

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

FACOLTÀ DI SCIENZE MM.FF.NN.

Corso di Laurea Triennale in Scienza dei Materiali

TESI DI LAUREA

**DEPOSIZIONE DI FILM SUPERCONDUTTIVI
DI Nb_3Sn PER SPUTTERING
CON TECNICA MULTILAYER E SUCCESSIVO
ANNEALING**

Relatore: Prof. V. Palmieri

Correlatore: Dott. A. Rossi

Candidato: Andrea Staiano

N° matricola: 536813-MT

Anno Accademico 2008/2009

“Se la teoria ed i fatti non concordano, cambia i fatti”

(A. Einstein)

Indice

Introduzione	7
Abstract	9
Capitolo 1 Fondamenti di teoria	11
1.1 Cavità acceleratrici in radiofrequenza	11
1.2 Cenni di superconduttività	14
1.3 I superconduttori A15	16
1.4 Il Nb ₃ Sn in cavità di Nb	22
1.5 Cenni sulla tecnica dello sputtering	25
Capitolo 2 Tecniche di caratterizzazione	29
2.1 Misura resistiva della T _C	29
2.2 Diffrazione ai raggi X	33
2.3 Microscopia elettronica a scansione	33
2.4 Profilometria	35
Capitolo 3 Sintesi di film sottili di Nb₃Sn	37
3.1 Configurazione del sistema di deposizione planare	37
3.2 Determinazione della T _C , ΔT e RRR	43
3.3 Acquisizione del diffrattogramma XRD	46
3.4 Analisi al SEM	49
3.5 Determinazione della composizione del film attraverso l'EDAX	51
Capitolo 4 Conclusioni	53
4.1 Possibili sviluppi futuri	54
Capitolo 5 Conclusions	57
5.1 Proposals for future developments	58
Bibliografia	59

Introduzione

Negli ultimi anni, esperimenti ed osservazioni hanno rivelato un universo sconosciuto e al tempo stesso meraviglioso. Un universo composto di materia oscura, dove la materia conosciuta è soltanto una minima parte. Il desiderio di conoscenza è notevole, ed è un forte stimolo per scienziati di tutto il mondo.

La progettazione di una nuova generazione di acceleratori di particelle ci proietterà verso la conoscenza di nuove forme di materia, nuovi tipi di forze naturali, nuove dimensioni spazio temporali. Ma la chiave per accedere a questo tipo di conoscenza è la *Terascale*, ovvero energie dell'ordine del tera-elettronvolt.

Molti esperimenti svolti negli ultimi decenni hanno dato prova di un mondo ancora a noi non noto. Non sappiamo ancora esattamente a cosa andremo incontro, per ora ci sono solo presupposizioni, tesi che necessitano di prove a dimostrazione della loro veridicità. La risposta alle nostre domande è affidata a questa nuova frontiera energetica che si sta tentando di raggiungere attraverso gli acceleratori di particelle.

L'*International Linear Collider* è la promessa per introdurci in questo nuovo mondo con precisioni senza precedenti. Il primo passo verso il Terascale sarà fatto dal *Large Hadron Collider (LHC)* presso il CERN. Non si sa precisamente che cosa troverà l'LHC, ma il campo è ampio ed il potenziale per la scoperta è enorme. L'ILC ci permetterà di valutare con precisione le scoperte fatte dal LHC e rivelerà le nuove leggi della natura al Terascale.

Il progetto ILC prevede la costruzione di un acceleratore lineare lungo 30Km, con un impiego di circa 20.000 cavità superconduttrici in niobio massiccio. Lo studio di materiali per lo sviluppo di nuove tecnologie è fondamentale per la progettazione e fabbricazione di cavità superconduttive all'avanguardia.

Nell'ambito della ricerca utile per l'ILC, il laboratorio di superconduttività dei *Laboratori Nazionali di Legnaro* dell'*Istituto Nazionale di Fisica Nucleare*, presso il quale ho svolto l'elaborato di laurea, collabora alla R&D di tecniche alternative per la fabbricazione a basso costo di cavità risonanti superconduttive.

Il niobio ha una temperatura critica superconduttiva pari a 9,25K, e le attuali cavità in niobio massiccio lavorano a circa 1,8K allo scopo di ridurre la perdita di segnale RF, che varia con l'esponenziale del rapporto tra temperatura della transizione superconduttiva T_C e la temperatura operativa. Riuscire ad innalzare la temperatura critica del superconduttore permetterebbe di lavorare

a 4,2K evitando tutta la tecnologia dell'elio superfluido, con un risparmio enorme in termini economici.

Per tale scopo, negli ultimi 10 anni, si stanno studiando composti superconduttori con temperatura critica maggiore del niobio. Il Nb_3Sn , insieme ad altri composti A15, è una lega promettente per la realizzazione di cavità superconduttive con temperatura di lavoro di circa 4,2K.

Una delle comuni tecniche di fabbricazione del Nb_3Sn è la diffusione di vapori di Stagno su cavità in Niobio. Il lavoro di tesi eseguito consiste invece nella produzione di campioni a multistrato di Nb e Sn su substrati di niobio e zaffiro, e successiva interdizione per ricottura. La deposizione di strati multilayer è stata effettuata con due magnetron planari con target rispettivamente in niobio e stagno, ed un porta campioni rotante equidistante dai target. La possibilità di controllare l'intensità di corrente dei magnetron permette di depositare film sottili dalla stechiometria desiderata. Successivamente i campioni vengono trattati termicamente a 950°C e caratterizzati.

Lo studio dei campioni è essenziale per indagare il metodo produttivo da estendere alle cavità di niobio. Ad oggi, lavori precedenti hanno prodotto campioni di Nb_3Sn a multistrato solo su zaffiro, ma non su Nb. La deposizione su niobio è un tassello mancante nell'immenso puzzle della comprensione del meccanismo di formazione della fase superconduttiva Nb_3Sn . In questo modo è possibile studiare le proprietà microstrutturali e superconduttive del film da cui avere indicazioni per estendere la tecnica di deposizione alla ricopertura dell'interno delle cavità.

Il seguente elaborato di tesi è strutturato in quattro capitoli. Il primo Capitolo è incentrato sulle conoscenze teoriche necessarie per comprendere il lavoro eseguito in laboratorio. Introdurrò alcune caratteristiche sul fenomeno della superconduttività necessarie per comprendere le potenzialità delle cavità acceleratrici in radiofrequenza. Inoltre darò una panoramica delle proprietà dei materiali A15, materiali sui quali si focalizza parte dello studio e la ricerca di nuovi materiali superconduttivi per gli acceleratori.

Il Capitolo 2 verterà sulla spiegazione del principio di funzionamento delle analisi effettuate sui campioni ottenuti.

Il Capitolo 3 sarà il cuore dell'elaborato: verrà illustrato il metodo di sintesi utilizzato, la procedura sperimentale seguita. Inoltre verranno esposti i principali risultati ottenuti dalle tecniche di analisi esposte nel capitolo precedente.

L'ultimo Capitolo conterrà le conclusioni del lavoro svolto e le riflessioni riguardanti i risultati ottenuti. Verrà esposta una possibile linea guida per un esperimento futuro, utilizzando una configurazione del sistema di deposizione cilindrica, allo scopo di comprendere come avviene la deposizione all'interno di una cavità acceleratrice.

Abstract

During the last few years, experiments and observations have revealed a strange and, at the same time, wonderful universe composed of dark matter, where what is known is only a minimal part. The desire of knowledge is remarkable, and it is a strong stimulus for scientists from all over the world.

The planning of a new generation of particle accelerators will reveal us the new forms of matter, new types of natural forces, and new temporal dimensions space. The key to approach this new world is the *Terascale*, from Tera-electronvolts (trillions of electronvolts) of energy needed to open it up for scientific discovery.

In the last few decades many experiments have given proof of an unknown world. We still don't know exactly what we will discover. For now, there are just suppositions: theses that need to be validated. The answer to our questions is entrusted to this new energetic frontier that is being tried to catch up through the particle accelerators.

The International Linear Collider is the promise for the discovering of this new world with precisions with no precedent. The first step towards the Terascale will be made from the Large Hadron Collider (LHC) near the CERN. Nobody knows what exactly LHC will find, but it is a wide field, and the potential for discovery is huge. ILC will allow us to estimate with precision the discoveries made by the LHC and it will reveal the new laws of nature to the Terascale.

The ILC project foresees the construction of a 30Km linear accelerator, with an employment of approximately 20.000 superconducting resonant cavities in solid niobium. The study of materials for the development of new technologies is fundamental for the planning and fabrication of superconductive cavities in the forefront.

Within the useful research for ILC, the Superconductivity Laboratory at the National Laboratories of Legnaro (LNL - INFN), where I have been working for this thesis, collaborates to the R&D of alternative techniques for the fabrication, at low cost, of superconductive resonant cavities.

The niobium has a critical temperature equal to 9,25K, and cavities in solid niobium work to approximately 1,8K in order to reduce the noise during RF experiments. The RF signal decreases with the exponential of the ratio between the T_c superconductive transition and the temperature of operation. One of the common techniques of fabrication of Nb_3Sn is the thermal diffusion of Sn vapour into Nb.

Succeeding in raising the critical temperature of the superconductor permits to work at 4,2K, avoiding the superfluid Helium technology, and, subsequently, the high cryogenic costs.

For this purpose, in the last 10 years, superconductive materials with critical temperature greater than the niobium have been studied. The Nb₃Sn, with other A15 compounds, is a promising alloy for the realization of superconductive cavities with working temperature of approximately 4,2K.

This work has consisted, instead, in the production of Nb₃Sn multilayer samples on niobium and sapphires substrates, and the subsequent interdiffusion by annealing. The multilayer deposition was made with two planar magnetrons with targets, respectively in Niobium and Tin, and a rotary plate, equidistant from the target, that contains the samples. The possibility to control the magnetrons current intensity permits to deposit thin films from the stoichiometry desired. Successively, the samples are annealed at 950°C and characterized.

The study on the samples is essential in order to inquire the productive method to use for the niobium cavities. Up to now, previous works have produced Nb₃Sn multilayer samples only on sapphire, not on niobium. Indeed, the deposition on Nb represents a lacking plug within the huge puzzle of the comprehension of the mechanism of the superconductive power of Nb₃Sn.

The deposition of Nb₃Sn directly on niobium substrate has not been experienced, yet. In this way, it is possible to study the microstructural and superconductive properties of the film to have indications and then extend the deposition technique inside the cavities.

The following work is structured in four chapters.

The first Chapter gives a brief outline of the electrodynamics of cavities and A15 materials properties, on which the study and research of new superconducting materials for accelerators is focused.

Chapter II represents a brief review of some of the methods developed to measure superconductors surface resistance and to characterise the samples.

The third Chapter will be the heart of the dissertation: it will show the method of synthesis and the experiments procedure used. Moreover, it will expose the main result obtained from the analyses techniques.

The last Chapter explains the conclusions obtained from the experimental data. It will expose a possible line guides for a future experiment, using a cylindrical configuration of the system for the deposition, in order to understand how the deposition happens inside the cavity.

Capitolo 1 Fondamenti di teoria

1.1 Cavità acceleratrici in radiofrequenza

Una cavità risonante è un dispositivo realizzato con materiale conduttivo in grado di immagazzinare energia sottoforma di onde elettromagnetiche stazionarie ed oscillanti ad una frequenza propria, detta frequenza di risonanza ω_0 . La cavità è in grado di immagazzinare grandi quantità di energia sfruttata per accelerare i fasci di particelle.

Per poter definire i parametri caratterizzanti una cavità risonante è conveniente rifarsi alla struttura risonante più semplice, detta “pillbox”, ovvero un cilindro metallico chiuso alle estremità di lunghezza d e raggio R , si veda Figura 1-1.

La soluzione delle equazioni di Maxwell per una pillbox prevede che siano possibili un infinito numero di diversi stati stazionari, ai quali corrispondono diverse frequenze di risonanza ω_0 e configurazioni di campo elettrico $E(r)$ e magnetico $B(r)$.

Per una particolare geometria della cavità, tutti gli stati stazionari costituiscono l'insieme dei modi normali. Ogni modo normale ha una caratteristica distribuzione di campi all'interno del volume racchiuso e di correnti circolanti sulle pareti del conduttore.

Un fascio di particelle può essere accelerato interagendo con i campi oscillanti in radiofrequenza contenuti nelle cavità, se la struttura è eccitata nel modo $\pi/2$ e la particella è sincrona con la fase dell'onda.

Una cavità differisce da tutte le altre per due importanti fattori caratterizzanti: il campo medio accelerante E_{acc} e il fattore di merito intrinseco Q_0 .

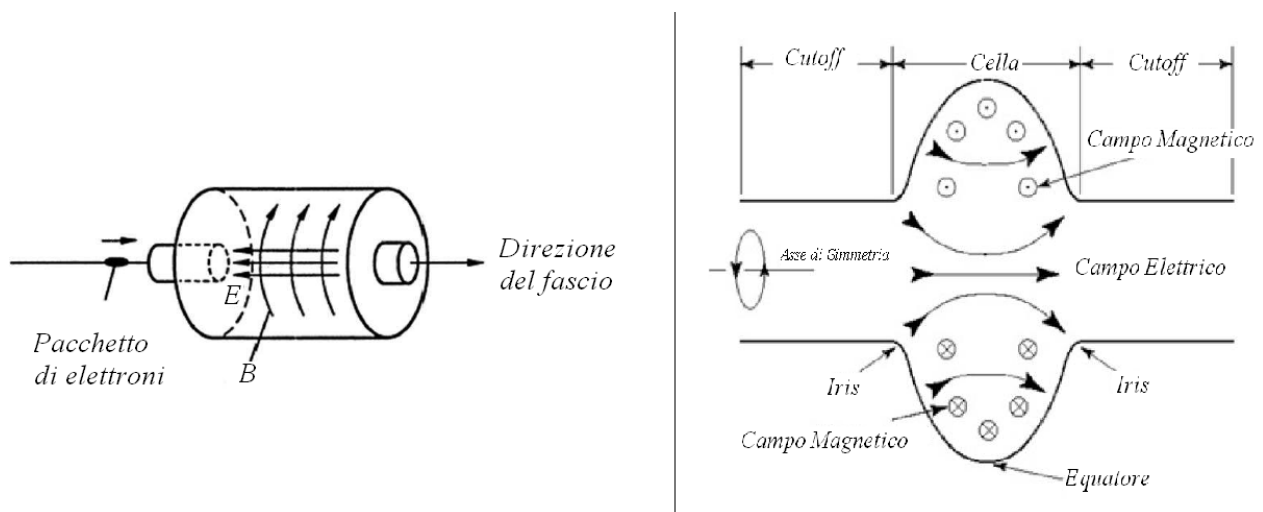


Figura 1-1: a destra la struttura della pillbox; a sinistra una cavità in sezione.

E_{acc} è definito dalla (1-1) ed è correlato al guadagno di energia potenziale per unità di carica, V_{acc} , che una particella acquisisce passando per l'asse longitudinale della cavità di lunghezza d .

$$(1-1) \quad E_{acc} = \frac{V_{acc}}{d}$$

Per un generico elemento risonante, eccitato alla frequenza fondamentale, si definisce il fattore di merito Q

$$(1-2) \quad Q = 2\pi f \frac{U}{P_d}$$

dove f è la frequenza di risonanza del modo normale, U è l'energia totale immagazzinata nella cavità e P_d è la potenza complessiva dissipata alle pareti per effetto Joule. Q può essere riscritta come

$$(1-3) \quad Q = \frac{G}{R_s}$$

$$(1-4) \quad G = \frac{\omega \mu_0 \int |H|^2 dv}{\oint_s |H|^2 ds}$$

dove G è un fattore geometrico definito da (1-4), ha le dimensioni di una resistenza e dipende solo dalla geometria della cavità. Per le cavità presenti nel laboratorio di superconduttività di Legnaro, G vale circa 270Ω .

Il fattore di merito (1-3) indica l'efficienza della cavità nella conservazione dell'energia immagazzinata. Q è proporzionale al numero di oscillazioni con frequenza ω che il sistema risonante compie prima di dissipare $1/e$ dell'energia totale immagazzinata, quando non alimentato da fonti esterne. In cavità superconduttive, Q è dell'ordine di $10^9 \div 10^{11}$, poiché la bassa resistenza superficiale del materiale implica bassi valori di potenza dissipata ($P_d \sim 0,1W$).

Per ridurre la potenza dissipata e contenere le dimensioni dell'acceleratore, al fine di diminuire i costi di fabbricazione e funzionamento, si impone che le cavità siano in grado di generare elevati campi acceleranti con buona efficienza di conversione dell'energia elettromagnetica. Per minimizzare la dissipazione di energia sulla superficie delle cavità è necessario utilizzare materiali con bassa resistenza superficiale¹.

Tuttavia, anche utilizzando un ottimo conduttore come il rame, la maggior parte della potenza erogata viene dissipata sotto forma di calore. Normalmente il massimo campo accelerante ottenibile in strutture normal-conduttive è dell'ordine dei $2MV/m$ a causa dell'intrinseca difficoltà riscontrata nel raffreddamento delle cavità.

Per arginare tale problema, nel 1962 a Stanford, California, prese il via il primo progetto che prevedeva l'utilizzo di materiali dalle proprietà superconduttive. Il principale vantaggio di un tale progetto è dato dalla possibilità di avere un campo accelerante più elevato, essendo la resistenza superficiale dei materiali SC inferiore rispetto al metallo.

La forma delle cavità viene scelta in modo da rendere minima l'interazione tra il fascio di particelle accelerato e le pareti della cavità, così da consentire l'accelerazione di correnti più alte senza peggiorare la qualità del fascio.

Per mantenere le cavità allo stato superconduttivo è necessaria una notevole quantità di energia, poiché è necessario un raffreddamento a temperature dell'ordine della decina di Kelvin. Nonostante ciò, la tecnologia superconduttiva ha dato prova di garantire un risparmio nei consumi energetici tale da renderla molto diffusa negli acceleratori di tutto il mondo, quali l' HERA in Germania, il TRISTAN in Giappone e ALPI a Legnaro.



Figura 1-2: ALPI: acceleratore lineare presso i Laboratori Nazionali di Legnaro, INFN. Il sistema è costituito da cavità superconduttive in RF per l'accelerazione di ioni pesanti

1.2 Cenni di superconduttività

1.2.1 Proprietà elettriche nei metalli

Il modello di Drude² descrive in buona approssimazione il trasporto di elettroni in materiali allo stato solido. Il modello è l'applicazione della teoria cinetica dei gas agli elettroni in un solido. Si assumono gli ioni positivi del reticolo fissi e un gas di elettroni, che in condizioni normali subisce urti continui e casuali con gli ioni positivi in modo che la velocità media lungo ogni direzione del cristallo sia nulla.

Applicando un campo elettrico statico, vengono modificate le traiettorie degli elettroni, i quali acquisiscono una direzione di moto preferenziale lungo il campo elettrico verso l'elettrodo positivo. Si instaura quindi una corrente di elettroni J lungo il metallo nella direzione di E secondo la relazione:

$$(1-5) \quad \vec{J} = \sigma \vec{E}$$

$$(1-6) \quad \rho = \frac{1}{\sigma}$$

dove σ è la conducibilità del metallo.

La resistività, espressa secondo la relazione (1-6), rappresenta l'energia trasferita dal campo elettrico al cristallo sotto forma di vibrazioni reticolari causate dalle collisioni tra elettroni e ioni.

La resistività è dunque funzione della densità di fononi, quanti vibrazionali, e del grado di purezza del cristallo. L'andamento è descritto dall'equazione di Matthiessen³:

$$(1-7) \quad \rho(T) = \rho_{th}(T) + \rho_{res}$$

dove ρ_{th} rappresenta la resistività dovuta all'agitazione termica del reticolo e ρ_{res} è la resistività residua causata dallo scattering tra elettroni e impurezze o difetti che interrompono la periodicità del reticolo.

Dalla (1-7) si nota che ρ_{th} dipende dalla temperatura e si annulla per $T \rightarrow 0K$, dato che le vibrazioni reticolari dipendono dall'agitazione termica. Per metalli semplici

$$\rho_{th} \propto T \text{ per } T \gg \Theta$$

$$\rho_{th} \propto T^5 \text{ per } T \ll \Theta$$

dove Θ è la temperatura di Debye. Per il niobio $\Theta = 275K$ e per lo stagno $\Theta = 234K$.

Al contrario ρ_{res} non dipende dalla temperatura ed il suo contributo diventa dominante alle basse temperature.

1.2.2 Proprietà elettriche e magnetiche dei superconduttori

La superconduttività è un fenomeno fisico scoperto per la prima volta da H. Kamerlingh Onnes, nel 1911, il quale notò che alcuni particolari materiali assumevano resistenza nulla al passaggio di corrente elettrica al di sotto di una certa temperatura.

Un fatto correlato alla superconduzione è la capacità del materiale, per $T < T_c$, di espellere dal suo interno qualsiasi campo magnetico fino ad un valore critico H_c , comportandosi da diamagnete perfetto. L'effetto Meissner-Ochsenfeld, così chiamato in onore dei fisici tedeschi Walther Meissner e Robert Ochsenfeld che lo scoprirono nel 1933, è spiegabile con un'interazione tra superconduttore (SC) e campo magnetico esterno; sulla superficie del materiale si instaurano correnti elettriche che schermano il suo interno dalla penetrazione del campo.

L'assenza di resistenza elettrica e il diamagnetismo ideale sono dunque le due proprietà caratterizzanti il fenomeno della superconduttività e che lo identificano come un vero e proprio stato di fase della materia, uno stato di equilibrio termodinamico che si contrappone alla fase normale.

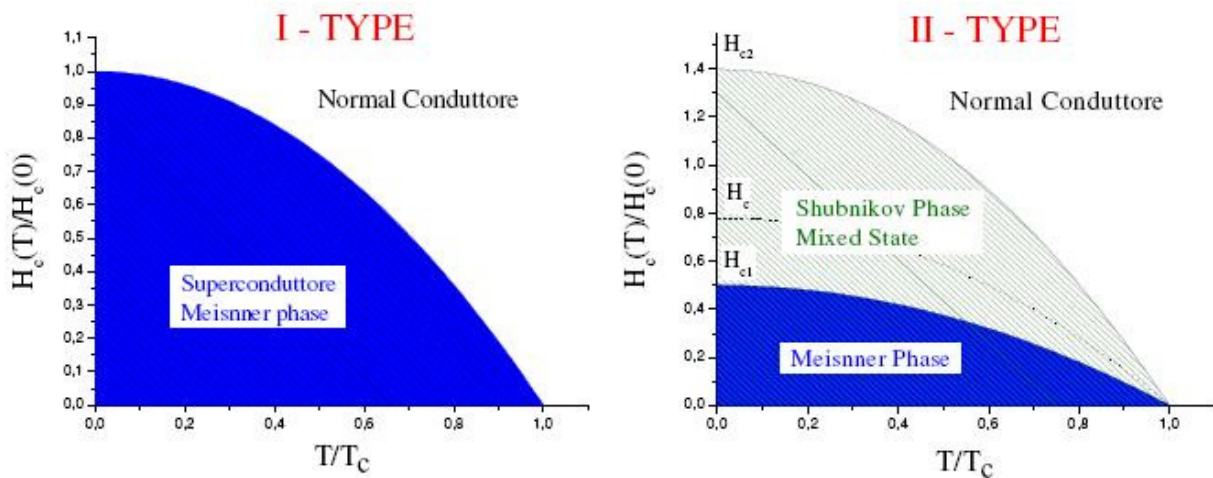


Figura 1-3: Diagramma di fase per SC I-type II-type.

Si definiscono due tipi di SC a seconda della risposta all'applicazione del campo magnetico esterno. In riferimento alla Figura 1-3 i SC di *I-type* mostrano una transizione netta tra lo stato normal conduttore e quello superconduttore per $H = H_c(T)$. Diversamente SC di *II-type* mostrano due valori di campo critico: $H_{c1}(T)$ al di sotto del quale il materiale è totalmente nella fase Meissner e un campo $H_{c2}(T)$ al di sopra del quale in materiale è totalmente normal conduttore. Esposto a campi intermedi tra $H_{c1}(T)$ e $H_{c2}(T)$ il materiale si trova nel cosiddetto “stato misto”, caratterizzato dalla parziale penetrazione del campo magnetico secondo complicate geometrie delimitate da

regioni normal conduttive e superconduttive dette vortici. I campi critici H_c , H_{c1} e H_{c2} dipendono dalla temperatura secondo l'equazione:

$$(1-8) \quad H_c(T) = H_c(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_C} \right)^2 \right]$$

La spiegazione meccanicistica del fenomeno della superconduttività fu sviluppata nel 1957 da John Bardeen, Leon Cooper e Robert Schrieffer, dai quali prese il nome la teoria BCS. La teoria BCS assume che la supercorrente non sia causata da singole cariche elettriche, ma piuttosto da interazioni tra coppie di elettroni che formano uno stato legato di natura bosonica chiamato *coppia di Cooper*.

Benché gli elettroni abbiano carica opposta questi sperimentano una forza attrattiva mediata da fononi dando vita ad uno stato legato che è energeticamente favorito. In più, dato che lo spin totale della coppia deve essere zero, tutte le coppie si possono considerare particelle bosoniche, e quindi possono coesistere coerentemente in un unico stato a più bassa energia. Diversamente nello stato normal conduttore gli elettroni, che possedendo spin semi-intero, si comportano come particelle fermioniche ed obbediscono alla statistica di Fermi-Dirac occupando a due a due stati energetici ad energia crescente fino all'energia di Fermi a 0K

1.3 I superconduttori A15

1.3.1 Struttura e proprietà dei materiali A15

I materiali A15⁴ sono dei composti intermetallici binari aventi stechiometria A₃B caratterizzati da proprietà superconduttive decisamente interessanti per quanto riguarda temperatura, corrente e campo critici. Il primo SC A15 scoperto, nel 1953 da Hardy e Hulm, è stato il V₃Si, il quale possiede una T_C di 17,1 K. Seguirono nel 1954 le scoperte di Matthias sul Nb₃Sn, Nb₃Al, Nb₃Ga e Nb₃Ge. Quest'ultimo possiede il valore di T_C più alto per un A15 con 23 K.

Dal punto di vista cristallografico, vedi Figura 1-4, la struttura dei composti A15, è di tipo cubico a corpo centrato appartenente al gruppo spaziale Oh³ – Pm3n. Gli atomi B formano un reticolo cubico a corpo centrato, mentre gli atomi A sono disposti lungo catene parallele alle direzioni cristallografiche <100>, <010> e <001>.

Generalmente gli atomi A sono rappresentati da metalli di transizione dei gruppi IVA, VA e VIA come Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo e W. Gli atomi B sono rappresentati principalmente da elementi dei gruppi IIIB e IVB come Al, Ga, Ge, Sn e Si o metalli nobili come Au, Pt, Ir e Os.

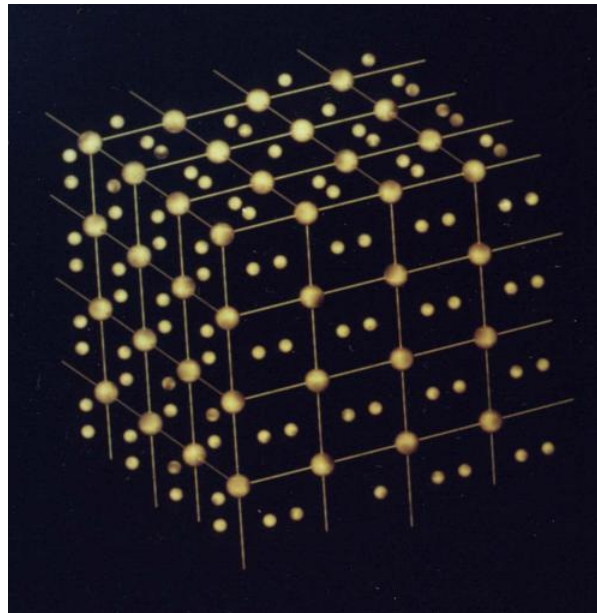


Figura 1-4: Struttura di un composto A_3B ; reticolo bcc degli atomi grandi B e le catene degli atomi A

Definiti il parametro reticolare a ed il raggio atomico r , il numero di coordinazione degli atomi A è pari a 14, con 2 atomi A a distanza $1/2a$, 4 atomi B a $5/4a$, 8 atomi A a $6/4a = 2r_A$. Gli atomi B hanno invece un numero di coordinazione pari a 12, con una distanza tra primi vicini di $5/4a = r_A + r_B$. Perché la struttura cristallina sia di tipo A15 è importante che il rapporto r_A/r_B sia vicino ad 1, il che implica un buon grado di ordine a lungo raggio.

Sperimentalmente il rapporto è compreso tra 0,84 e 1,12, ma il valore più probabile è 0,94. Il grado di ordine è descritto da S , detto parametro di Bragg-Williams, che si determina quantitativamente dalle relazioni:

$$(1-9) \quad S_A = \frac{r_A - \beta}{1 - \beta} \quad e \quad S_B = \frac{r_B - (1 - \beta)}{1 - (1 - \beta)}$$

dove S_A e S_B sono i parametri d'ordine per gli atomi A e B e r_A e r_B i raggi atomici; β è la frazione molare dell'elemento B, per il caso $A_{(1-\beta)}B_\beta$.

Nell'ambito della teoria BCS la temperatura critica di un elemento o di un composto è calcolabile direttamente note la densità elettronica al livello di Fermi $D(E_F)$, l'interazione elettrone-reticolo V e lo pseudo potenziale di Coulomb μ^*

$$(1-10) \quad T_C = 1,14\theta_D \exp\left(-\frac{1}{D(E_F) - \mu^*}\right)$$

dove θ è la temperatura di Debye. È noto che nei metalli di transizione puri, le temperature critiche più elevate sono raggiunte quando uno dei picchi nello spettro di $D(E)$ è situato in prossimità di E_F . Maggiore è la vicinanza al livello di Fermi e maggiore è l'intensità di $D(E)$, quindi più alta è la T_C dell'elemento o del composto.

È noto anche che per metalli di transizione appartenenti al blocco d la posizione del livello di Fermi rispetto alla densità degli stati è funzione del numero di elettroni di valenza per atomo $n_{e/a}$ secondo:

$$(1-11) \quad E_F \cong n_{e/a}^{2/3}$$

quindi a differenti valori di $n_{e/a}$ corrispondono differenti valori di E_F e quindi differenti T_C .

Dalla Figura 1-5 si nota come aumenta la T_C per diversi composti intermetallici in funzione di $n_{e/a}$. Variando la composizione delle leghe si hanno due asintoti. Per $n_{e/a} \sim 4,7$ si nota un asintoto che massimizza la T_C per molti composti A15 come V_3Ge , V_3Ga , V_3Si , Nb_3Sn , Nb_3Al e Nb_3Ge .

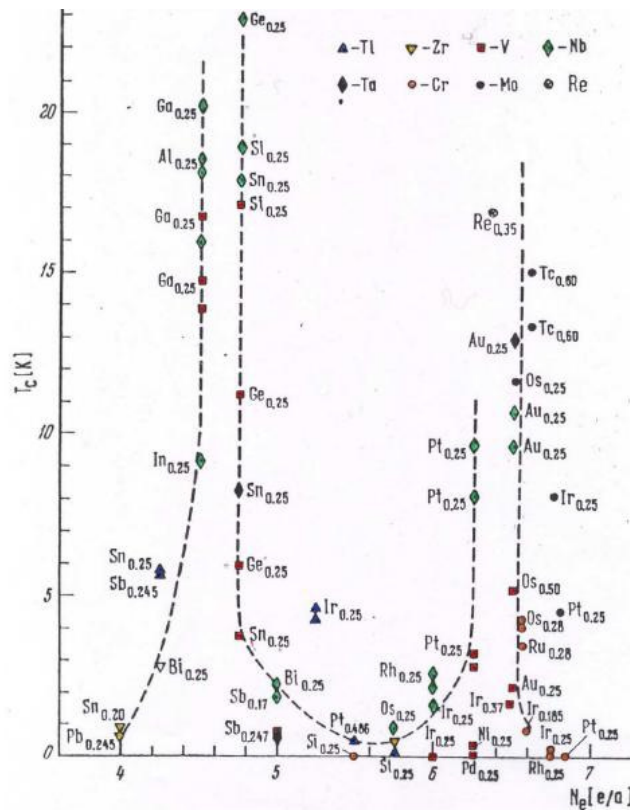


Figura 1-5: Andamento della T_C in funzione del numero di elettroni di valenza.

La peculiarità dei materiali A15 di avere delle catene di atomi A lungo le tre direzioni principali porta ad avere una densità elettronica essenzialmente monodimensionale, con un picco molto stretto al livello di Fermi, nella banda d . Dalle considerazioni appena fatte è quindi ben comprensibile come la T_C degli A15 sia più alta che nei metalli puri.

Una rottura nella continuità delle catene, causata da difetti e impurezze, porterebbe ad un arrotondamento dei picchi nella DOS mentre, in caso di sostituzione di atomi B con atomi A, si creerebbe un'altra banda d , competitiva a quella preesistente, che ne sottrarrebbe elettroni. In particolare per la sostituzione, va distinto il caso in cui l'elemento B è un elemento di transizione da quello in cui non lo è. Nel primo caso (Nb_3Sn e V_3Si) la variazione di stechiometria porta ad un

forte degrado delle proprietà, nel secondo caso (sistema $\text{Mo}_{1-x}\text{Re}_x$) il forte apporto di elettroni da parte del Re permette di mantenere un picco di $D(E)$ molto intenso anche per rapporti atomici diversi da A_3B .

Al di là di questa distinzione, comunque, le prestazioni superconduttive di questi intermetallici sono strettamente correlate al grado di ordine reticolare a lungo raggio, e quindi anche alla percentuale di impurezze, vacanze, difetti puntuali. Il grado di disordine reticolare è misurabile direttamente dalla resistenza residua, il cui aumento influisce su $D(E)$ allargandone i picchi ed abbassandone l'intensità in corrispondenza ad E_F , e di conseguenza diminuendo la T_C .

È ora necessario fare una distinzione importante che riguarda la struttura A15 e la stechiometria di tipo A_3B . All'interno dei composti A15 ci sono dei composti con stechiometria A_3B , tuttavia il materiale può presentare superconduttività anche per variazioni dal rapporto 3:1, purché i vincoli dimensionali relativi ai raggi atomici siano rispettati.

L'omogeneità della stechiometria è importante per evitare la formazione di fasi estranee, localizzate in modo disordinato nel materiale, le quali rompono l'ordine a lungo raggio. I difetti puntuali che comportano la sostituzione di atomi A in B sono molto meno influenti, ai fini della T_C , rispetto al caso opposto.

1.3.2 Il Nb_3Sn

La lega intermetallica tra Nb e Sn rappresenta un composto A15 con T_C massima di 18 K nella stechiometria A_3B . (Figura 1-6)

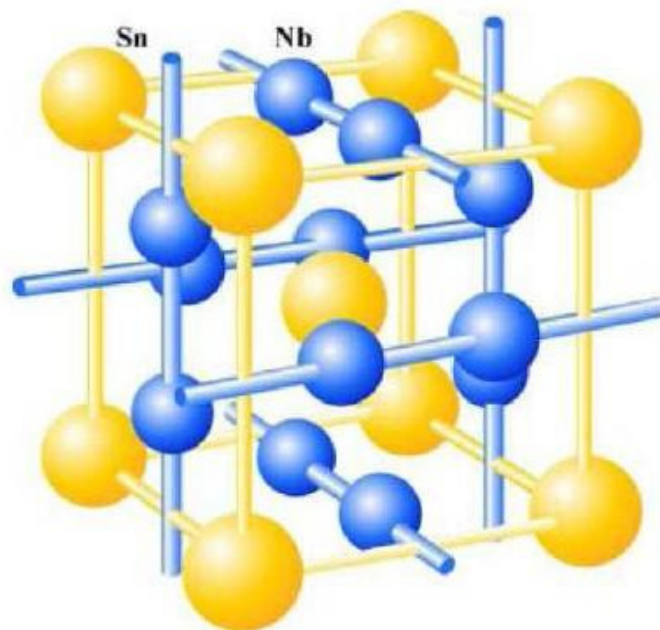


Figura 1-6: Struttura della cella unitaria di Nb_3Sn . Le catene di Nb (A) bisecano le facce del reticolo bcc di Sn (B)

Attualmente, il Nb_3Sn , è il solo materiale utilizzato in via sperimentale con successo in dispositivi in radiofrequenza ed è quindi, ad oggi, l'alternativa vincente al niobio massivo.

In riferimento al diagramma di fase in Figura 1-7, la lega Nb/Sn esiste in tre diverse fasi:

$\text{Nb}_{(1-\beta)}\text{Sn}_\beta$, con $0,18 \leq \beta \leq 0,25$, Nb_6Sn_5 e NbSn_2 .

Per concentrazioni di Sn al di fuori del range soprascritto, la temperatura critica si riduce fino a 2,8 K; le fasi Nb_6Sn_5 e NbSn_2 sono superconduttive, ma per temperature inferiori rispettivamente a 2,8 e 2,68 K.

La fase $\text{Nb}_{(1-\beta)}\text{Sn}_\beta$ con $0,18 \leq \beta \leq 0,25$ ha una stechiometria del tipo A3B con gli atomi di stagno che formano il reticolo cubico a corpo centrato e gli atomi di niobio costituiscono le catene laterali lungo le direzioni cristallografiche $\langle 100 \rangle$, $\langle 010 \rangle$ e $\langle 001 \rangle$.

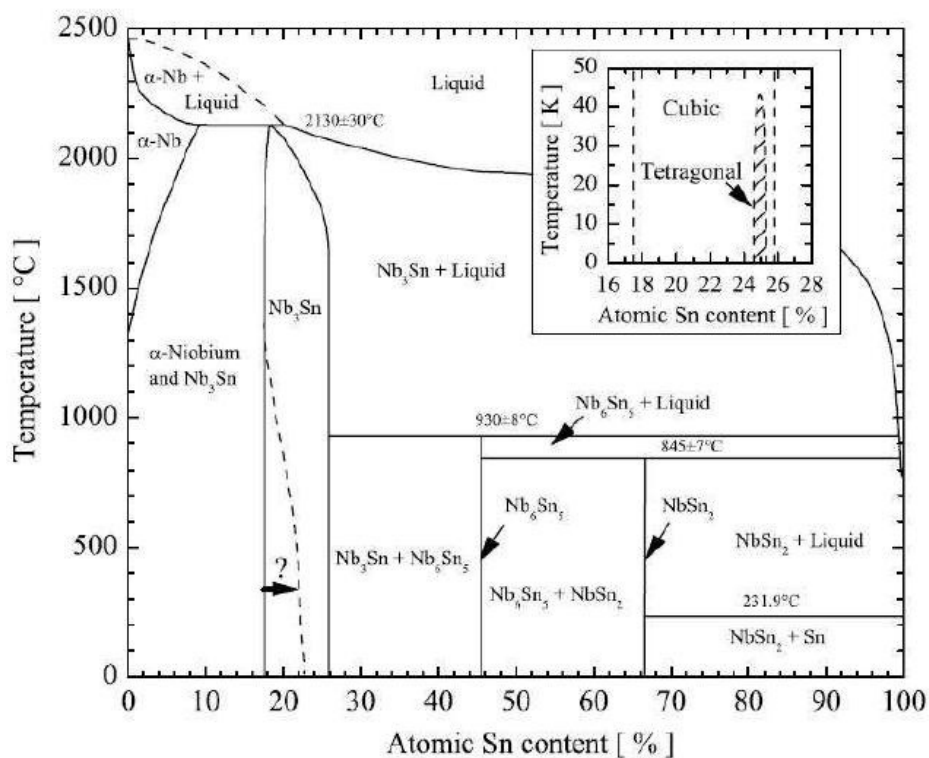


Figura 1-7: Diagramma di fase binario Nb-Sn di Charlesworth et al.⁴

Le catene di Nb sono estremamente compatte, con una densità lineare maggiore rispetto al cristallo di Nb puro bcc. Il Nb puro ha una distanza tra NV pari a 0,286 nm con un parametro reticolare a di 0,330 nm, contro il Nb_3Sn con distanza tra primi vicini di 0,265 nm e costante reticolare 0,529 nm.

La riduzione della distanza tra atomi di Nb suggerisce il fatto che il picco della banda d nella DOS si restringa maggiormente e si avvicini ancor di più al livello di Fermi aumentando la T_C della fase A15.

La carenza di atomi di Sn comporta l'occupazione dei siti vacanti da parte del Nb rompendo l'ordine a lungo raggio delle catene e modificandone il picco della banda d nella DOS allontanandolo dal livello di Fermi.

Per una maggiore comprensione delle potenzialità del Nb₃Sn, riporto due tabelle che riassumono le principali specifiche interessanti i materiali superconduttori.

Tabella I: Vengono riportati in ordine da sx a dx i valori di: costante reticolare, temperatura critica, energy-gap tra stato normalconduttivo e superconduttivo, campi magnetici critici e lunghezza di penetrazione di London (quanto il campo magnetico penetra all'interno del materiale prima di annullarsi).

<i>Proprietà superconduttive a confronto I</i>							
	a_0 [nm]	T_C [K]	$\Delta(0K)$ [meV]	$H_{C1}(0K)$ [KG]	$H_C(0K)$ [KG]	$H_{C2}(0K)$ [KG]	$\lambda_L(0K)$ [nm]
Nb	0,330	9,26	150	1,7	1,8	4	32,5
Nb ₃ Sn	0,529	18	3,35	0,5	5,4	300	100

Tabella II: Vengono riportati in ordine da sx a dx i valori di: resistività dello stato normalconduttivo, lunghezza di coerenza intrinseca, fattore di strong coupling e parametro di G-L.

<i>Proprietà superconduttive a confronto II</i>					
	$\rho_n(0K)$ [$\mu\Omega\text{cm}$]	ξ_0 [nm]	s	κ	k è detto parametro di Ginzburg-Landau ed è espresso da λ_L/ξ_0 a 0K
Nb	0,1	3,8	3,8	8,55	
Nb ₃ Sn	10	3,6	4	34	

1.4 Il Nb₃Sn in cavità di Nb

Il Nb₃Sn, in quanto facente parte della categoria dei materiali A15, è fragile, quindi difficilmente maneggiabile e non utilizzabile per la realizzazione di cavità massive. L'alternativa è la sintesi di film sottili sulla superficie di strutture acceleranti già formate e meccanicamente stabili.

Esistono diverse metodologie di sintesi di film sottili di materiali A15; via diffusione termica da fase solida, liquida o vapore, o utilizzando tecniche PVD e CVD. In ogni caso la maggior parte dei lavori reperibili in letteratura prevede l'utilizzo della diffusione termica di Sn sia da fase liquida che da fase vapore all'interno del substrato di Nb bulk.

Un metodo di sintesi promettente per perfezionare le prestazioni di cavità risonanti superconduttive è rappresentato dalla sintesi di strutture multilayer nanometriche.

La tecnica di interdiffusione di multilayer per la sintesi di film sottili di leghe bimetalliche consiste nella realizzazione su di un substrato di strati successivi dei due metalli puri a cui segue in un secondo tempo un trattamento termico del substrato.

Il trattamento termico è fondamentale per l'attivazione di processi di interdiffusione tra stati e fornisce l'energia necessaria per far avvenire la reazione tra gli elementi formando la fase stechiometricamente prefissata.

Lo spessore degli stati depositati è dell'ordine delle decine di nanometro e ha una duplice valenza: il rapporto tra gli spessori rispecchia la stechiometria del composto, inoltre l'energia di attivazione per la formazione di un'unica fase viene decisamente ridotta dall'alta energia superficiale dei film sottili e dalla brevità dei percorsi diffusivi tra i vari strati.

1.4.1 La diffusione termica di multilayer

Un interessante metodo di sintesi di cavità acceleratrici in niobio con superficie interna ricoperta di film superconduttore fu proposto da un gruppo di ricerca dell'Università di Napoli a metà anni '80⁵. Si ottenne un ricoprimento superficiale attivando termicamente l'interdiffusione di multilayer di elementi puri. In questo modo fu possibile realizzare un composto A15 sottoforma di film sottile depositando su un substrato degli strati successivi degli elementi puri costituenti. Il trattamento termico è indispensabile per l'attivazione del processo di interdiffusione e rendere possibile la reazione tra gli elementi e ricavare la fase stechiometrica interessante.

Nel lavoro sopra citato si mise a punto una tecnica di deposizione di multilayer di vanadio e silicio alternati su substrati di zaffiro. I parametri operativi sono consultabili nella **Error! Reference source not found.**

Tabella III: Condizioni operative tratte da: "Proprietes of Termally Diffused V₃Si Films⁵"

<i>Vuoto di base</i>	$\sim 10^{-9}$ mbar
Pressione operativa	$\sim 10^{-8}$ mbar
Deposition rate (V)	2 nm/s
Spessore (V)	~ 52 nm
Deposition rate (Si)	0,5 nm/s
Spessore (Si)	~ 25 nm
Successivo trattamento termico in vuoto da 1 a 4 ore a temperature comprese tra 600 e 900°C	

Per i campioni ottenuti vennero misurate la T_C , l'RRR e il valore del parametro reticolare attraverso la diffrazione ai raggi X, riscontrando valori molto vicini a quelli del materiale bulk. In Figura 1-8: Transizione di fase superconduttiva è riportata una transizione dallo stato normalconduttivo allo stato superconduttivo per un film di V₃Si. Si nota che la transizione è stretta ($\Delta T_C \leq 0,1K$) e la T_C è circa 16K.

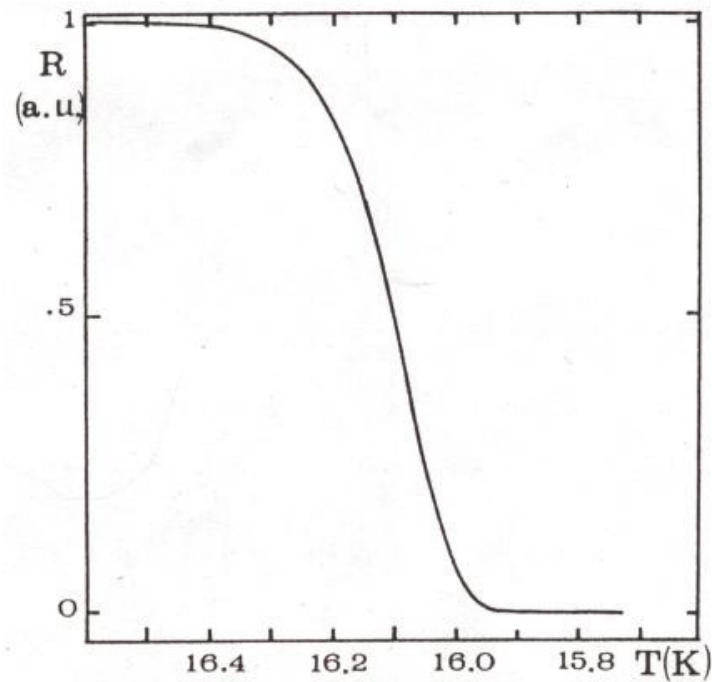


Figura 1-8: Transizione di fase superconduttiva di un campione di V₃Si ottenuto con deposizione via magnetron sputtering con tecnica multilayer e successivo trattamento termico⁵. Dalla figura si nota una transizione stretta con $\Delta T_C < 0,1K$ e T_C circa 16K.

In Figura 1-9 è riportato l'andamento della T_C in funzione della temperatura di annealing per un set di campioni provenienti dallo stesso turno di deposizione di V₃Si.

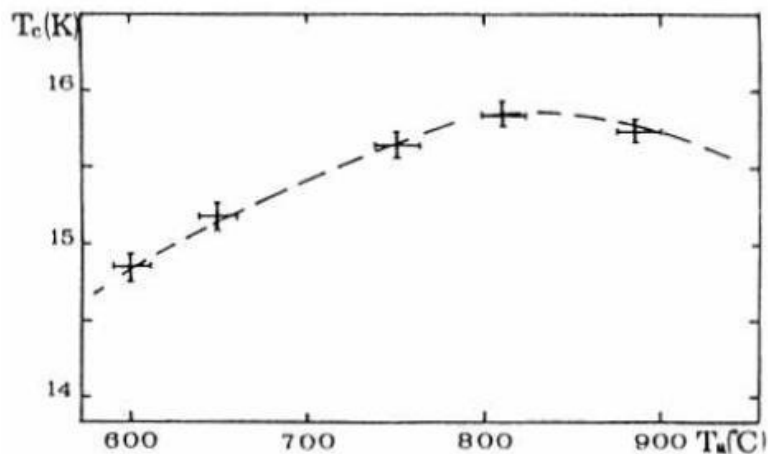


Figura 1-9: Nel grafico sono riportate le T_C in funzione della temperatura di annealing (T_a) per V₃Si sintetizzato via sputtering con tecnica multilayer e successivo annealing⁵.

Sulla base di questi risultati, studi successivi eseguiti presso i LNL - INFN esportarono la tecnica di deposizione di V₃Si per la sintesi di altri composti A15, quale il Nb₃Sn.

In Figura 1-10 riporto il grafico, ottenuto in un precedente lavoro di tesi⁶, equivalente al grafico in Figura 1-9 ma per la lega Nb₃Sn.

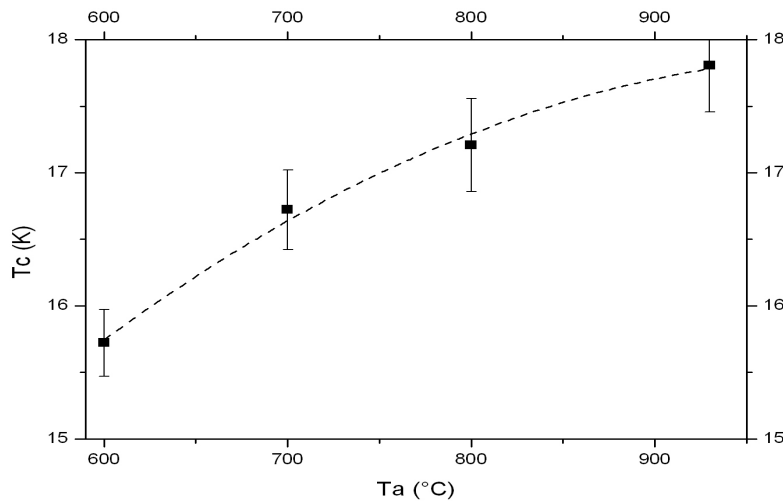


Figura 1-10: Nel grafico è riportata la T_C in funzione della temperatura di annealing (T_a) per Nb₃Sn ottenuto via sputtering con tecnica multilayer e successivo trattamento termico. I dati sono estrapolati da un precedente lavoro di tesi eseguito presso i LNL – INFN⁶. Dal grafico si denota un aumento della temperatura critica all'aumentare della temperatura di annealing, per tale motivo si è scelto eseguire il trattamento termico a 950°C dei campioni multistrato ottenuti dopo lo sputtering.

L'analisi dei dati dimostra che la tecnica di interdiffusione termica di multilayer nanometrici è efficace nella sintesi di leghe metalliche quali V₃Si o Nb₃Sn; sta a noi migliorare la tecnica ottimizzando i parametri di sintesi quali il tempo ed il rate di deposizione, la temperatura di trattamento termico e la sua durata.

1.5 Cenni sulla tecnica dello sputtering

Lo *sputtering* è un processo attraverso il quale si emettono atomi di un materiale, il *target*, dalla superficie di un solido (o di un liquido) mediante bombardamento di particelle energetiche quali ioni positivi di un gas inerte.

L'energia cinetica delle particelle incidenti è il fondamento per i fenomeni che avvengono sulla superficie del target, quando essa è maggiore dell'energia di legame degli atomi del solido, hanno luogo processi di riarrangiamento delle posizioni reticolari e di danneggiamento della superficie. Ad energie più elevate di almeno il quadruplo dell'energia di sublimazione del materiale bersaglio, si assiste ad un forte incremento di atomi espulsi dalla superficie del solido.

Lavorando in atmosfera controllata, composta principalmente da Argon, e applicando una differenza di potenziale tra target ed il resto della camera, si genera un plasma. Applicando il

potenziale, gli elettroni vengono accelerati dal catodo verso l'anodo. La probabilità non nulla di urtare un atomo di argon fa sì che durante l'urto l'elettrone sottrae un elettrone dal livello energetico più esterno all'argon, il quale si ionizza.

Lo ione Ar^+ risente del campo elettrico e viene accelerato verso il catodo (ovvero il target). L'impatto tra ione e atomi del target provoca un trasferimento di quantità di moto che rende possibile la polverizzazione del target sotto forma di particelle neutre che si condensano sul substrato.

L'emissione di un atomo per sputtering è il risultato di una catena di urti binari. Il materiale passa in fase gassosa per via meccanica anziché termicamente o chimicamente come avviene in altre tecniche di deposizione di film sottili. Ciò rende possibile depositare qualunque materiale con rese indipendenti dal materiale stesso.

Confrontando la Tabella IV, lo sputtering è un processo che coinvolge energie relativamente elevate.

Tabella IV: Energie impiegate in diversi fenomeni superficiali

<i>Processo fisico</i>	<i>Energia</i>
Bombardamento ionico	100 – 1000 eV
Energia di sublimazione degli atomi del target	2 – 10 eV
Energia cinetica degli atomi emessi per sputtering	10 – 40 eV
Energia cinetica degli atomi evaporati	0,2 – 0,3 eV
Energia di legame di atomi chemisorbiti	1 – 10 eV
Energia di legame di atomi fisisorbiti	0,1 – 0,5 eV

Il bombardamento di ioni di gas inerti, come l' Ar^+ , provoca anche l'emissione di elettroni secondari attraverso due meccanismi:

- Gli ioni, una volta giunti in prossimità della superficie, vengono neutralizzati da elettroni emessi per effetto campo; l'energia rilasciata può essere trasferita per via non radioattiva agli elettroni reticolari, causandone l'emissione;
- Quando gli ioni incidenti raggiungono una certa velocità, possono causare emissione cinetica di elettroni secondari.

L'emissione di elettroni secondari è necessaria per il sostentamento della scarica per lo sputtering attraverso un plasma.

Per ottenere una resa di sputtering migliore è necessario aumentare il numero di ioni prodotti per singolo elettrone. Questo può essere possibile incrementando la vita media del singolo elettrone, ovvero aumentando la lunghezza di percorso che l'elettrone compie prima di annichilirsi sull'elettrodo positivo. Applicando un campo magnetico parallelo alla superficie del catodo, gli elettroni vengono confinati nel target, rendendo il processo di sputtering molto più efficiente.

Un sistema *magnetron sputtering* consiste sostanzialmente in un diodo con confinamento magnetico degli elettroni. Il campo applicato influisce su due importanti effetti:

- Aumenta drasticamente la lunghezza di percorso degli ioni, e di conseguenza anche il numero di collisioni ionizzanti;
- Impedisce la diffusione di elettroni al di fuori del plasma.

In questo modo è possibile lavorare a pressioni più basse, o ottenere correnti più elevate (quindi *deposition rate* maggiori) a parità di pressione rispetto ad un sistema a diodo. Per contro i magnetron subiscono un forte surriscaldamento nella fase operativa, quindi necessitano di un efficiente sistema di raffreddamento.

Nello svolgimento di questo elaborato vengono adoperati due magnetron in configurazione planare, equipaggiati con target circolari, dal diametro di 2 pollici, rispettivamente di Nb e Sn (Figura 1-11). I magnetron vengono prodotti in serie presso il laboratorio di superconduttività.



Figura 1-11: A sx magnetron planare con target di Nb, a dx magnetron planare con target di Sn

Capitolo 2 Tecniche di caratterizzazione

In questo capitolo esporrò le tecniche adottate per analizzare le proprietà dei campioni ottenuti. Per caratterizzare film sottili superconduttori è fondamentale determinare la temperatura critica dello stato superconduttivo, inoltre si utilizza la diffrattometria ai raggi X per determinare la fase cristallina; la profilometria per avere una misura dello spessore del film; ed infine l'analisi al SEM per ottenere un'immagine della superficie ad alta definizione ed ad elevata profondità di campo.

2.1 Misura resistiva della T_C

La misura resistiva della temperatura critica dello stato superconduttivo si basa per l'appunto sulla misura della resistenza elettrica del film sottile di materiale superconduttore in funzione della temperatura.

La temperatura critica (si veda il paragrafo 1.2.2) è la temperatura alla quale il campione effettua la transizione superconduttiva, ovvero il punto oltre il quale la resistenza elettrica DC decade, idealmente, ad un valore inferiore ai limiti di sensibilità strumentali e quindi si assume essere nulla.

La resistenza elettrica in DC al di sopra della temperatura di transizione è descritta dalla relazione di Matthiessen:

$$(1-7) \quad \rho(T) = \rho_{th}(T) + \rho_{res}$$

dove $\rho_{th}(T)$ è la componente della resistenza causata da scattering elettrone-fonone e decresce con la temperatura, dato che le vibrazioni reticolari diminuiscono al decrescere della temperatura (congelamento fononico). La resistenza residua è rappresentata da ρ_{res} , indipendente dalla temperatura e causata da scattering tra elettroni e impurezze e difetti che interrompono la periodicità reticolare.

Dal rapporto di resistività residua β , definito da

$$(2-1) \quad \beta = \frac{R(300K)}{R(20K)} \equiv RRR$$

dove $R(20K)$ è la resistenza del campione appena prima della transizione superconduttiva; si ottiene una stima immediata della qualità del film. Maggiore è l' RRR , minore sarà la resistenza del film SC a basse temperature un momento prima della transizione e quindi migliore sarà la qualità del cristallo, o del policristallo, che si comporterà da superconduttore efficiente nello stato superconduttivo.

La misura è del tipo volt-amperometrico a quattro punte. In riferimento alla Figura 2-1, sul campione sono posizionati quattro contatti metallici, i due contatti più esterni iniettano corrente costante con polarità variabile, prodotta dal generatore di corrente *Keithley 220*; la caduta di tensione sui contatti metallici più interni, viene rilevata da un nanovoltmetro *Keithley 182*. Dalla legge di Ohm si ricava la resistenza del campione. Il metodo a quattro punte è utile per minimizzare la componente resistiva dei fili, dato che la resistenza del film è dell'ordine dei $\mu\Omega$.

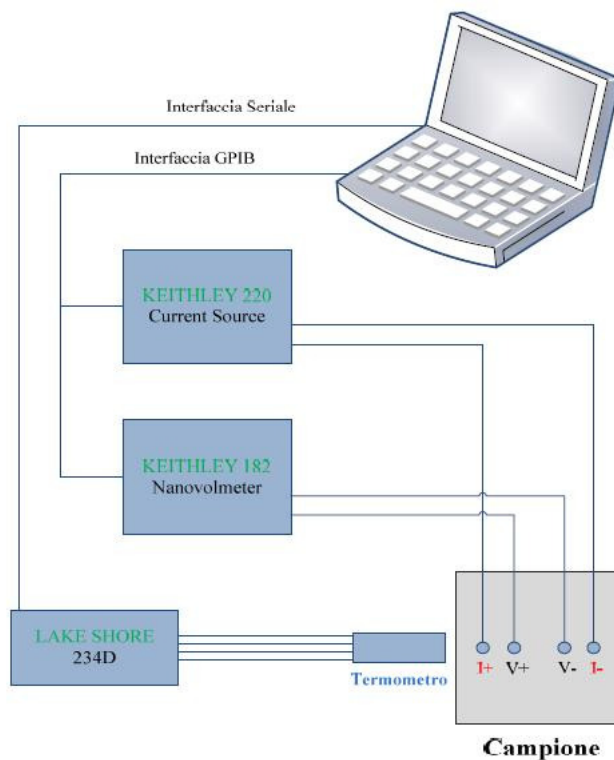


Figura 2-1: Rappresentazione schematica dell'apparato di misura resistiva della T_c .

La misura della temperatura è di tipo resistivo; lo strumento *LakeShore 234D* eroga $10\mu A$ in un termometro *Carbon Class*, calibrato da 1,4K a 325K e fornito dalla *LakeShore*, e rivela la tensione corrispondente. L'errore del termometro dichiarato dalla casa costruttrice è di 10 centesimi di Kelvin.

Le quattro punte sono premute su un film sottile, e non saldate. Tale configurazione può creare disturbi durante la misura, causati da variazioni delle resistenze di contatto dovute a contrazioni termiche che introducono errori sistematici.

Per annullare un errore di questo tipo, il generatore *Keithley 220* inverte con una determinata frequenza la polarità della corrente iniettata sul campione. Con questa procedura si ha una stima della tensione come valore medio di due valori eliminando la fonte di errore.

Le connessioni elettriche di termometro e quattro punte con i rispettivi strumenti sono prive di connettori, al fine di evitare resistenze di contatto. Inoltre i cavi elettrici sono rigorosamente

intrecciati a coppie: corrente con corrente e tensione con tensione, per evitare la presenza di campi magnetici indotti dalla presenza di spire.

Per raffreddare il campione fin oltre la temperatura critica si utilizza una apposita sonda che si introduce in un dewar di elio liquido.

Il sistema è interfacciato ad un PC con software dedicato in grado di generare in automatico la curva di resistenza su temperatura ed estrapolarne la T_C , la larghezza della transizione ΔT_C e l' RRR .

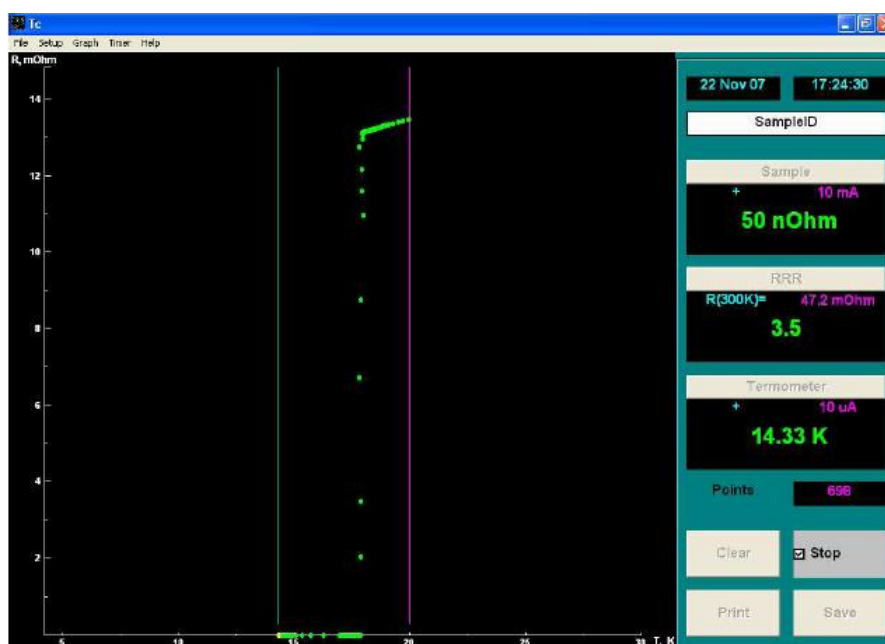


Figura 2-2: Schermata del software TcMeas durante una misura

La temperatura viene variata manualmente, regolando l'inserimento progressivo della sonda nel dewar in modo tale da tenere la testa della sonda a contatto con vapori di elio a temperatura sempre più bassa.

La procedura seguita è stata la seguente:

- Si monta il campione sulla testa della sonda con i contatti a quattro punte e si stringe la vite di fissaggio per ottenere un buon contatto tra le punte;
- Si attende che la lettura della temperatura si stabilizzi, dopodiché si avvia l'acquisizione con il software;
- Si inserisce la sonda all'imboccatura del dewar di elio e si stringe la flangia KF con l'apposita cravatta;
- Si ottiene quindi un lento raffreddamento della sonda evitando bruschi salti di temperatura lasciando termalizzare lentamente.

Dalla forma della transizione resistiva si possono ricavare informazioni utili per comprendere la qualità delle proprietà superconduttive del materiale.

La transizione del materiale è tanto netta quanto più il SC è omogeneo in composizione, oppure quanto più facilmente la corrente elettrica trova un cammino percolativo preferenziale tra aree del film a T_C minore. Questo concetto è più intuitivo schematizzandolo con un circuito ideali di resistenze in parallelo.

Nel caso ideale, si faccia riferimento alla Figura 2-3 (a), una transizione superconduttiva netta potrebbe celare la presenza di una o più fasi aventi T_C diverse, pertanto nei casi più estremi il SC potrebbe non essere puro pur presentando una transizione “a gradino”. Questa ipotesi può essere verificata dallo studio dell’RRR ma soprattutto dalla misura induttiva della T_C . Sfruttando l’effetto Meissner-Ochsenfeld si possono apprezzare le transizioni delle fasi aventi T_C minore. Man mano che la temperatura diminuisce e le varie fasi superconduttive transiscono, le linee di campo magnetico vengono escluse gradualmente permettendo di apprezzare un *phase shift* tra le bobine.

Analogamente al caso di una transizione superconduttiva netta, una transizione superconduttiva più larga può essere spiegata con un circuito ideale di tante resistenze in serie.

Il secondo caso ideale, si veda Figura 2-3 (b), aiuta a comprendere cosa succede nel caso di una transizione superconduttiva allargata. In questo caso il materiale non è un cristallo puro e la supercorrente incontra resistenze che su annullano gradualmente con la diminuzione della temperatura. La natura delle resistenze deriva da fasi superconduttive con diversi parametri reticolari, presenza di impurezze e bordi di grano.

I due casi ideali rappresentano gli estremi di un più complesso caso reale. In un SC reale avrò entrambi i contributi della rappresentazione di resistenze in parallelo e in serie. Per tale motivo, alla misura della T_C resistiva è necessario affiancare altre tecniche di analisi.

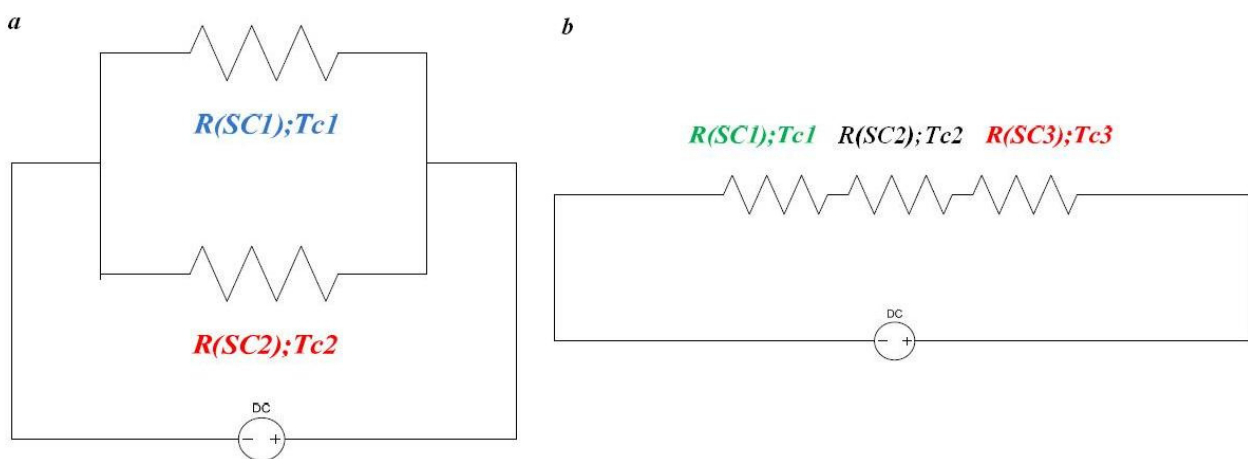


Figura 2-3: a) Circuito ideale di un SC eterogeneo composto da due fasi superconduttive $SC1$ e $SC2$ con $Tc1 > Tc2$, nel quale la supercorrente può percorrere un cammino percolativo preferenziale; b) Circuito ideale di un SC eterogeneo composto di tre fasi superconduttive $SC1$, $SC2$ e $SC3$ aventi $Tc1 > Tc2 > Tc3$ nel quale la supercorrente ha un unico percorso possibile.

2.2 Diffraattometria ai raggi X

Per avere informazioni sulla struttura interna e la composizione chimica dei film depositati sfruttiamo la tecnica di diffrazione ai raggi X. L'analisi diffraattometrica fornisce informazioni sulle fasi cristalline presenti nei film sottili, la dimensione e l'orientazione planare preferenziale dei grani, i parametri reticolari delle fasi presenti. È di particolare importanza, per le applicazioni a cui si rivolgono i materiali A15, indagare sul grado di disordine a lungo raggio nel film.

Il diffraattometro utilizzato è il "X'Pert-Pro" della Philips in configurazione θ - θ , e il principio di funzionamento è basato sulla nota condizione di diffrazione di Bragg: una radiazione di lunghezza d'onda λ incidente con angolo θ su un piano reticolare, distante d dal piano reticolare sottostante, viene riflessa ad un angolo $\theta'=\theta$, rispetto al piano, solo se è soddisfatta la relazione

$$(2-2) \quad 2d_{(hkl)} \sin \theta = n\lambda$$

Lo spettro di diffrazione viene acquisito inviando la radiazione in modo radente sulla superficie, e studiando la riflessione in funzione dell'angolo di campionamento del segnale diffratto. In questo modo è possibile approssimare $\sin \theta \sim \theta$, quindi lavorando a λ costante, si ha una proporzionalità diretta tra 2θ e n/d .

La sorgente di raggi X è un tubo catodico che sfrutta la radiazione $K\alpha$ del Cu con lunghezza d'onda pari a 1,5418Å. Il rivelatore è un contatore proporzionale, che misura la corrente generata dalla ionizzazione della miscela di argon e metano presenti all'interno per interazione coi raggi X che lo attraversano. Inoltre ci serviamo di un collimatore da 0,18° prima del detector per ridurre la dispersione angolare del fascio in entrata. Durante la scansione il fascio incidente è fisso, mentre il rivelatore ruota secondo parametri preimpostati dal software.

2.3 Microscopia elettronica a scansione

Nella tecnica SEM una sonda di elettroni con energia di qualche decina di keV è focalizzata sulla superficie del campione. Il fascio di elettroni esercita una scansione in forma di una serie di linee parallele. Durante la scansione avvengono diversi fenomeni sulla superficie sottoposta all'impatto elettronico; i più importanti per la microscopia elettronica sono:

- 1) emissione di elettroni secondari di qualche decina di eV di energia,
- 2) riemissione o riflessione di elettroni ad alta energia o retrodiffusi appartenenti al raggio primario, con generazione di raggi X.

La configurazione e la disposizione dei rivelatori dei due tipi di elettroni emessi sono tali da sfruttare le peculiarità del meccanismo di emissione.

Gli elettroni secondari, a causa della loro bassa energia, provengono dagli strati più superficiali del campione, e la loro intensità dipende molto dalla morfologia locale quindi, l'area mappata, è un'immagine ingrandita del campione. Gli elettroni secondari, consentono la costruzione di immagini ingrandite fino a 200.000X o più e per i microscopi ad alta risoluzione risolte fino alla decina di nm.

Gli elettroni primari invece, rilevano la presenza di composti diversi in un campione eterogeneo perché nell'impatto, data la loro elevata energia, eccitano gli elettroni delle shell più interne dei nuclei presenti. La decelerazione degli elettroni provoca l'emissione di raggi X caratteristici del nucleo, che determinano le righe dello spettro EDAX. Sovrapponendo l'immagine SEM ai dati EDAX, si può costruire una mappatura virtuale degli elementi sulla superficie del campione.

Lo strumento utilizzato per le misure SEM è il microscopio Philips XL-30, con filamento di tungsteno, in grado di fare anche misure EDAX.

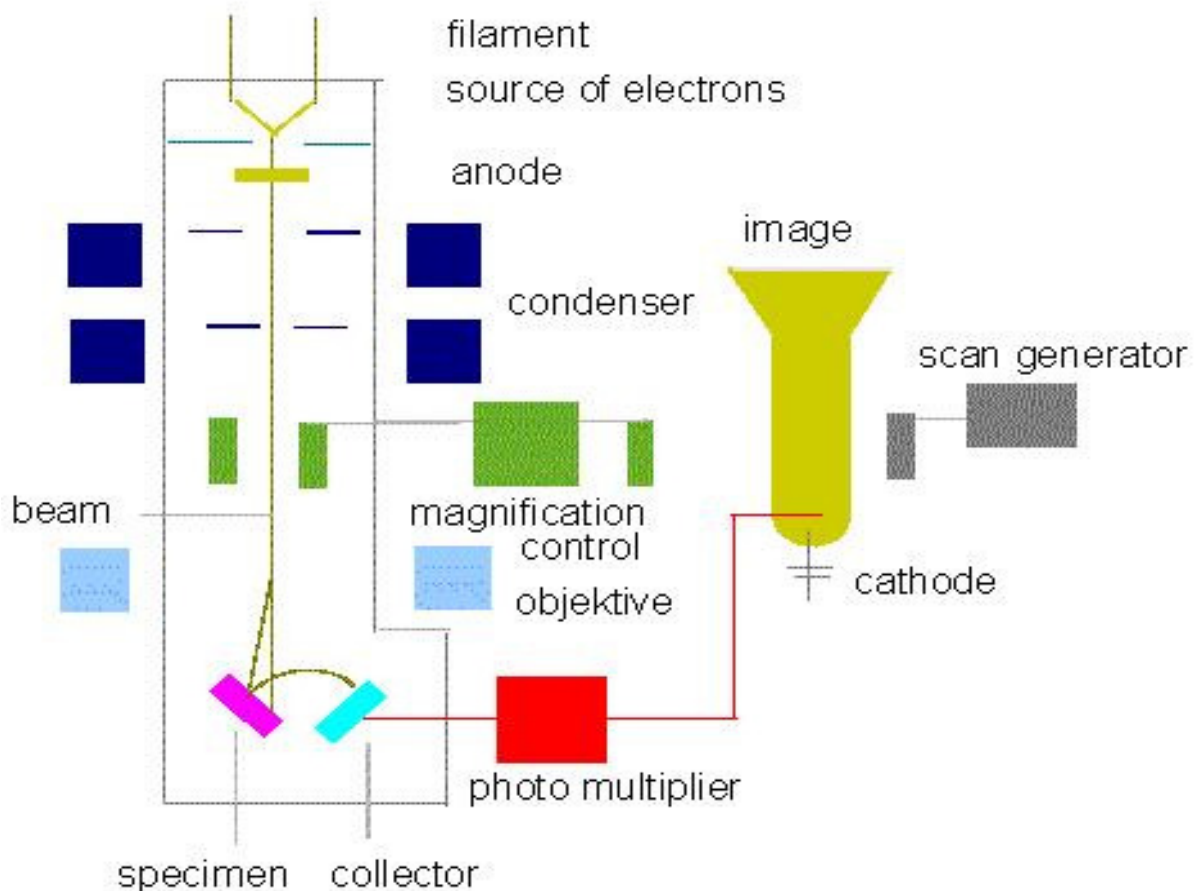


Figura 2-4: Schema di un apparato SEM

2.4 Profilometria

Per avere una stima dello spessore del film depositato su zaffiro, si utilizza un profilometro Veeco modello Dektat 8. Lo strumento è composto da una punta di diamante premuta, con forza costante fissata a 9 mg, sulla superficie del campione analizzato. Le asperità della superficie vengono trasmesse con un movimento verticale alla punta e al *cantilever* a cui è fissata. Le movimentazioni inducono la variazione della capacità di un condensatore dedicato all'acquisizione del segnale, convertito dal sistema ad un profilo visualizzato sullo schermo del pc.

Il campione da analizzare deve avere una zona non depositata in modo tale da poter misurare la differenza di altezza con la zona depositata. Per avere una zona non depositata, si maschera parte del substrato di zaffiro con un secondo zaffiro che genera un'ombra con un profilo netto.

La misura sui campioni avviene effettuando 5 diverse scansioni di 3 mm, su diversi punti di ciascun campione.

Per come vengono posizionati i campioni durante il processo di deposizione, non è possibile effettuare misure dello spessore del film al profilometro con i substrati di niobio, il quale in linea teorica sarà lo stesso date le condizioni di sputtering.

Capitolo 3 Sintesi di film sottili di Nb₃Sn

In questo capitolo viene esposto il metodo produttivo di film sottili Nb₃Sn su substrati di niobio e zaffiro. Il progetto del lavoro di tesi prevede lo studio della deposizione di multistrati di Nb e Sn su differenti substrati.

Da lavori precedenti sono stati ottenuti risultati incoraggianti per la produzione di Nb₃Sn su substrati di zaffiro: la tecnica di deposizione via magnetron sputtering di multilayer di Nb e Sn e successivo annealing ha reso campioni soddisfacenti con T_C di circa 18 K. Per questo motivo si è deciso di proseguire la ricerca e approfondire tale tecnica di sintesi su substrati di niobio.

Ad oggi, lavori precedenti hanno prodotto campioni di Nb₃Sn a multistrato solo su zaffiro, ma non su Nb. Comprendere come si comporta il film su substrato di niobio è fondamentale per mettere a punto una tecnica produttiva efficiente per cavità risonanti superconduttive.

3.1 Configurazione del sistema di deposizione planare

La tecnica di deposizione di multilayer di Nb e Sn si basa sull'utilizzo di sorgenti magnetron sputtering planari montate su un sistema da ultra alto vuoto (UHV).

La deposizione è stata effettuata su substrati di niobio 20x10x3mm e zaffiro 10x10mm fissati ad un portacampioni rotante equidistante dalle sorgenti a cui si affaccia.

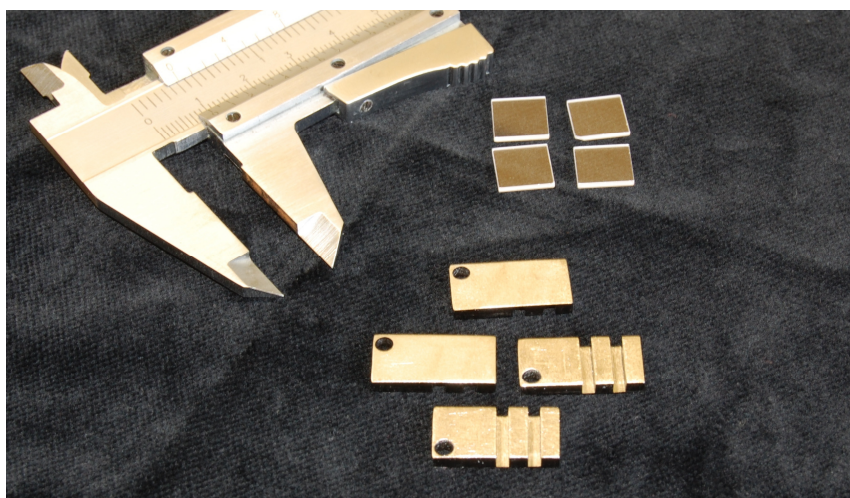


Figura 3-1: In alto i substrati di zaffiro 10x10. In basso i substrati di Nb; il foro Ø 2mm serve al fissaggio del substrato al piatto rotante; il lato anteriore è il lato liscio, ovvero quello destinato alla deposizione del film; il lato posteriore è quello che presenta le scanalature, le quali servono ad agevolare il taglio del campione necessario per l'analisi in sezione del film al SEM. In questo modo da ogni substrato di Nb si ricavano tre frammenti per l'analisi al SEM.

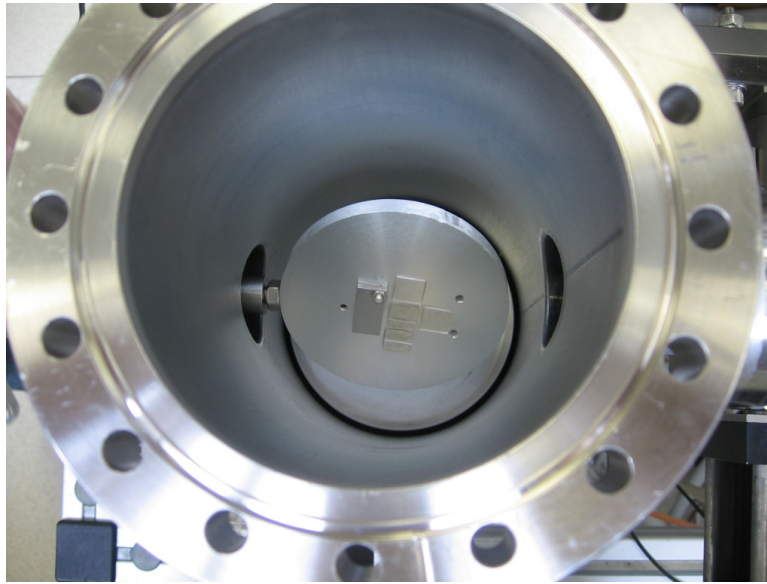


Figura 3-2: Nella foto si vede il piatto rotante con i campioni appena prima della chiusura della camera da vuoto. A sx è fissato con una vite il substrato in Nb; a dx gli zaffiri. Su ogni faccia del piatto rotante vengono fissati 1 substrato di Nb e 5 substrati di zaffiro. Di questi ultimi 2 sono mascherati a metà da un terzo zaffiro in modo da poter studiare il profilo di deposizione.

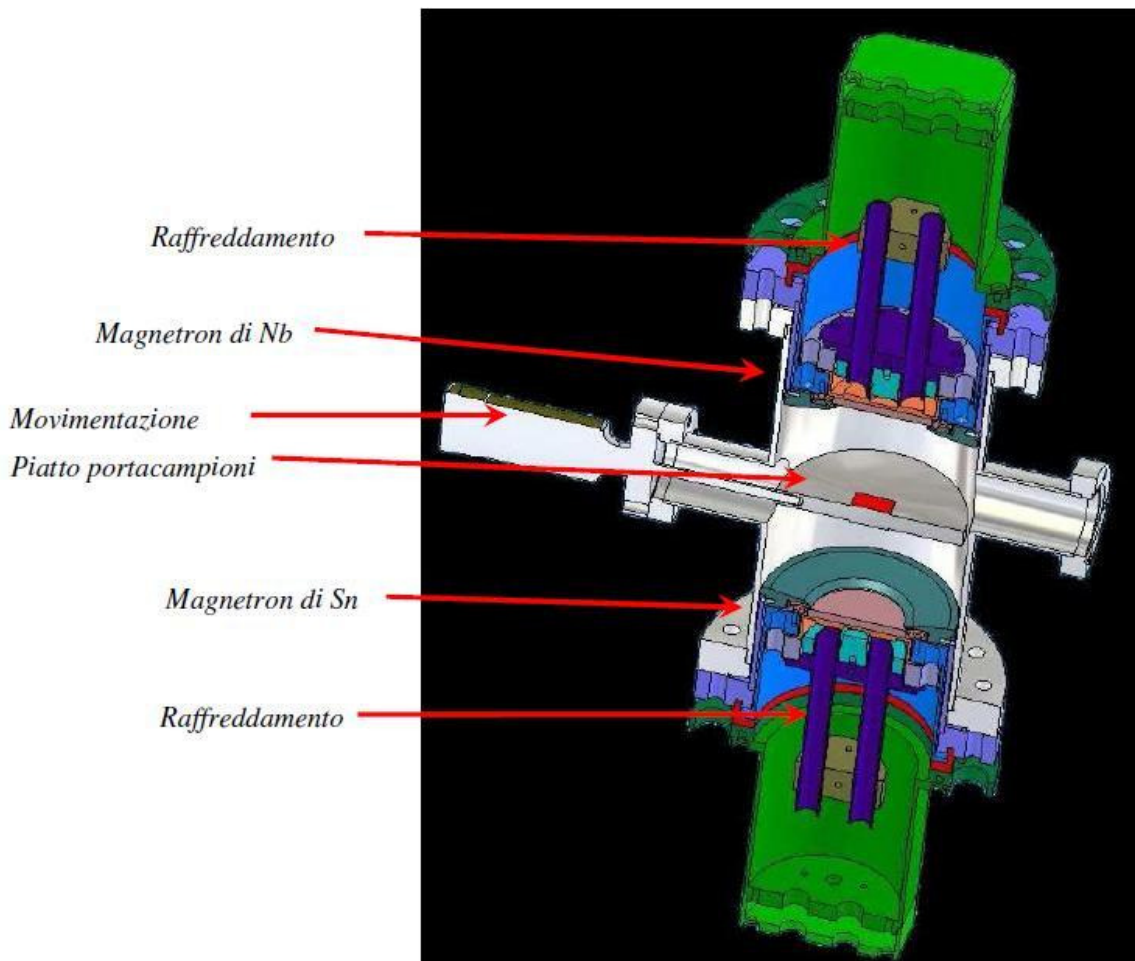


Figura 3-3: Schema in sezione del sistema da sputtering con magnetron planari.

Dalla rappresentazione in sezione del sistema Figura 3-3 si ha un'idea del sistema utilizzato. Il portacampioni è collegato ad un passante rotante motorizzato. Il sistema è assemblato sul sistema da UHV denominato sistema a quattro camere, in quanto costituito da quattro diversi sistemi da vuoto pompati centralmente da un'unica pompa turbomolecolare. Le camere sono isolate dalla camera centrale attraverso valvole all-metal. Il gruppo di pompaggio consta di una pompa da UHV turbomolecolare da 60 litri al secondo e una pompa rotativa da 20 m³/h. Tutte le flange e le connessioni del sistema da UHV sono di tipo Conflat o Cajon con guarnizione in rame monouso. Il sistema è provvisto di un vacuometro a doppio sensore, un sensore a ionizzazione e un Bayard-Alpert.

3.1.1 Deposizione dei campioni

In riferimento ad un precedente lavoro di tesi⁶, l'obiettivo dell'esperimento è la sintesi di campioni multilayer di Nb e Sn con diverse concentrazioni di Nb, per ottenere la giusta composizione stechiometrica del composto. Il trattamento termico, successivo alla deposizione, è il medesimo per tutti i campioni, ed avviene a 950°C.

L'esecuzione dell'esperimento avviene secondo il seguente ordine:

- *Pulizia*

Tutti i substrati, e i componenti smontabili da introdurre nella camera da vuoto vengono puliti con una procedura che comprende: sgrassaggio e lavaggio con acqua deionizzata e sapone sgrassante basico della ditta NGL Rodaclean in ultrasuoni a 40°C per un'ora; doppio risciacquo in acqua deionizzata da dieci minuti; risciacquo con etanolo; asciugatura con azoto.

[tempo di esecuzione 2h]

- *Montaggio dei campioni*

Il portacampioni consiste in un disco di alluminio, di 80 mm di diametro e 8 mm di spessore, con un foro filettato M5 sul bordo circolare lungo l'asse longitudinale, per il fissaggio al passante rotante da vuoto. Per ogni sessione di sputtering vengono fissati 5 zaffiri (2 zaffiri mascherati da un terzo zaffiro, utile per la misura al profilometro, e altri 2 zaffiri liberi) e un substrato di Nb su ciascun lato. I substrati di Nb sono ancorati al portacampioni con una vite, mentre gli zaffiri vengono fissati con pasta d'argento. Fissato il portacampioni al passante rotante, si può chiudere la camera e avviare il pompaggio. Una volta raggiunto un vuoto dell'ordine di 10⁻⁶ mbar si avvia il baking per almeno 30h. [tempo di esecuzione del montaggio dei campioni 1h30']

- *Deposizione del film multilayer*

Raggiunto un vuoto di base di circa 10^{-9} mbar si procede con il processo di sputtering. Si collegano i magnetron agli alimentatori di corrente, e il motore rotante con il controller interfacciato al PC. Si inietta argon in camera fino alla pressione di circa $8 \cdot 10^{-3}$ mbar e si inizia il processo alimentando i magnetron.

Nelle diverse deposizioni si è deciso di mantenere la corrente di alimentazione del target di stagno - I(Sn) - costante ad un valore di 0,15 A, e variare la corrente del target di niobio.

Gli altri parametri caratterizzanti la deposizione sono la pressione in camera ($8 \cdot 10^{-3}$ mbar), la velocità di rotazione del portacampioni è 13 secondi al giro, il vuoto di base sempre dell'ordine di 10^{-9} mbar.

La scaletta, in ordine temporale, della sessione di sputtering viene riportata di seguito. È necessario specificare che entrambe le sessioni di sputtering sono indipendenti, e ognuna genera campioni identici.

1. Deposizione di uno strato cuscinetto di Nb per 2'30'' con $I(\text{Nb}) = 1,23$ A
2. Deposizione di multilayer (ML) di Sn e Nb per 20' con $I(\text{Sn}) = 0,15$ A e $I(\text{Nb})$ variabile
3. Deposizione di un overlayer di Nb per 4' con $I(\text{Nb}) = 1,23$ A

Riporto di seguito una tabella riassuntiva delle due sessioni di sputtering eseguite.

Tabella V: Dettaglio delle sessioni di sputtering

	<i>Sessione I</i>	<i>Sessione II</i>
$I(\text{Nb})$ [A]	1,50	1,80
$I(\text{Sn})$ [A]	0,15	0,15
$\frac{I(\text{Nb})}{I(\text{Sn})}$	10	12

Confrontando le intensità di corrente dei magnetron, si nota che nelle diverse sessioni di deposizione si mantiene costante lo spessore degli strati di stagno, e si varia lo spessore del niobio aumentandone la corrente del magnetron.

Lo strato cuscinetto di niobio è utile per evitare la delaminazione del film durante il trattamento termico; la deposizione di un overlayer di niobio serve a prevenire il possibile impoverimento di stagno durante l'*annealing* dei campioni.

[tempo totale di deposizione 26'30'', tempo totale della sessione 2h]

- *Annealing dei campioni*

Successivamente alla deposizione del multilayer è necessario trattare termicamente i campioni ottenuti per attivare l'interdiffusione tra le fasi di niobio e stagno. Dopo ogni deposizione otteniamo 2 set composti da 1 substrato di niobio con film depositato, 2 zaffiri con deposizione a gradino da analizzare al profilometro e 3 zaffiri con deposizione sull'intera superficie da trattare termicamente.

Dei campioni ottenuti, si è scelto di trattare termicamente soltanto tre campioni per ogni deposizione, ovvero uno con substrato in niobio e due zaffiri. In questo modo l'*annealing* avviene su 6 campioni:

1 Nb + ML Nb e Sn con $I(\text{Nb})/I(\text{Sn})$ pari a 10

2 zaffiro + ML Nb e Sn con $I(\text{Nb})/I(\text{Sn})$ pari a 10

1 Nb + ML Nb e Sn con $I(\text{Nb})/I(\text{Sn})$ pari a 12

2 zaffiro + ML Nb e Sn con $I(\text{Nb})/I(\text{Sn})$ pari a 12

Il trattamento termico viene eseguito in una seconda camera da vuoto del sistema a quattro camere, utilizzando un fornello da UHV riscaldato da una lampada IR. Il forno è montato su una flangia CF100 ed è composto da una piastra riscaldante dal diametro di 5 cm, inoltre sono presenti due termocoppie per misurare la temperatura sulla piastra riscaldata e nella fornace. Variando l'intensità di corrente della lampada si regola la temperatura del processo.

Per garantire un buon contatto termico e fissare i campioni alla piastra riscaldante si utilizza pasta d'argento. Si raggiunge il vuoto con pressione in camera pari a $1,5 \cdot 10^{-8}$ mbar e si avvia il baking della camera scaldando la fornace a 150°C , in modo tale da desorbire eventuali gas dalle superfici, quindi si esegue il trattamento termico raggiungendo circa 950°C in 30' e mantenendo tale temperatura per 25'. Al termine del trattamento si spegne e si lascia raffreddare il fornello in vuoto.

[tempo totale di annealing ~ 1h; tempo totale di esecuzione della sessione ~ 5h]

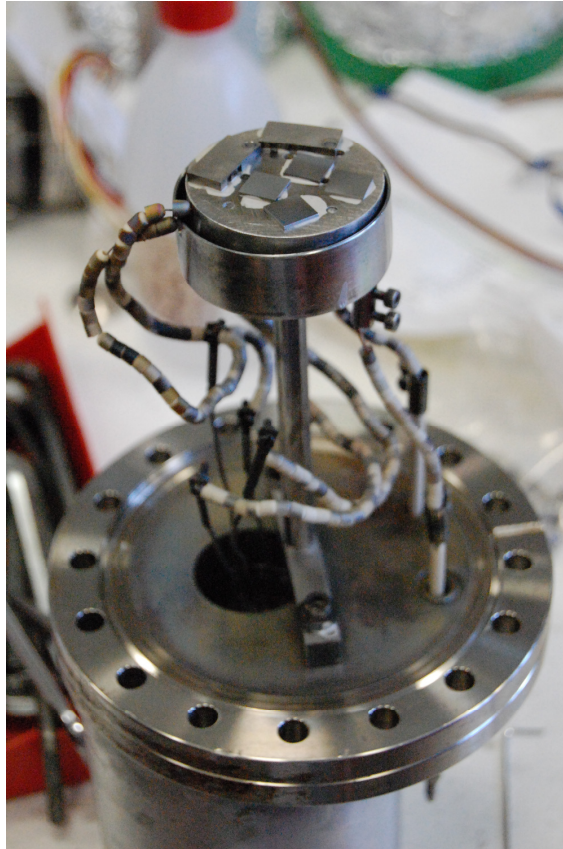


Figura 3-4: Il forno per il trattamento termico.

A questo punto, i campioni a nostra disposizione per ogni sessione di sputtering sono i seguenti:

- 4 zaffiri con film depositato su metà della superficie, non trattati termicamente, utili per le analisi al profilometro;
- 1 zaffiro con film depositato sull'intera superficie, non trattato termicamente, utile per un eventuale trattamento termico alternativo;
- 2 zaffiri con film depositato sull'intera superficie, trattati termicamente (secondo quanto appena esposto), utili nell'analisi della qualità del film;
- 1 substrato in niobio con film depositato, trattato termicamente, utile per la scansione al SEM e al diffrattometro.

Di seguito vengono riportati i risultati significativi relativi alle analisi effettuate.

3.2 Determinazione della T_C , ΔT e RRR

La misura resistiva è utile nella valutazione del grado di purezza dei campioni ottenuti. Purtroppo, durante il processo di annealing abbiamo riscontrato complicazioni nell'acquisizione della temperatura, ovvero la termocoppia destinata alla misura della piastra riscaldata, probabilmente per un cattivo contatto con la stessa, non indicava temperature superiori a 600°C. Infatti quando la piastra riscaldante, di *Inconel*® , era incandescente la termocoppia leggeva circa 600°C, invece con un rilevatore di sorgenti IR la temperatura misurata era 950°C. Il trattamento termico è stato interrotto dopo circa 30'' data non accurata precisione nel determinare la temperatura del processo. Sarà spunto di un eventuale lavoro futuro eseguire un trattamento termico più lungo con accuratezza migliore nell'acquisizione della temperatura.

In un precedente lavoro di tesi⁷ i campioni ottenuti con la medesima tecnica venivano trattati a diverse temperature per 3 ore. In questo caso l'intenzione era quella di capire se la temperatura avesse un ruolo decisivo nella buona riuscita dell'annealing. Dai risultati ottenuti si capì che le proprietà superconduttive del film miglioravano notevolmente per annealing a temperature intorno a 930°C. Naturalmente non è la sola temperatura che determina le caratteristiche dei campioni; la durata del trattamento termico è un ulteriore fattore limitante per l'interdiffusione del multilayer depositato.

In Figura 3-5 è riportato il grafico delle T_C dei campioni trattati termicamente. Il valore della temperatura di transizione si ricava dalle equazioni (3-1) e (3-2):

$$(3-1) \quad T_C = \frac{T_{(90\%)} + T_{(10\%)}}{2}$$

$$(3-2) \quad \Delta T_C = \frac{T_{(90\%)} - T_{(10\%)}}{2}$$

dove $T_{(90\%)}$ è la temperatura alla quale la resistenza ha un valore pari al 90% del valore prima dell'inizio della transizione, $T_{(10\%)}$ è la temperatura alla quale la resistenza ha un valore pari al 10% del valore prima dell'inizio della transizione; ΔT_C rappresenta invece la semilarghezza della transizione.

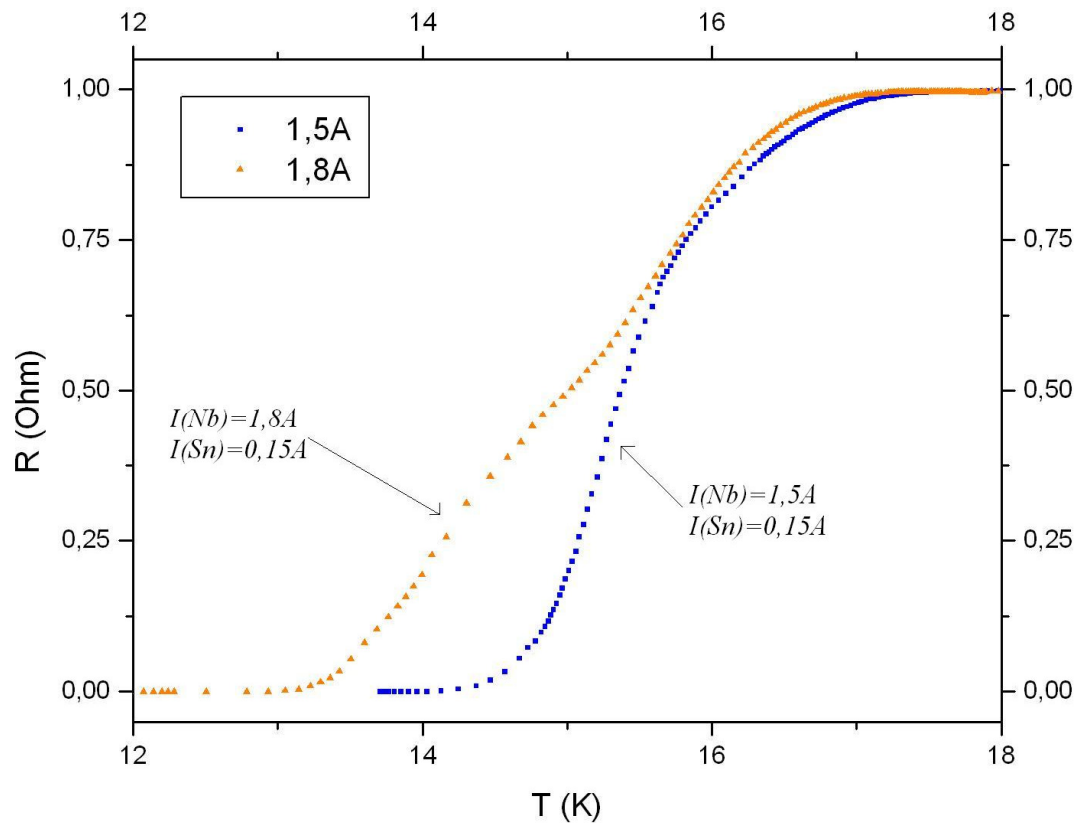


Figura 3-5: Nel grafico sono riportate le curve di transizione da fase normalconduttiva a superconduttiva per due campioni ottenuti su substrato di zaffiro. La curva blu (punti) è riferita al campione ottenuto con la prima sessione di deposizione, ovvero con $I(Nb) = 1,5 A$; la curva arancione (triangoli) è riferita al campione depositato nella seconda deposizione di sputtering, ovvero con $I(Nb)$ pari a $1,8 A$. Dal grafico si nota una transizione netta e piuttosto stretta per il campione $I(Nb)=1,5 A$ mentre rilevo una transizione allungata e con T_c inferiore per il campione con $I(Nb)=1,8 A$. Tale dato indica che dalla deposizione con $1,8 A$ ottengo campioni con un eccesso di Nb, il quale impedisce la completa formazione della fase $A15 Nb_3Sn$.

Nel grafico in Figura 3-5 è possibile osservare le transizioni dallo stato normalconduttivo allo stato superconduttivo per i campioni depositati su zaffiro. Dalla forma della curva del campione con $I(Nb) = 1,8A$ si nota una transizione non molto definita. È possibile che il campione non sia composto di solo Nb_3Sn , ma anche di altre fasi che transiscono a temperature inferiori. La presenza di fasi diverse può essere accertata con l'analisi ai raggi X, esposta nel paragrafo 3.3.

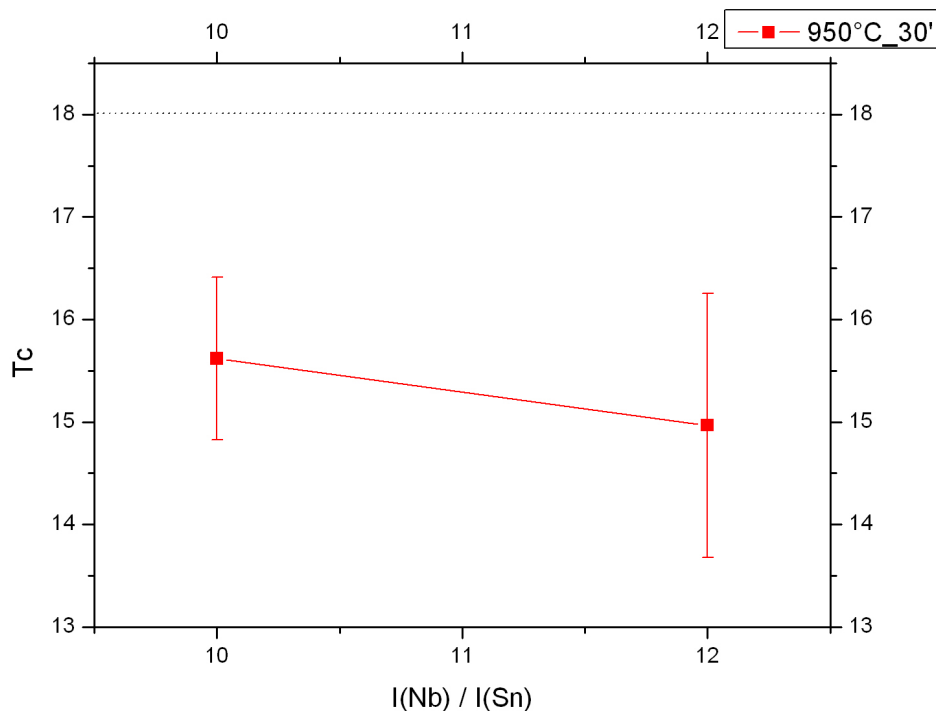


Figura 3-6: Grafico comparativo delle T_c in funzione del rapporto tra correnti. I campioni sono stati trattati termicamente a 950°C per 30'. La linea tratteggiata indica la T_c teorica del Nb_3Sn bulk pari a 18K.

La temperatura critica di transizione migliore ottenuta è $T_c = (15,6 \pm 0,8)\text{K}$.

Le temperature trovate non sono molto soddisfacenti se confrontate con la temperatura critica del Nb_3Sn bulk pari a 18K. Inoltre si nota dal grafico in Figura 3-6 come la deposizione con $I(\text{Nb})$ pari a 1,8A produca un eccesso di niobio che peggiora la qualità del film sintetizzato.

Di seguito viene riportata una tabella riassuntiva dei dati caratteristici ottenuti dalle analisi resistive.

Tabella VI: Di seguito sono riportati i valori di T_c , ΔT_c e RRR ottenuti per i campioni su substrato di Nb

	T_c	ΔT_c	RRR
I(Nb) 1,5A	15,6	0,8	1,73
	15,5	1,3	1,68
I(Nb) 1,8A	15,0	1,3	1,03
	14,6	1,7	1,13

3.3 Acquisizione del diffrattogramma XRD

Dall'analisi ai raggi X è possibile ricavare la composizione del film ottenuto. I campioni analizzati vengono prima trattati termicamente, in modo tale da sintetizzare la fase desiderata.

Confrontando i picchi degli spettri con quelli della letteratura, è possibile caratterizzare i campioni ottenuti.

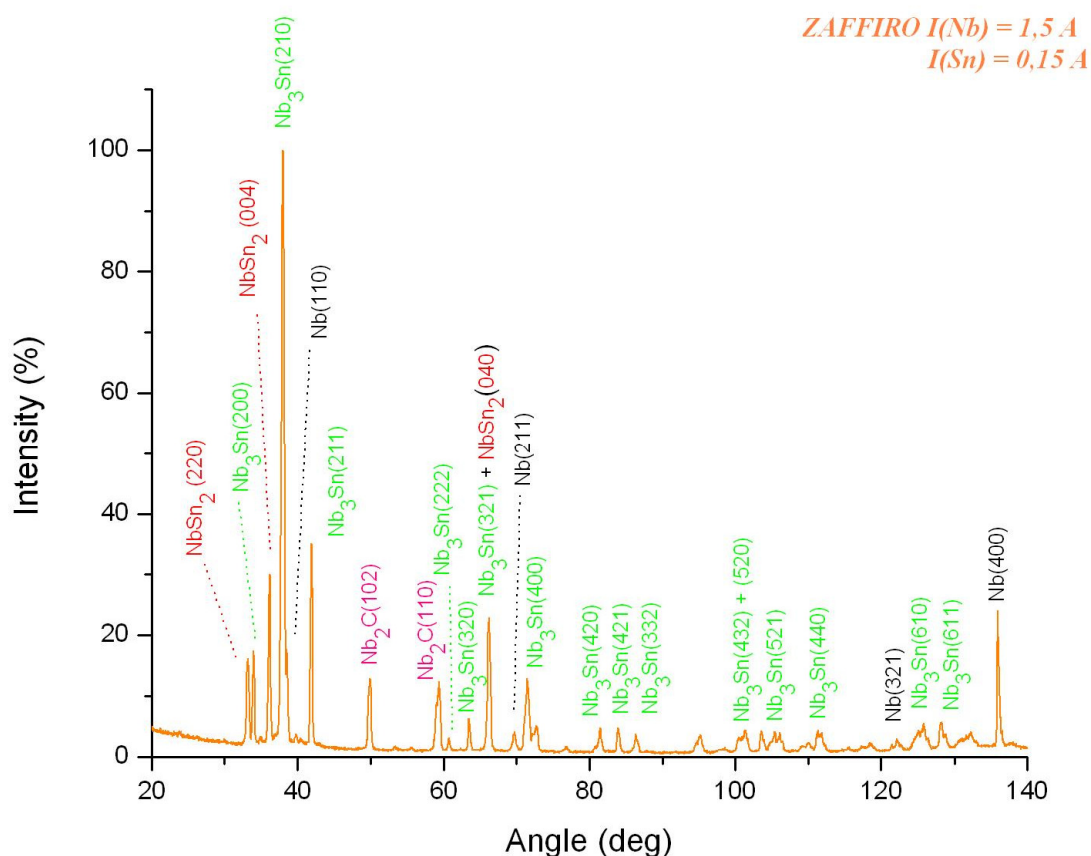


Figura 3-7: Diffrattogramma del campione ottenuto su substrato di **zaffiro** con $I(\text{Nb}) = 1,5 \text{ A}$ e trattato termicamente a 950°C . I piani segnati in verde sono quelli corrispondenti ai picchi della fase Nb_3Sn . Le altre fasi sono contraddistinte da diversi colori. Dal grafico si nota che la maggior parte dei picchi presenti fanno parte della fase Nb_3Sn ; inoltre sono presenti fasi indesiderate quali NbSn_2 , Nb puro e Nb_2C .

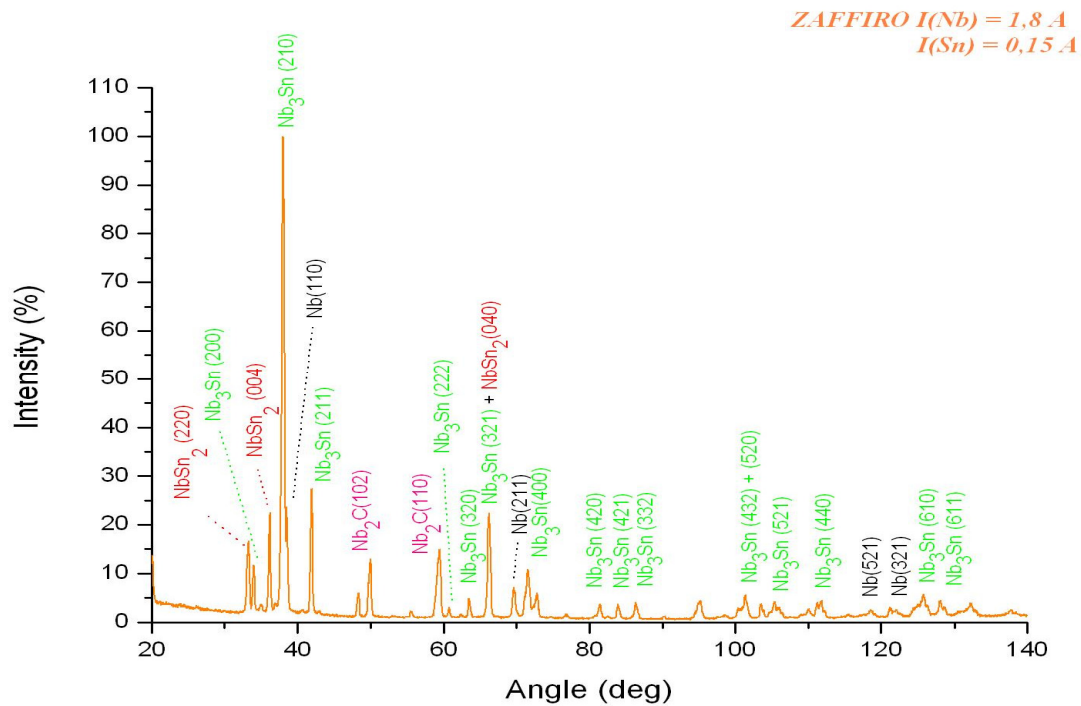


Figura 3-8: Diffrattogramma del campione ottenuto su substrato di **zaffiro** con $I(\text{Nb}) = 1,8A$ e trattato termicamente a 950°C .

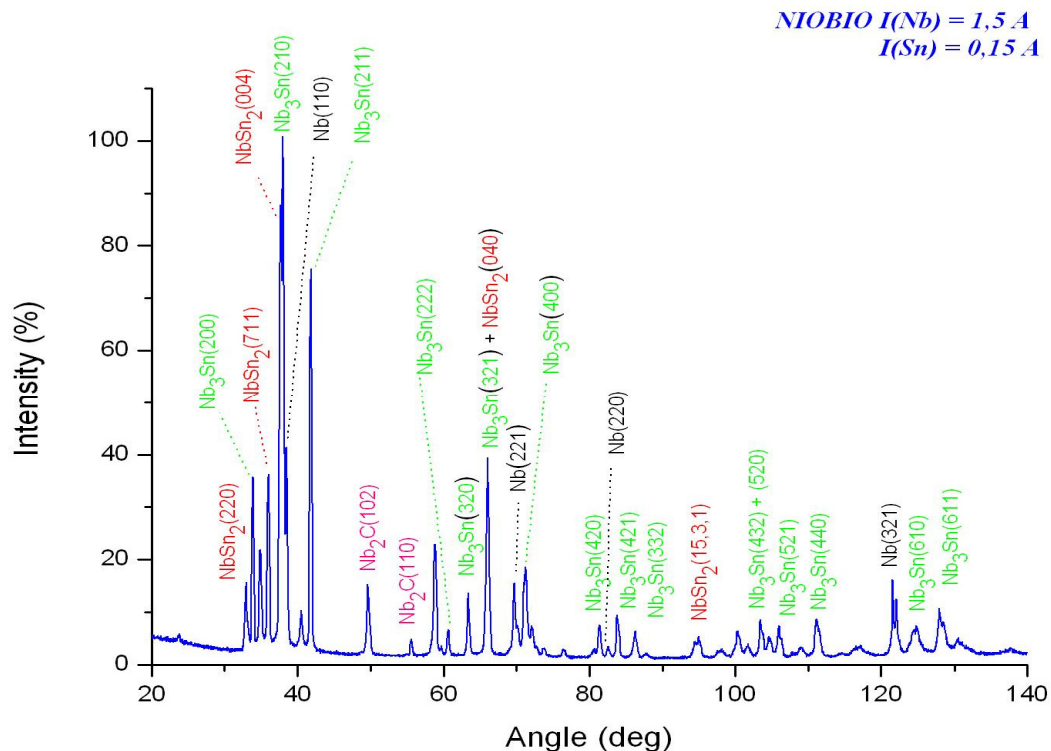


Figura 3-9: Diffrattogramma del campione ottenuto su substrato di **niobio** con $I(\text{Nb}) = 1,5A$ e trattato termicamente a 950°C . I piani segnati in verde sono quelli corrispondenti ai picchi della fase Nb_3Sn . Le altre fasi sono contraddistinte da diversi colori. Nella prima parte dello spettro sono presenti una quantità maggiore di picchi rispetto agli spettri su substrato di zaffiro, in particolare è presente il picco $\text{NbSn}_2(711)$, $\text{NbSn}_2(004)$, $\text{Nb}(110)$ e $\text{Nb}_3\text{Sn}(211)$ molto più intensi. Anche i picchi verso la parte finale dello spettro sono molto più intensi [$\text{Nb}(321)$, $\text{Nb}_3\text{Sn}(611)$]. Dal grafico si nota che la maggior parte dei picchi presenti fanno parte della fase Nb_3Sn ; inoltre sono presenti fasi indesiderate quali NbSn_2 , Nb puro e Nb_2C .

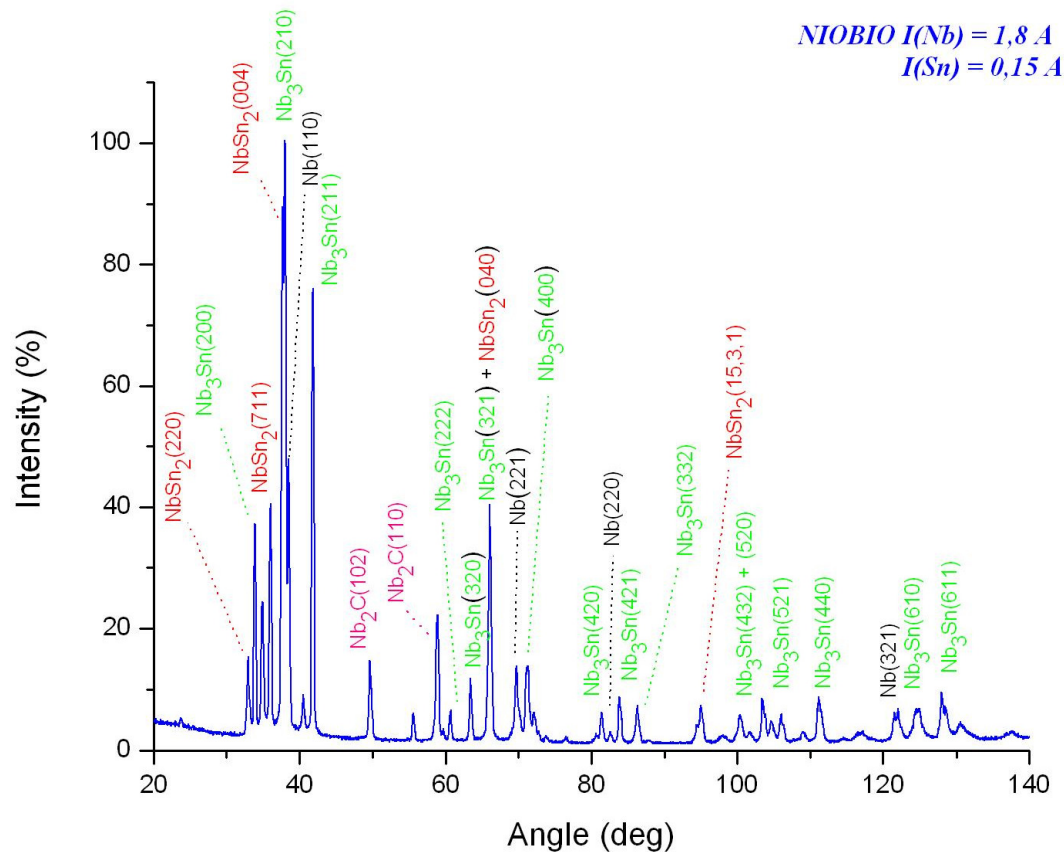


Figura 3-10: Diffrattogramma del campione ottenuto su substrato di **niobio** con $I(\text{Nb}) = 1,8 \text{ \AA}$ e trattato termicamente a 950°C .

Dallo studio dei campioni al diffrattometro è possibile caratterizzare i campioni ottenuti. Confrontando gli spettri acquisiti risulta evidente la non omogeneità dei campioni ottenuti; la presenza di fasi diverse da quella di Nb_3Sn compromette notevolmente le proprietà superconduttive.

L'analisi ai raggi X a messo in mostra la presenza di fasi estranee a quella desiderata quali NbSn_2 e Nb_2C . La presenza di quest'ultima fase è ingiustificata; la possibilità di contaminazione può essere avvenuta durante il trattamento termico. È possibile che nella fornace si siano liberati residui carboniosi dalle pareti. È facile pensare che i campioni a 950°C abbiano adsorbito carbonio e formato il composto Nb_2C .

3.4 Analisi al SEM

Per analizzare i campioni, su substrato di niobio, al SEM è necessario prepararli con un'apposita pastiglia di resina epossidica. La procedura è la seguente: si taglia parte del campione, prima del trattamento termico, lungo una linea guida preventivamente preparata in modo tale da non rovinare il film depositato. Il campione tagliato viene inserito in uno stampo cilindrico riempito e riempito con una resina epossidica. Il campione va inserito in maniera tale da mostrare sulla superficie superiore dello stampo la sezione trasversale del substrato con il film deposto. Dopo un'attenta ed accurata lappatura della superficie da analizzare, si procede ad un etching acido con una soluzione composta da acido fluoridrico, nitrico e fosforico in proporzione $1\text{HF} : 1\text{HNO}_3 : 2\text{H}_3\text{PO}_4$ in volume.

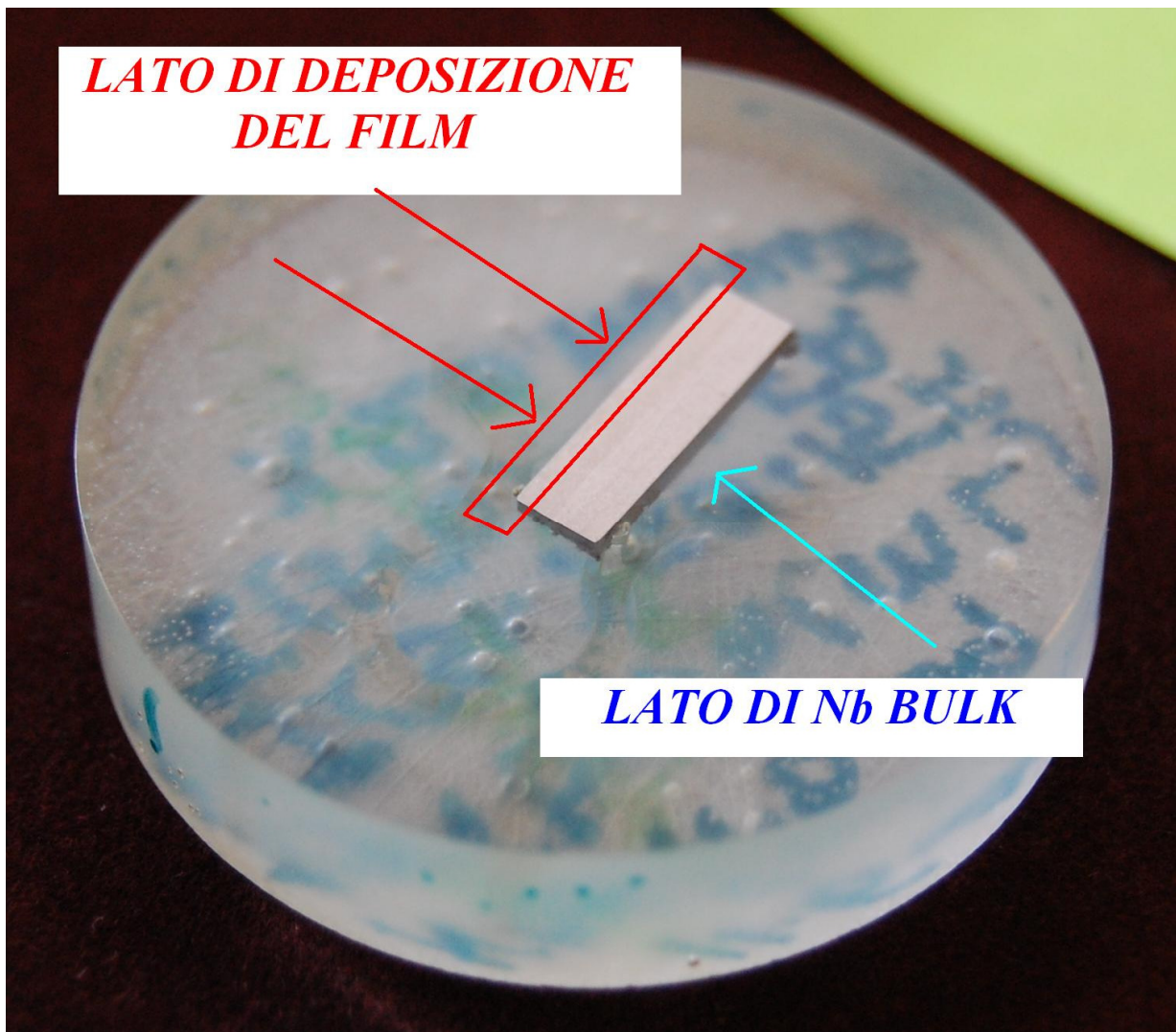


Figura 3-11: Una pastiglia portacampioni preparata, lappata e trattata con acido per la rimozione di Nb spalmato durante la lappatura, pronta per essere analizzata al SEM

Dalle analisi al SEM, in alcune sessioni risulta difficile valutare lo spessore del film, perché la resina di cui è composta la pastiglia portacampioni non è conduttiva, quindi durante la scansione si carica elettrostaticamente generando scariche elettriche che coprono il segnale, rendendo poco nitidi i contorni del campione da analizzare. Dato che lo spessore del film stimato è di un paio di micrometri, diventa difficile esaminare i campioni in queste condizioni. Si è scelto allora, dove possibile, di analizzare i campioni tagliati e non ancora preparati con la resina.

In Figura 3-12 è riportata un'immagine al SEM di un campione senza la resina epossidica. In figura si può vedere un frammento di film. Il campione preso in esame non è stato trattato termicamente, quindi il film è più fragile ed è più facile che si stacchi dal substrato durante il taglio. Attraverso l'EDAX è possibile conoscere la composizione del campione in un punto selezionato della figura. In riferimento alla Figura 3-12 nella zona A si rileva solo presenza di Nb, a denotare tale zona come Nb bulk del substrato, mentre nella zona B si rileva la presenza di Sn.

In Figura 3-13 si vede con chiarezza la presenza di uno strato di film depositato e trattato termicamente. Dalla foto è evidente che lo spessore del film depositato è di circa 2 μm . Tale dato viene confermato dalle misure effettuate al profilometro. Per i campioni della prima deposizione, ovvero con $I(\text{Nb})$ pari a 1,5A, trovo uno spessore medio pari a $t_{1,5A} = (1650 \pm 25)\text{nm}$; per la seconda deposizione, con $I(\text{Nb})$ pari a 1,8A, rilevo $t_{1,8A} = (1735 \pm 5)\text{nm}$.

L'identificazione degli elementi viene effettuata con l'analisi EDAX, trattata nel dettaglio nel prossimo paragrafo.

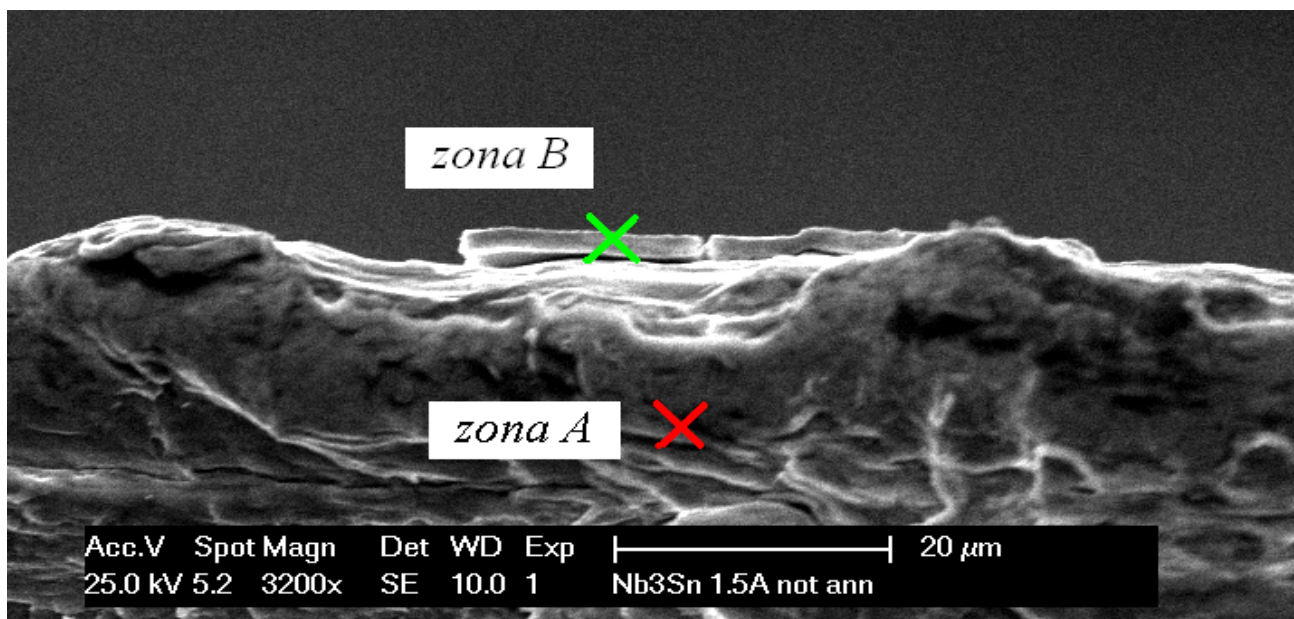


Figura 3-12: Foto eseguita al SEM di un campione di Nb e Sn multilayer depositati. Il campione non è ancora stato trattato termicamente ed è stato inserito nella camera da vuoto del SEM senza essere preparato con la pastiglia portacampioni. In basso si nota Nb bulk del substrato con ben visibili i difetti dovuti al taglio dello stesso. In alto si nota un frammento di film. Il film depositato è fragile e non ben aderito al substrato dato il mancante annealing.

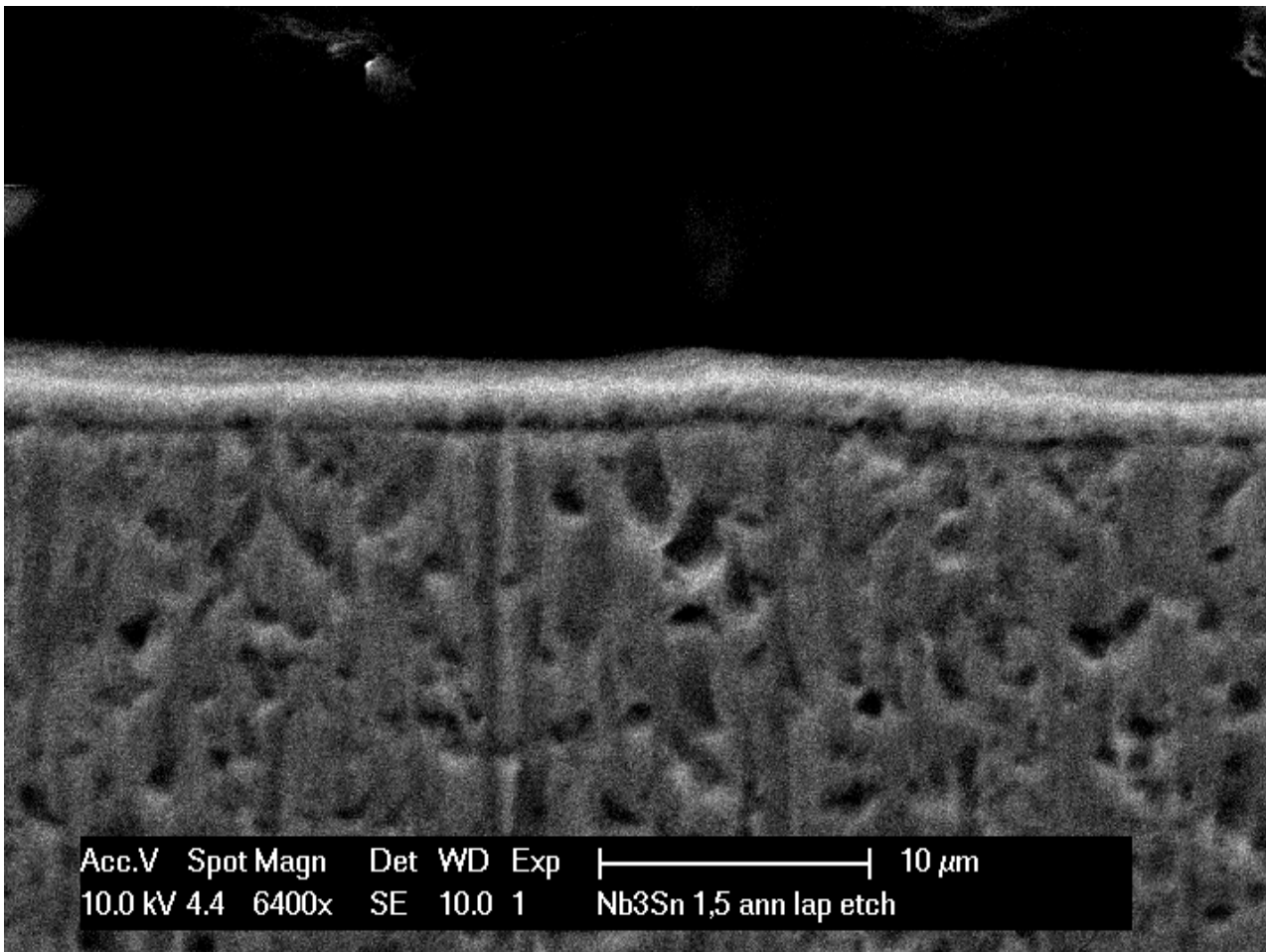


Figura 3-13: Foto al SEM di un campione di Nb_3Sn dopo annealing, lappatura della superficie da analizzare ed etching per rimuovere il Nb "spalmato" su tutta la superficie durante la lappatura. Le porosità che si notano sono dovute al processo di etching. La soluzione acida è tale da rimuovere non solo Nb superficiale, ma anche Nb e Sn dal campione; per tale motivo l'etching non deve essere troppo lungo, nel nostro caso sono state effettuate due sessioni da 10''.

3.5 Determinazione della composizione del film attraverso l'EDAX

Dall'acquisizione della composizione dei campioni analizzati con l'EDAX, è possibile studiare il profilo di interdiffusione di Sn e Nb all'interno del film e del substrato.

In **Error! Reference source not found.** si riporta un grafico rappresentativo della composizione percentuale di Nb e Sn al variare della profondità dal bordo del campione analizzato (z nei grafici).

Lo spettro EDAX fornisce informazioni in valore percentuale della presenza degli elementi cercati, in funzione del rapporto tra le masse (*weight %*) e in funzione del rapporto stechiometrico (*atomic %*). Quindi se il campione analizzato è effettivamente Nb_3Sn dovrei riscontrare una

percentuale atomica di Sn su Nb pari circa al 25%. Questo non avviene poiché il campione non è esclusivamente la fase desiderata; inoltre la misura della composizione attraverso l'EDAX si è rivelata più complicata di quanto ci si aspettava. Per il motivo detto al paragrafo 3.4, la resina epossidica rendeva la misura poco affidabile, poiché durante l'acquisizione dello spettro EDAX il fascio di elettroni veniva deviato dalle scariche elettrostatiche provocate dalla resina isolante.

Lo spettro EDAX è stato utile per valutare nelle scansioni al SEM se il film visualizzato fosse stato effettivamente composto da Nb e Sn e non soltanto Nb.

Capitolo 4 Conclusioni

Con l'intento di realizzare cavità risonanti in Nb₃Sn, abbiamo eseguito studi preliminari sui film di Nb₃Sn sviluppati su substrati di Nb e zaffiro attraverso una tecnica alternativa di sintesi, sfruttando la deposizione di strati alternati di Nb e Sn impiegando un sistema di deposizione per magnetron sputtering ad UHV.

I film sono stati depositati con l'ausilio di due magnetron planari montanti target rispettivamente in niobio e stagno. I substrati sono fissati su un piatto rotante a velocità costante (13''/giro) posizionato a metà della camera. In questo modo è possibile depositare alternativamente strati di Nb e Sn con uno spessore totale di circa 1500 – 1700 nm.

Nell'intento di mantenere la stechiometria utile alla formazione della fase A15 Nb₃Sn, le deposizioni sono state effettuate con rapporti di corrente I(Nb) / I(Sn) pari a 10 e 12, basandosi su studi effettuati presso il Laboratorio di Superconduttività (LNL – INFN). In questo modo vengono effettuate due diverse deposizioni, le quali forniscono rispettivamente: 2 film su substrato di niobio; 4 film su metà superficie del substrato di zaffiro, utili per l'analisi al profilometro per la determinazione dello spessore del film depositato; 6 film su substrato di zaffiro.

La deposizione dura 20-25 minuti e avviene in atmosfera di Argon con pressione di $8 \cdot 10^{-3}$ mbar, con vuoto di base dell'ordine di 10^{-9} mbar.

I film così depositati vengono trattati termicamente in ultra alto vuoto a 950°C per 25 minuti in modo tale da attivare e incentivare la diffusione di stagno nel niobio nell'intento di formare la fase Nb₃Sn.

Per determinare la struttura cristallina, la struttura dei grani e la composizione stechiometrica dei campioni ottenuti vengono eseguite varie analisi al diffrattometro, al microscopio elettronico e con l'analisi EDAX. Inoltre si è potuto misurare lo spessore del film depositato con l'ausilio del profilometro.

Allo stato attuale si ha la possibilità di caratterizzare le proprietà superconduttive dei campioni ottenuti su substrati di zaffiro. Sarà interessante riuscire a mettere a punto la strumentazione in modo tale da essere in grado di eseguire analisi superconduttive anche per i substrati in niobio.

Attraverso una misura resistiva del film in funzione della temperatura, è possibile determinare la temperatura di transizione T_C e l'ampiezza della transizione ΔT_C .

La migliore T_C ottenuta è 15,6 K con ΔT_C pari a 0,8 K che è inferiore alla temperatura critica prevista (18 K). Le misure di T_C , ΔT_C e RRR dei campioni rivelano la presenza della fase

superconduttiva Nb₃Sn, ma i scarsi risultati ottenuti fanno sospettare la presenza di altre fasi spurie che compromettono la qualità del film. Tale tesi è supportata dagli spettri XRD.

Gli spettri dei campioni, ottenuti al diffrattometro, mettono in mostra la presenza di fasi non desiderate quali NbSn₂ e Nb puro. Posso concludere da tali osservazioni che il tempo di trattamento termico non è stato sufficiente. I film necessitano un annealing più lungo allo scopo di convertire tutto il Nb e Sn nella fase A15 Nb₃Sn.

Gli spettri XRD rivelano la presenza di qualche picco poco intenso del composto Nb₂C. La presenza, anche in tracce, di contaminanti come il carbonio, peggiorano drasticamente le proprietà superconduttive della fase A15 e conseguentemente le proprietà in radiofrequenza. Presumibilmente la contaminazione da carbonio è avvenuta durante il trattamento termico, per tale motivo si sospetta la presenza di depositi di carbonio nel sistema per l'annealing, il quale necessita di una pulizia più accurata e intensa.

Inoltre, confrontando le curve di resistività su temperatura si nota un ulteriore peggioramento della qualità del film per i campioni depositati con I(Nb) pari a 1,8 A; questo dato indica che il niobio depositato è più del dovuto, quindi la formazione della fase Nb₃Sn è compromessa dall'eccesso stechiometrico.

I film depositati su substrato di Nb presentano uno spettro XRD paragonabile agli spettri dei film depositati su zaffiro a parte i picchi di Nb puro più intensi

I risultati ottenuti, benché non esaurienti, hanno confermato che la tecnica di deposizione di multilayer e successivo annealing è potenzialmente efficace, si tratta solo di mettere a punto i parametri fondamentali per la buona riuscita della fase Nb₃Sn. In tal modo sarà possibile ottimizzare tale tecnica e metterla a punto per la deposizione su cavità di Nb. Ottimizzando il trattamento termico sarà possibile aumentare la resa della formazione della fase superconduttiva ambita: in questa direzione sono focalizzati gli sforzi del laboratorio che mi ha ospitato e a reso possibile la realizzazione del presente elaborato.

4.1 Possibili sviluppi futuri

Lo studio di film superconduttivi depositi in configurazione planare sono utili per lo studio della diffusione degli elementi nei multistrati, ma allo stesso tempo non rappresentano interamente la realtà all'interno della cavità.

La particolare forma della cavità è un fattore da non sottovalutare durante la deposizione. Le diverse geometrie tra *cella* e *cutoff*, le quali sono rispettivamente ellissoidale e cilindrica, danno diverse rese di sputtering.

Diventa interessante quindi poter studiare i campioni utilizzando un sistema di deposizione con configurazione cilindrica che possa in qualche maniera riprodurre la forma della cavità. A tal proposito si sta lavorando, e sono state proposte diverse idee riguardanti portacampioni che potessero imitare la struttura risonante.

Parte del mio lavoro di laboratorio è stato anche quello di collaborare alla realizzazione di un prototipo, che rendesse possibile e riproducibile la deposizione di film sottili su substrati di niobio e zaffiro con geometria simile alla cavità. L'idea è quella di utilizzare una cavità, appositamente forata, come maschera per i substrati che verranno fissati con una struttura esterna. Tale struttura ha la funzione di affacciare i campioni ai fori (cfr. Figura 4-1).

La deposizione dei campioni con la cavità forata avverrà in un sistema di deposizione in configurazione cilindrica, ovvero il sistema che è attualmente utilizzato per lo sputtering su cavità.



Figura 4-1: A dx si può vedere la cavità forata con le viti per l'ancoraggio dei campioni. Tale prototipo per lo sputtering è ancora in fase di studio, ma in questo modo sarà possibile sperimentare il processo di deposizione con una geometria che simula perfettamente la struttura risonante.

Capitolo 5 Conclusions

With an ultimate goal of realizing Nb₃Sn RF cavities, we have carried out preliminary studies on Nb₃Sn films grown on Nb and sapphire substrates by a new technique involving deposition of alternate multilayers of Nb and Sn using magnetron sputtering.

Films were deposited using two planar magnetrons with Nb and Sn targets at the top and bottom of the deposition chamber. The substrates were mounted at the middle and rotated at one rotation per 13 seconds. Nb and Sn layers were thus deposited alternatively with a total thickness in the range of 1500 and 1700 nm.

To maintain a stoichiometry of Nb₃Sn we kept a current ratio $I(\text{Nb}) / I(\text{Sn}) = 10$ and 12 , based on earlier studies in LNL – INFN laboratory. The sputtering time was kept at 20-25 minutes.

Films so deposited were heat treated under high vacuum at 950°C for 25 minutes wherein Sn diffuses in to Nb to form Nb₃Sn. The annealing process provides to activate and aid the interdiffusion of the layers in order to form the phase desired.

The best T_C obtained was 15.6 K with a transition width (ΔT_C) of 0.8 K which is lower than the maximum T_C expected (18 K). This shows that the Nb₃Sn films formed are not stoichiometric. This is also supported by our XRD data. We find undesirable phases like NbSn₂, and pure Nb in the diffractograms. We conclude from these observations that the time of heat treatment was not sufficient. The films need longer heat treatment to convert the entire Nb and Sn amount in to Nb₃Sn.

XRD also show some low intensity peaks of Nb₂C which indicates that the system had some carbon deposits and needs more cleanliness. The presence, also in traces, of polluting agents like carbon, drastically makes worse the superconductive properties of A15 phase and consequently the RF properties.

Films deposited on Nb substrate had XRD pattern very much similar to those deposited on sapphire substrates except that the Nb peaks were more intense. T_C data could not be collected on these films.

Moreover, comparing the carried out depositions, it can be noted a further worsening of the films quality deposited with $I(\text{Nb}) = 1,8\text{A}$. This datum indicates that the deposited niobium is in excess. Therefore the formation of the Nb₃Sn phase is compromised from the stoichiometric excess.

From SEM analyses, it has been seen the thickness of the deposited film, measured with the aid of the profiler. From the images it is noted the presence of the film. Moreover, with the support of EDAX analysis it can be determined the composition. The imperfect quality of the films obtained is

also due to an incomplete annealing: 30' of heat treatment at 950°C are not sufficient to increase the interdiffusion of Sn and Nb layers and to synthesize the A15 Nb₃Sn phase. To better understand the limits of the multilayer technique it would be necessary to carry out a heat treatment at least 3h long.

Our studies, though not exhaustive, nevertheless confirm that this technique could be a potential technique for the deposition of multilayers of Nb and Sn inside a Nb cavity. Optimized heat treatment will lead to the formation of Nb₃Sn layer inside the cavity. These attempts are on in LNL laboratory.

5.1 Proposals for future developments

Superconductive thin film deposition through planar configuration is useful to understand the diffusion of the elements in the multilayers, even if they do not fully represent the actual cavity deposition.

The characteristic shape of the cavity is a factor not to be undervalued during the deposition. Various geometries between cell and cutoff, that are respectively ellipsoidal and cylindrical, give various yields of sputtering.

It becomes particularly interesting the studying of the samples using a deposition system in cylindrical configuration to reproduce the cavity shape. Concerning this, we are working, and have been proposed various ideas, on the samples holder that could reproduce the resonant structure.

Part of my work in the laboratory has consisted in the collaboration to the realization of a prototype, that might make possible and reproducible the thin film deposition on niobium and sapphire substrates with cavity geometry. The idea is to use a purposely perforated cavity as a mask for the substrates that will be fixed with an external structure. Such structure has the function to hold the samples to the holes (cfr. Figure ()).

The deposition of the samples will occur in a cylindrical deposition system, that is the system currently used for sputtering into cavities.

Bibliografia

- ¹ V.Palmieri, “*Superconducting Resonant Cavities*”, European training on technologies and industrial application of superconductivity, LNL INFN (REP) 051/91, Sept. 1991
- ² C.Kittel, “*Introduction to Solide State Physics*”, Ed. Wiley & Sons, 1986
- ³ E.A.Lynton, “*Superconductivity*”, Ed. John Wiley & Sons, 1962, NY
- ⁴ A. Godeke, M.C.Jewell, C.M.Fischer, A.A.Squitieri, P.J.Lee, D.C.Larbalestier, “*The Upper Critical Field of Filamentary Nb₃Sn conductor*”, Journal of Applied Physics, 2005
- ⁵ S.DeStefano, A.DiChiara, G.Peluso, L.Maritano, A.Saggese, R.Vaglio, “*Propreties of Thermally Diffused V₃Si Films*”, Cryogenics, Vol.25, April 1985, Issue 4, 194-197
- ⁶ A.Rossi, Tesi di Laurea, “*Sintesi di materiali superconduttori Al5 in sostituzione del Niobio per applicazioni in cavità acceleratrici superconduttive nell’ambito del Progetto Speciale INFN “Nuove Tecniche di Accelerazione”*”, 2007
- ⁷ N.Pretto, Tesi di Laurea, “*Preparazione e studio di film superconduttori di Nb₃Sn e V₃Si per applicazione in caità risonanti in radiofrequenza*”
- ⁸ N.W.Ashcroft, N.D.Mermin, “*Solide State Physics*”, Ed.Brooks/Cole, 2001
- ⁹ F. DellaRicca, Tesi di Master in “*Trattamenti di Superficie Applicati a Tecnologie Meccaniche Innovative per l’Industria*”, “*Preparazione di un protocollo di deposizione magnetron sputtering di films sottilidi nitruto di titanio*”