazione che lo circonda con la sua carica positiva. Un secondo elettrone che si muove nel reticolo ad una distanza ξ dal primo risente di tale carica positiva avvertendo dunque un'attrazione verso il primo.

Conclusioni

Il metodo “2 step” è stato proposto perché i campioni ottenuti con l'altra procedura presentavano elevate tracce di stagno residuo, visibile ad occhio nudo.

Il metodo “1 step”, rallenta l'evaporazione dello stagno che non ha reagito durante il dipping, a causa dell'elevata tensione di vapore dello stagno alla temperatura a cui viene eseguito l'annealing.

Per rimuovere lo stagno residuo, è necessario infatti che il trattamento termico venga prolungato anche per giorni: dopo 20 ore di annealing il campione n° 24 era ancora coperto da piccole gocce di stagno. Anche qualora si riuscisse ad eliminare completamente lo stagno superficiale, il vapore presente in camera potrebbe depositarsi sul campione compromettendone la giusta stechiometria.

Dato che la quantità di stagno in superficie dopo il dipping è molto elevata, (oltre 1 mm di spessore), è molto difficile ottenere un film di spessore controllato e contemporaneamente privo di stagno superficiale: il tempo di annealing necessario alla scomparsa dello stagno in superficie favorirebbe la crescita di un film spesso anche con tempi di dipping molto brevi.

Con l'annealing in assenza di vapori di stagno, si cerca di mettere a punto una procedura che, seppur più complessa della precedente, permette di ottenere film di spessore controllato e privi di stagno superficiale.

In questa situazione, l'evaporazione dello stagno avviene con una velocità sicuramente maggiore ed è probabilmente favorita rispetto alla diffusione nel substrato. Si suppone che la quantità di stagno che reagisce durante l'annealing sia molto piccola e che sia quindi possibile, variando il tempo di immersione, variare con un certo controllo lo spessore del film di Nb₃Sn.

La completa scomparsa dello stagno superficiale dopo un adeguato tempo di annealing è conseguente all'assenza di equilibrio tra il liquido e il vapore.

I dati raccolti dalla caratterizzazione dei campioni, ottenuti per questo lavoro, sono solo preliminari ma già sufficienti a stabilire la superiorità della ricottura in assenza di vapori di stagno rispetto al metodo precedente. Ulteriori miglioramenti della tecnica sono con alta probabilità ottenibili sviluppando una procedura *in situ*, che eviti di riaprire la camera. A tal scopo sarà necessaria l'implementazione di un nuovo sistema da vuoto.

Bibliografia

- [1]. Palmieri, V., on “European training on technologies and industrial Applications of Superconducting” (A. Barone, A. Morini, L. Frunzio, eds.) **1992** p. 1–34 World Publishing Co. Singapore
- [2]. Palmieri, V., on “European training on technologies and industrial Applications of Superconducting” (A. Barone, A. Morini, L. Frunzio, eds.) **1992** p. 224–255 World Publishing Co. Singapore
- [3]. Palmieri, V., on A. Barone, A. Morini, L. Frunzio eds., European Training on Technologies and Industrial Applications of Superconductivity, World Scientific Publ. (1992) pp. 224-255.
- [4]. Dew-Hughes, D. in Treatise on Materials Science and Technology vol. 14, 141
- [5]. Hanak, J. J.; Cody, G. D.; Aron, P. R.; Hitchcock, H. C.; in “High Magnetic Fields” (B. Lax et al., eds), p. 592 Wiley, New York, 1961
- [6]. Blaugher R. D.; Hein, R. A.; Cox, J. E. and Waterstrat, R. M. *J. Low Temp. Phys.* **1969** 1, 531
- [7]. Weger, M. *Rev. Mod. Phys.* **1969** 36, 175
- [8]. Labbé, J.; Friedel, J. *J. Phys* **1966** 27, 153 303 708
- [9]. Labbé, J.; Van Reuth, E. C. *Phys. Rev. Lett.* **1970** 24, 1232
- [10]. Shunk, F.,A. "Constitution of Binary Alloys" 2nd Suppl. p. 203 McGraw Hill, New York 1969
- [11]. Luhman, T. in "Treatise on Materials Science and Technology" vol. 14, 221
- [12]. Hopkins, R. H.; Roland, G. W.; Daniel, R. *Metall. Trans.* **1977** 8A, 91
- [13]. Gregory, E.; Marancik, W. G.; Ormand, F. T. *IEEE Trans. Magn.* **1975** MAG-11, 295
- [14]. Hammond, R. H. *IEEE Trans. Magn.* **1975** MAG-11, 201
- [15]. Hanak, J. in "Metallurgy of Advanced Electronic Materials“ (G. E. Brock, ed), **1963** 161. Wiley (Interscience), New York
- [16]. Peininger, M.; Hein, M.; Klein, N.; Muller, G.; Piel, H.; Thuns, P. *ANL-PHY* **1988**, 1, 503
- [17]. Echarri, A.; Spadoni, M. *Cryogenics* **1977** 11, 274
- [18]. Mattias et al. *Phys.Rev. RG* **1954** 95, 1435

Sono stati inoltre consultati:

- Vacuum Pump Isolation (VPI) Valve, Instruction Manual, Varian
- Turbo Pumps, Instruction Manual, Varian
- Triscroll™ 300 Series Dry Scroll, Installation and Operation Manual, Varian
- Installation, Operation & Maintenance Instructions (1200°C Split Tube furnaces CSC models), Lenton
- Operating Instructions - Temperature Programmer (Eurotherm 2416CG, 2416P8), Lenton
- PPMS ACMS User's Manual, Quantum Design
- X'Pert Pro User's Manual, Philips

Ringraziamenti

Un ringraziamento particolare va al Prof. Vincenzo Palmieri che mi ha dato la possibilità di lavorare in un laboratorio all'avanguardia nella ricerca sui materiali, insieme ad un gruppo affiatato e molto preparato.

Grazie soprattutto alla Dott.ssa Silvia M. Deambrosis che, nonostante la dolce attesa, ha seguito passo passo il mio lavoro dandomi preziosi consigli e venendo in laboratorio anche nel weekend per fare le misure al suscettometro. Grazie anche al Dott. Andrea Barbiero che ha perso un sacco di tempo per fare i trattamenti chimici ai miei campioni e per svelarmi tutti i segreti dell'etching del niobio. Grazie anche alla Dott.ssa Vanessa Rampazzo che è riuscita a fare le foto al SEM dei miei campioni in tempo per la tesi. Grazie a Nicola che mi ha aiutato in molte occasioni a preparare e portare avanti gli esperimenti, soprattutto durante la stesura della tesi. Le nostre discussioni sulle varie fasi del processo sono state molto proficue e illuminanti.

Grazie poi a tutti i colleghi del Laboratorio di Superconduttività per la loro disponibilità, i numerosi consigli che mi hanno dato e soprattutto per la loro simpatia: Elena Balsamo, Elena Morello, Giulia Lanza, Judilka Bermudez, Silvia Martin, Diego Tonini, Giorgio Keppel, Fabrizio Stivanello, Carlo Roncolato, Niccolò Patron, Nicola Schiccheri e naturalmente Andrea e Paolo che stanno scrivendo anche loro la tesi.

Grazie al Prof. Franco Marcuzzi e al Prof. Depaoli che mi hanno aiutato ad uscire indenne dalle fitte maglie della burocrazia universitaria.

Grazie a Enrico che mi ha sopportato per oltre un anno come compagno di appartamento e di studi e a Elton e Giambi che ci hanno sopportati entrambi. Grazie a tutti gli scienziati dei materiali con cui ho seguito, studiato e a volte anche superato gli esami: Stefano, Grace, Francesco, Jlenia, Giovanni, Cristina, Antonio, Udine...

Grazie a tutti gli amici del Beverly's con cui ho passato serate indimenticabili e improbabili: ...non temete, sarò di nuovo tra voi più in forma che mai!!! Grazie a Tia, Mike, e Zene, per le rare ma sempre festose serate. Grazie anche a Umberto (Umby), Max (GL) e Silvio (il Lord) i migliori "compagni di sbronze" di sempre.

Grazie infine a mamma e papà che non hanno mai perso la fiducia in me e mi hanno permesso di raggiungere questo traguardo. Grazie anche alla zia Paola e ai nonni Ivonne e Rino che hanno sempre gioito per i miei successi e mi hanno sempre spronato nei momenti di difficoltà. Grazie a Tutti

