

UNIVERSITA' DEGLI
STUDI DI PADOVA

Facoltà di Scienze MM.FF.NN
Facoltà di Ingegneria

ISTITUTO NAZIONALE
DI FISICA NUCLEARE

Laboratori Nazionali di Legnaro

In collaborazione con la Federazione Regionale degli Industriali Veneti

Tesi di MASTER in
“Trattamenti di Superficie Applicati a Tecnologie
Meccaniche Innovative per l'Industria”

*Studio e preparazione di campioni bulk massivi di MgB_2 via
Infiltrazione Liquida Reattiva e sintesi di precursori innovativi
per la deposizione di film sottili di MgB_2 via L.P.C.V.D.*

Relatori: Dott. G. Giunchi

Dott. P. Zanella

Candidato: dott. Tommaso Cavallin

N° Matr.: 887844-CM

Anno Accademico 2003/04

Indice

Capitolo 1 **Diboruro di Magnesio**

1.1.Introduzione.....	6
1.2.Il Diboruro di magnesio:struttura reticolare	
1.3.Il Diboruro di magnesio:Tc	
1.4.Il Diboruro di magnesio:lunghezza di coerenza	
1.5.Il Diboruro di magnesio:densità di corrente critica	
1.6.Il Diboruro di magnesio:valutazioni finali	

Capitolo 2 **Liquid Reactive Infiltration** *Preparazione del campione*

2.1.Premessa.....	15
2.2.Introduzione	
2.3.Aspetti strutturali del Boro cristallino	
2.4.Macinazione della polvere di boro e selezione dimensionale del particolato utilizzabile	
2.5.Modalità di preparazione ed esecuzione della infiltrazione reattiva	

Capitolo tre **Liquid Reactive Infiltration** *Analisi del campione*

3.1.Driving force.....	20
3.2.Bagnabilità delle polveri	
3.3.Comportamento del magnesio	
3.4.MgB ₂	

Capitolo quattro **Sintesi per deposizione chimica da fase vapore (CVD)**

4.1.Premessa.....	30
4.2.Le tecniche CVD	
4.3.Thermal CVD	
4.4. Plasma Enhanced CVD	
4.5. Photochemical CVD	
4.6.Cinetica e meccanismi di trasporto di massa del processo CVD	
4.7. Lo strato limite	

- 4.8. Concentrazione dei reagenti
- 4.9. Modelli di crescita dei film
- 4.10. I composti precursori

Capitolo cinque **Low pressure Chemical Vapour deposition**

- 5.1. Premessa.....pages modified.....44
- 5.2. Struttura del sistema
- 5.3. Procedimento della deposizione
- 5.4. Valutazioni del sistema L.P.C.V.D.

Capitolo sei **Precursori e Coatings via LPCVD**

- 6.1. Precursori..... pages modified.....55
- 6.2. Sintesi del precursore.
 - 6.2.1. Via Grignard.
- 6.4. Conclusioni.

Introduzione

Il seguente lavoro di tesi si sviluppa in tre parti

■ **Parte prima** : comprende i primi due capitoli relativi agli aspetti generali della superconduttività focalizzandosi sulle proprietà del diboruro di magnesio.

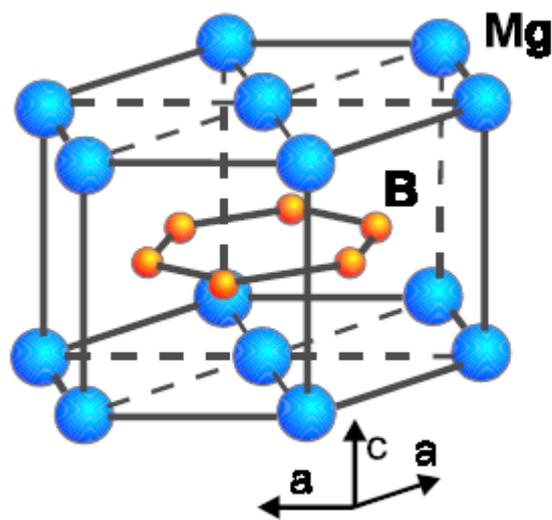
■ **Parte seconda**: descrive e sviluppa la realizzazione di campioni bulk di diboruro di magnesio ben densificato via Infiltrazione Liquida Reattiva.(basato sul lavoro svolto presso lo I.E.N.I.-C.N.R. di Lecco-Supervisore Dott. G.Giuchi).

■ **Parte terza**: introduce gli aspetti generali delle tecniche di deposizione chimica da fase vapore, descrive la metodologia C.V.D. a basse pressioni (L.P.C.V.D.) e riporta gli studi di alcuni possibili precursori per il diboruro di magnesio .(basato sul lavoro svolto presso lo I.C.I.S.-C.N.R. di Padova-Supervisore Dir. P.Zanella).

Diboruro

di

Magnesio



1.1.Introduzione

Fu una scoperta sensazionale quando Jun Akimitsu e colleghi annunciarono la loro scoperta nel gennaio 2001 che il diboruro di magnesio diveniva superconduttore attorno ai 40 K. L'interesse degli autori era inizialmente rivolto verso il semiconduttore CaB_6 , il quale diviene ferromagnetico a seguito di trattamento leggero di doping. La loro intenzione era quella di sostituire parzialmente degli atomi di carbonio con altri di magnesio, omologo come shells elettronici ma più leggero, e gli parve conveniente utilizzare il diboruro di magnesio (ben noto sin dal 1953) per questo scopo. L'aspetto divertente è che il magnesio diboruro è un composto molto usato nelle reazioni di sintesi del boro, dei borani, o di boruri di metalli di transizione e facilmente reperibile in qualsiasi laboratorio di chimica. E' dunque facile immaginarsi lo stupore del mondo scientifico quando fu comunicato che il MgB_2 diviene superconduttore a temperature mai raggiunte sino ad allora da sistemi basati su semplici leghe intermetalliche non ossidate. Le fievoli speranze ed il derivante mitigato interesse che vi era attorno ai superconduttori all'inizio della seconda metà del 1900 era dovuto soprattutto a due figure di rilievo nell'ambito dei superconduttori:

- ⊕ B.T.Matthias il quale aveva preparato, drogato e testato le proprietà superconduttive di migliaia di composti tra cui ossidi metallici, nitruri, carburi e numerosi boruri riscontrando pochissimi risultati positivi per ciò che riguardava la possibilità di nuovi superconduttori
- ⊕ J.R.Gavaler sostenne che il valore in T_c di 23 K raggiunto col Nb_3Ge fosse il limite superiore fisicamente insuperabile per i superconduttori.

A seguito di queste rivelazioni vi fu un periodo di relativo disinteresse nei confronti della superconduttività. Tutto cambiò quando nel 1986 Bednoz e Muller presentarono il primo oxocuprato con $T_c=40$ K. Da allora vi fu una frenetica corsa al superconduttore, che portò nel 2000 alla scoperta dei nuovi superconduttori ceramici ad alta temperatura critica.

Oggigiorno i range più spinti della T_c sono oltre i 100 K raggiunti con i cuprati di ultima generazione anche se per avere proprietà di trasporto di corrente interessanti per applicazioni pratiche si deve comunque scendere ben più in basso in temperatura.

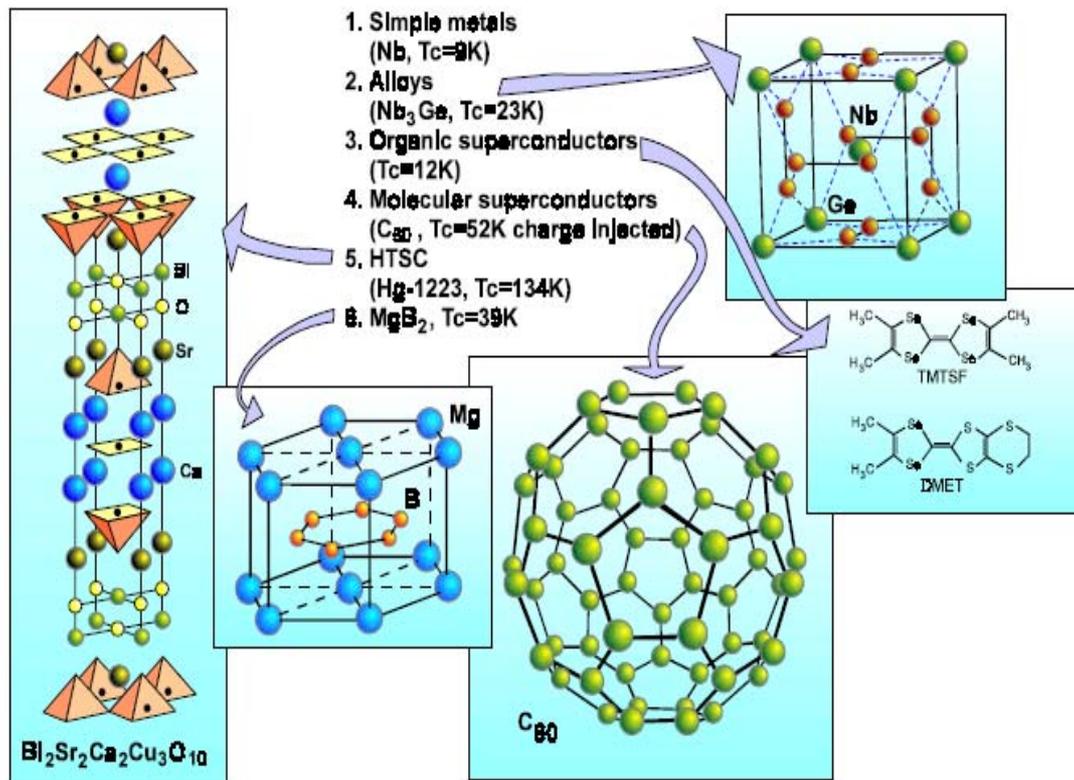


Fig2.1.:Confronto tra le strutture di alcune classi di superconduttori

Rispetto al moderno panorama di superconduttori il MgB₂ presenta interessanti proprietà quali

- 📖 elevate proprietà meccaniche di resistenza a stress
- 📖 il mantenimento di buone proprietà superconduttive anche in strutture policristalline,
- 📖 un buon comportamento nelle proprietà di natura magnetica e flux-pinning,
- 📖 una relativa facilità nel migliorare determinate proprietà via doping.

Di seguito viene riportata una tabella con le caratteristiche di comune interesse nell'ambito superconduttivo del diboruro di magnesio(tabella2.1.).

Parameter	Values
critical temperature	$T_c = 39 + 40$ K
hexagonal lattice parameters	$a = 0.3086$ nm, $b = 0.3524$ nm
theoretical density	$\rho = 2.55$ g/cm ³
pressure coefficient	$dT_c/dP = -1.1 + 2$ K/GPa
carrier density	$n_h = 1.7 + 2.8 \times 10^{23}$ holes/cm ³
isotope effect	$\alpha_T = \alpha_B + \alpha_{Mg} = 0.3 + 0.02$
resistivity near T_c	$\rho(40K) = 0.4 + 16$ $\mu\Omega$ cm
resistivity ratio	$RR = \rho(40K)/\rho(300K) = 1 +$
upper critical field	$H_{c2}/ab(0) = 14 + 39$ T $H_{c2}/c(0) = 2 + 24$ T
lower critical field	$H_{c1}(0) = 27 + 48$ mT
irreversibility field	$H_{irr}(0) = 6 + 35$ T
coherence lengths	$\xi_{ab}(0) = 3.7 + 12$ nm $\xi_c(0) = 1.6 + 3.6$ nm
penetration depths	$\lambda(0) = 85 + 180$ nm
energy gap	$\Delta(0) = 1.8 + 7.5$ meV
Debye temperature	$\Theta_D = 750 + 880$ K
critical current densities	$J_c(4.2K, 0T) > 10^7$ A/cm ² $J_c(4.2K, 4T) = 10^6$ A/cm ² $J_c(4.2K, 10T) > 10^5$ A/cm ² $J_c(25K, 0T) > 5 \times 10^5$ A/cm ² $J_c(25K, 2T) > 10^5$ A/cm ²

Tabella 1.1.: delle caratteristiche tipiche del MgB₂

1.2. Il Diboruro di magnesio: struttura reticolare

La struttura del MgB₂ è esagonale e contiene fogli di boro e magnesio alternati lungo l'asse c. Gli atomi di B formano una distribuzione *honeycomb net* simile a quella degli atomi del carbonio nella grafite.

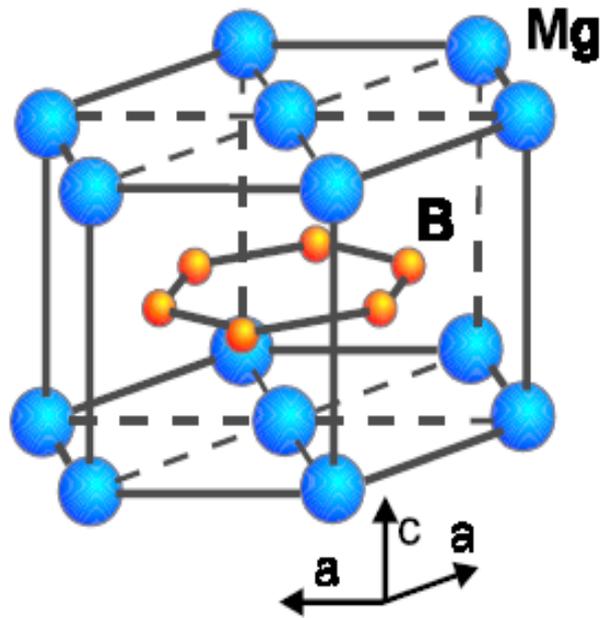


Fig.1.2.:Struttura del MgB2 contenente strati planari tipo grafite separati da strati di Mg distribuiti secondo l'exagonal close-packed.

La presenza dello ione Mg^{2+} tra questi strati planari di boro conferisce uno sviluppo tridimensionale all'architettura reticolare. Tale situazione provoca, concordemente con calcoli sulle strutture di banda, una stabilizzazione dell'orbitale π perpendicolare al piano p_z creando una shift dei suoi valori energetici al di sotto delle bande relative ai legami $p-\sigma$. Tale fenomeno corrisponde ad un effetto hole-doping (drogaggio di lacune) di questi livelli.

Tale situazione consente di lavorare in uno *stato vortice* molto vasto che si estende da valori di H_{c1} (campo critico inferiore) di circa 25 mT fino a valori di 32 T del H_{c2} (campo critico superiore).

1.3. Il Diboruro di magnesio: Tc

La sua temperatura di transizione è a $T_c = 39$ K, un primato per i materiali non ceramici o basati su strutture C60. Tale valore sembra comunque innalzabile attraverso doping di carburi di silicio (SiC) o nanotubi di carbonio. Sembra comunque che i risultati migliori nello shift della T_c si siano finora ottenuti a seguito di doping+annealing del campione.

Sono state registrate in alcuni casi temperature critiche pari a 42 K.

14. Il Diboruro di magnesio: lunghezza di coerenza

Il MgB_2 è caratterizzato da un valore particolarmente alto della lunghezza di coerenza (tra i composti) che conferisce affascinanti proprietà superconduttive.

Viene presentata di seguito una tabella riportante i valori della lunghezza di coerenza ξ (vedi capitolo uno) di alcuni elementi e composti tipici nell'ambito superconduttivo (tabella 2.2.).

	T_c (K)	ξ (μm)	ξT_c (μm K)
Aluminium (1)	1.19	1.20	1.4
Indium (1)	3.40	0.33	1.1
Tin (1)	3.72	0.26	0.97
Callium (1)	5.90	0.16	0.94
Lead (1)	7.20	0.080	0.58
Niobium (1)	9.25	0.035	0.32
PbMoS ₈ (2)	15	0.0025	0.04
Nb ₃ Sn (1)	17	0.0040	0.07
C ₆₀ K ₃ (3)	19	0.0030	0.06
C ₆₀ Rb ₃ (3)	31	0.0023	0.07
Pr ₄ Y ₆ Ba ₂ Cu ₃ O ₇ (4)	40	0.007	0.3
YBa ₂ Cu ₃ O ₇ (1)	93	0.0015	0.14

(1) G. Deutscher, in "Concise Encyclopedia of Magnetic and Superconducting Materials" Ed. Jan Evetts, Pergamon Press.

(2) J. Cors, Ph.D. Thesis, University of Geneva, 1990.

(3) J. Louis et al., to appear in "Molecular crystals and liquid crystals"

(4) see Ref. 13.

Tabella 2.2.: Alcuni tipici valori della lunghezza di coerenza ξ

Il MgB_2 ha un valore tipico di $\xi = 3.7$ nm con una lunghezza di penetrazione pari a $\lambda = 100-180$ nm. Ciò determina un rapporto $K_{GL} = \lambda / \xi$, definito da Ginzburg-Landau, avente valore pari a $\approx 48,6$. Si può valutare un superconduttore come afferente al tipo I o al tipo II valutando il

parametro K_{GL} : se tale valore risulta esser inferiore a 0.71 allora il superconduttore è di tipo I, altrimenti esso viene considerato di tipo II (cfr Grafico 2.1)

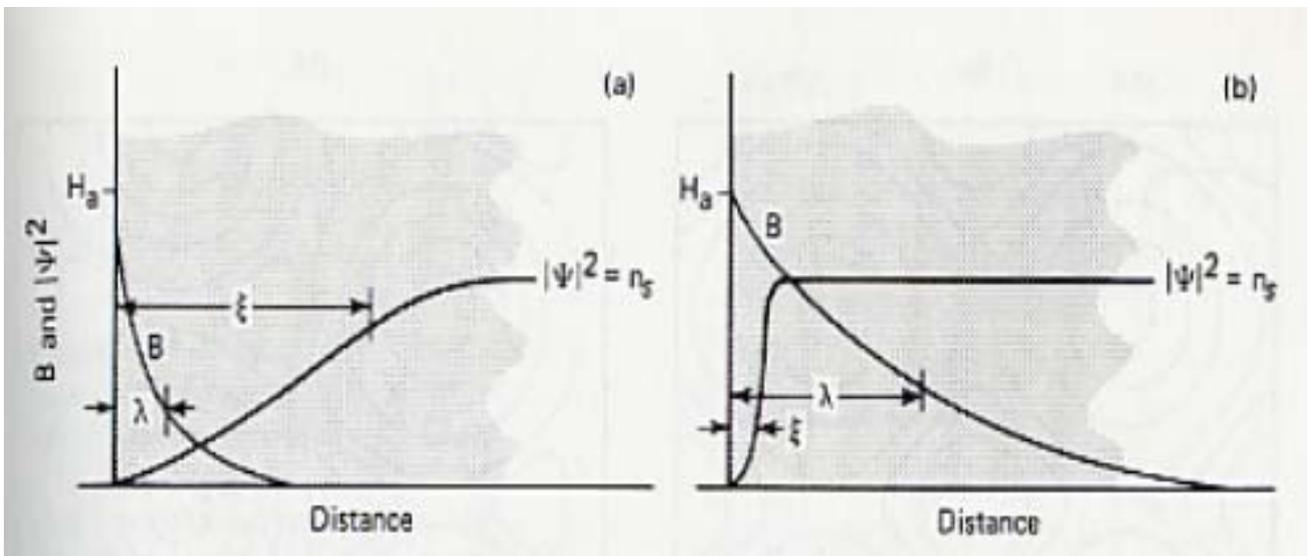
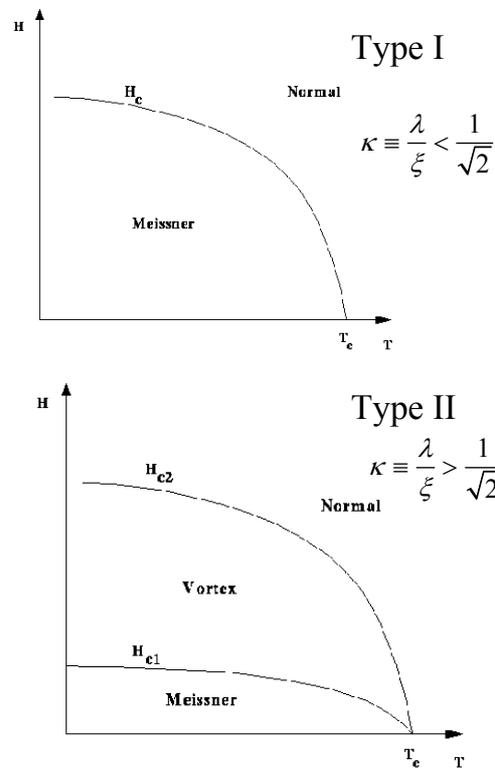


Grafico 2.1.:a) Tipo I: $K_{GL} < 0.71$; b) Tipo II $K_{GL} > 0.71$

Il grafico sovrastante rappresenta la variazione di B (campo magnetico generato nel superconduttore) in presenza del campo applicato H_a e la variazione di $\Psi^2 = n_s$ che è la frazione dei supereltroni nel modello dei due fluidi (vedi capitolo uno).

Di seguito viene riportata una tabella con i valori del rapporto K_{GL} in alcuni elementi e composti (tabella 2.3.).

Material	Coherence length	London penetration depth	λ_L / ξ_0
	ξ_0 (nm)	λ_L (nm)	
Sn	230	34	0.16
Al	1200	16	0.010
Pb	83	37	0.45
Cd	760	110	0.14
Nb	38	39	1.02
YBCO	1,5	80	53,33
MgB2	3,7	180	48,64

Tabella2.3.: esempi di valori del rapporto K_{GL}

Si noti che il diboruro di magnesio presenta un elevato valore della lunghezza di coerenza. Sapendo che

$$H_{c1} \approx \left(\frac{\lambda}{\xi} \right) H_c$$

$$H_{c2} \approx \left(\frac{\xi}{\lambda} \right) H_c$$

Si intuisce che un valore di ξ comporta un valore di H_{c2} più basso (che comunque è tra i 14-25 T), ma questa condizione permette al diboruro di magnesio di conferire una sorta di trasparenza ai bordi di grano nei confronti dei bordi di grano. Infatti l' YBCO può essere solamente utilizzato come monocristallo dato che una differenza di orientazione maggiore di 10° tra domini cristallini comporterebbe il quasi abbattimento della trasmissione delle supercorrenti (grosso limite nella sintesi!) mentre il MgB2 funziona perfettamente anche in fase policristallina (che è quella utilizzata più frequentemente).

1.5. Il Diboruro di magnesio: densità di corrente critica

Valori tipici della densità di corrente critica con campioni a granulometria dell'ordine delle decine di micron (campioni S) e delle centinaia di micron (campioni L) con campi esterni = 0 e 1 Tesla (Grafico 1.2.):

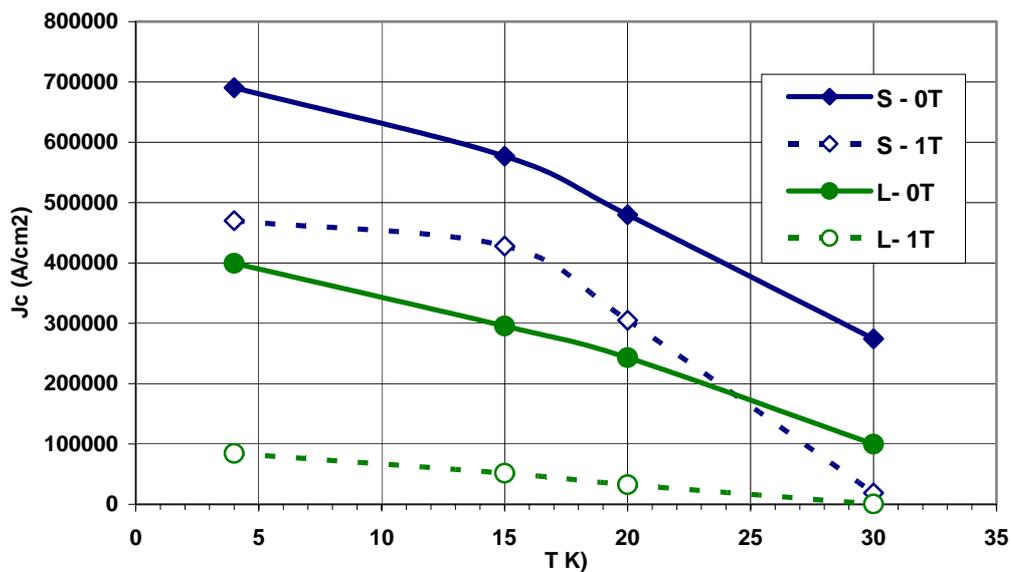


Grafico 1.2.: Densità di corrente critica con campioni a granulometria variabile

1.6. Il Diboruro di magnesio: valutazioni finali

- MgB₂ è una sempre più concreta possibilità per l'applicazione in campi magnetici intermedi (2 – 3 T) e temperature d'esercizio intermedie (15 – 25K)
- Una sua elevata potenzialità è legata al basso costo dei suoi elementi di partenza e della spesa per i trattamenti di sinterizzazione, che sono sicuramente inferiori ad esempio di quelli necessari per produrre altre famiglie più complesse di superconduttori.
- MgB₂ può positivamente venire testato come portatore di corrente, magnetic screening, levitazione magnetica, rotori per motori a riluttanza, limitatori per le cadute di corrente, ed altro ancora...

Capitolo due

Liquid

Reactive

Infiltration.



Preparazione del campione

2.1.Premessa

I seguenti due capitoli sono dedicati allo studio della tecnica di sintesi e contemporanea sinterizzazione dello MgB_2 , denominata I.R.L. (Infiltrazione Liquida Reattiva). Questa tecnica appartiene al campo delle metodologie di sinterizzazione denominate “*in situ*”, in quanto essa avviene tra reagenti elementari posti all’interno del contenitore di reazione. La tecnica prevede che del Mg (nello stato liquido in quanto mantenuto a temperature superiori alla fusione) infilti della polvere di boro dando origine alla reazione di sintesi del diboruro di magnesio e contestualmente alla densificazione dei grani cristallini prodotti. Uno dei grossi vantaggi di questa tecnologia è che si fa avvenire il processo all’interno di un contenitore chiuso (tipicamente un acciaio dolce) riducendo notevolmente la presenza all’interno di gas atmosferici ed inibendo quindi sensibilmente la possibilità di formazione di ossidi all’interno del campione. Un altro aspetto a favore di questa tecnica è che riesce a produrre un’ altissima densificazione dei grani cristallini di MgB_2 senza necessità di applicare una pressione esterna al contenitore di reazione.

2.2.Introduzione

In questo capitolo viene descritto il modus operandi per preparare un campione massivo ben densificato di MgB_2 , a partire dall’ I.R.L. di polvere di boro cristallino.

2.3.Aspetti strutturali del Boro cristallino

Il boro, a seconda delle metodologie di preparazione, si può presentare in forma amorfa o in forma cristallina. La forma amorfa, ottenibile a bassa temperatura, è la più usata nelle tecniche di sinterizzazione ma ha purezze inferiori al 95% e dal spettro di diffrazione di raggi x evidenzia al di sopra di aloni tipici della fase amorfa anche la presenza di una microcristallinità, probabilmente associata a clusters icosaedrici tipici delle fasi cristalline. Le forme cristalline del boro, di purezza superiore al 99%, sono essenzialmente due : la fase α -romboedrica e la fase β -romboedrica. La fase α può essere formata dalla fase amorfa del boro raggiungendo la temperatura di cristallizzazione attorno ai 1190 °C, ha costante reticolare $a = 5 \text{ \AA}$ ed è costituita di soli clusters icosaedrici B_{12} posizionati ai vertici della cella romboedrica. Questa fase è instabile ad alte temperature e a circa 1210 °C gli atomi di B si riarrangiano irreversibilmente nella fase β .

Poiché oggetto di questo studio è la trasformazione in MgB_2 del Boro cristallino β -romboedrico, prendiamo in esame brevemente le caratteristiche strutturali di questo materiale.

Una rappresentazione grafica della posizione dei singoli atomi di B nella cella cristallografica del sistema β -romboedrico è riportata in Fig. 2.1.

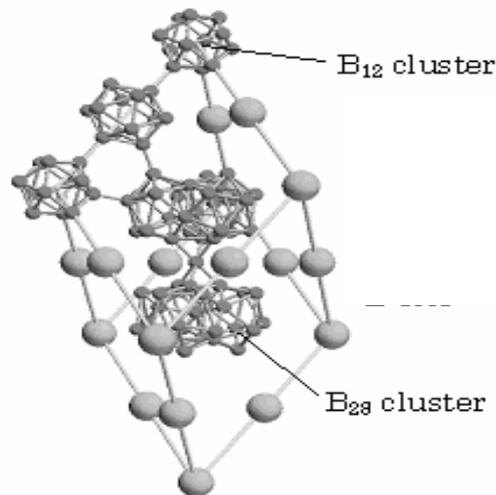


Fig. 2.1. Sistema β -romboedrico : posizione dei 105 atomi di B all'interno della cella elementare

L'unità di cella consiste di 105 atomi che si distribuiscono all'interno della struttura in clusters di 12 e 28 atomi. Quest'ultima tipologia di clusters è realizzata attraverso l'unione di tre clusters B₁₂ che condividono facce triangolari e spigoli. I B₁₂ sono posizionati ai vertici ed al centro degli spigoli dell'unità di cella romboedrica definita con una costante reticolare $a=10.14 \text{ \AA}$ ed un angolo diedro pari a 65.18° . I clusters B₂₈ sono situati lungo la diagonale della cella nell'ordine B₂₈-B-B₂₈.

Una caratteristica peculiare di questo tipo di struttura β -romboedrica è che essa offre un interessante spazio interstiziale vuoto in cui si possono inserire droganti appropriati(Fig.2.2.).

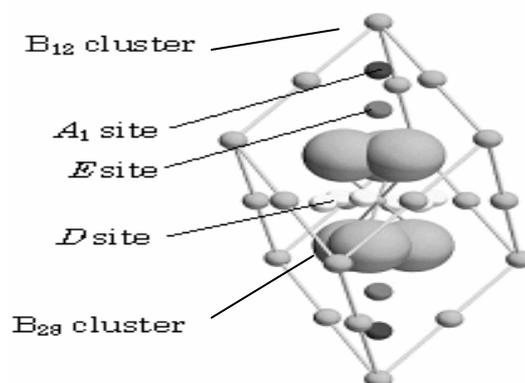


Fig. 2.2. Siti vuoti nel sistema β -romboedrico del boro B₁₀₅

I siti interstiziali principali sono denominati A_1 -, E - e D -. All'interno di una unità di cella B_{105} vi sono due siti A_1 -, due E - e sei D interstiziali. A_1 - e D - sono però troppo vicini per esser occupati contemporaneamente. Tale struttura è indubbiamente differente da quella esagonale del MgB_2 , presentata nel capitolo precedente, ma presenta analogie con quella del nuovo composto $MgB_{12.5}$ che verrà discusso in seguito nel capitolo 4. Viene di seguito riportato un grafico XRD della struttura β -romboedrica del boro (Grafico 2.1.).

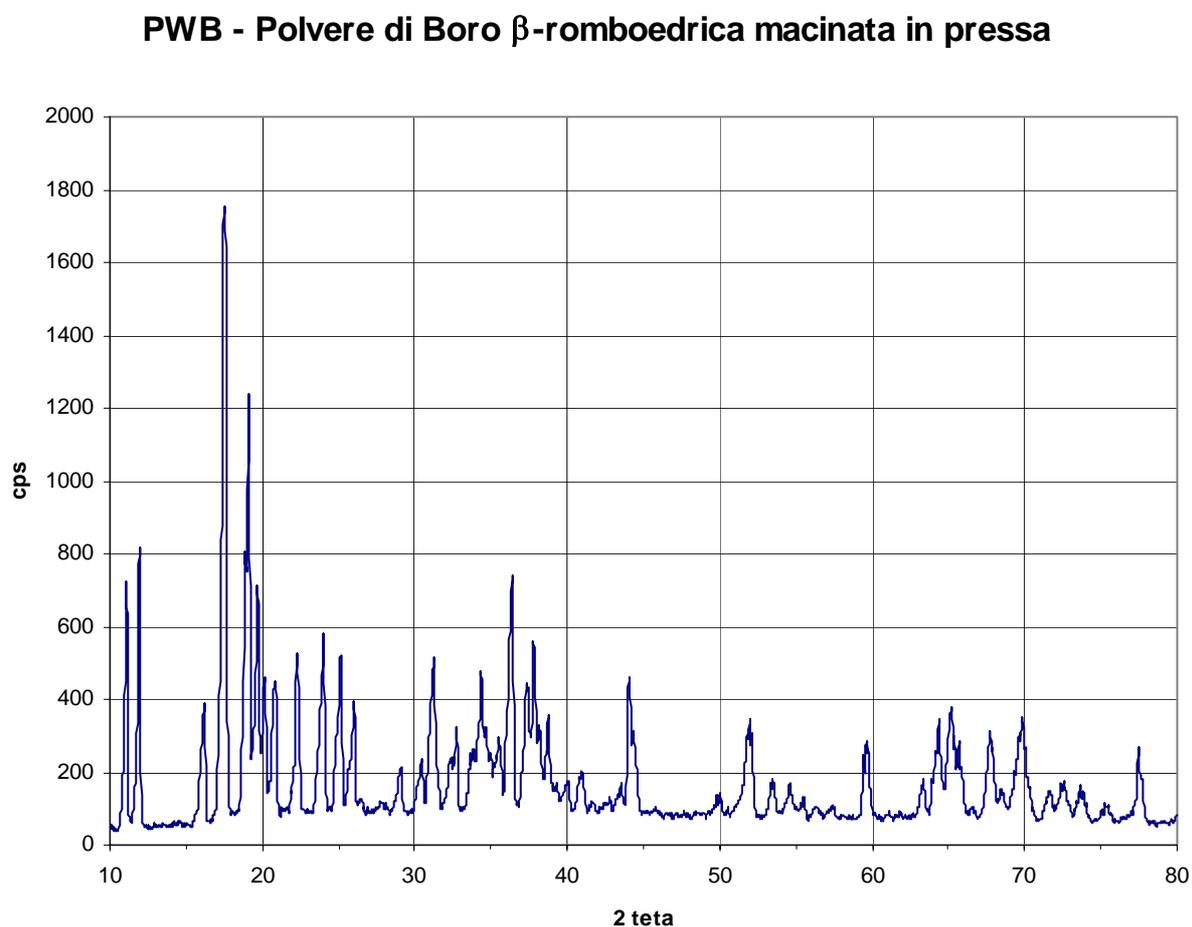


Grafico 2.1. XRD del Boro β -romboedrico

L'immagine del contenitore sigillato e pronto per il trattamento termico è riportata in Figura 3.4.

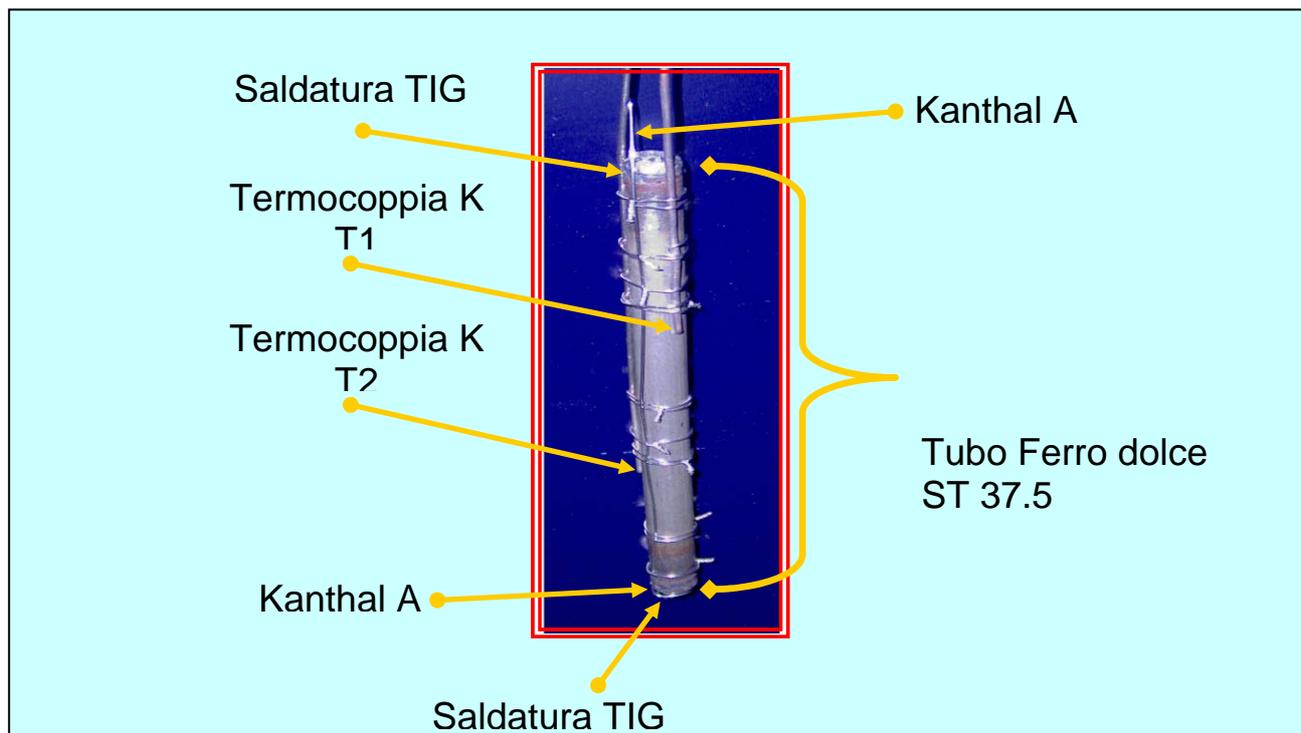


Fig. 2.4. Immagine del contenitore pronto per il trattamento termico

- *Trattamento termico*

Per il trattamento termico si è usato un forno tubolare verticale avente una zona di uniformità di temperatura di $\pm 2^{\circ}\text{C}$ per una lunghezza superiore a quella del contenitore dei reagenti. Il campione viene inserito dall'alto, quando il forno ha già raggiunto la temperatura di set point e viene tolto, sempre dall'alto, al termine del tempo di reazione, e lasciato raffreddare all'aria.

Il trattamento termico risulta pertanto caratterizzato da due parametri:

1. La temperatura di set-point
2. Il tempo di permanenza del contenitore a tale temperatura

Le condizioni operative e il tipo di forno tubolare usati inducono una velocità di salita della temperatura del campione di valore medio stimato tra i 50 e 100°C/min

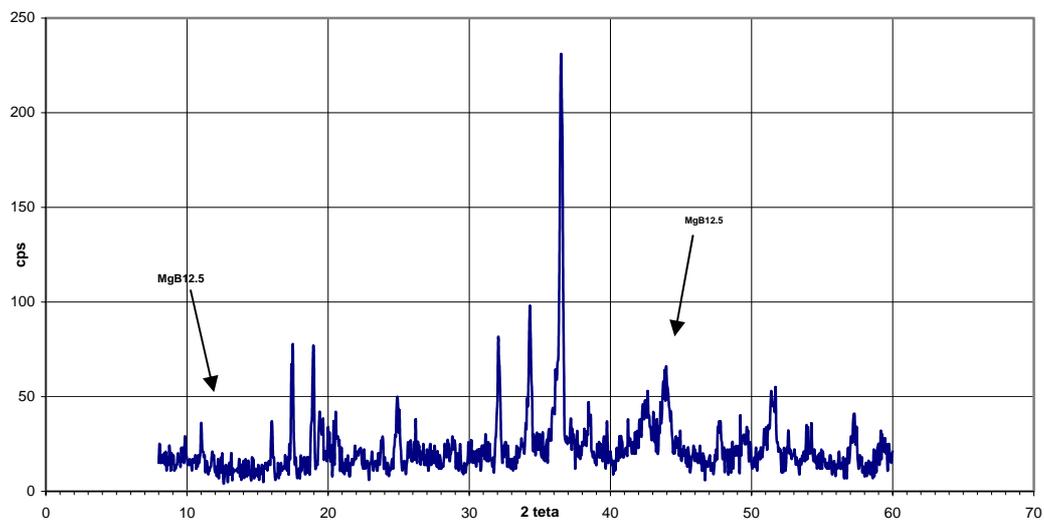
Le temperature di set point sono state scelte al di sopra del punto di fusione del magnesio ($T_m = 648^{\circ}\text{C}$), a partire da 652 °C fino a 760°C.

Per ogni temperatura settata, si sono inseriti nel forno due campioni: uno corrispondente ad un tempo di permanenza di 10' all'interno del forno (tempo misurato dal momento in cui le termocoppie annesse al contenitore raggiungevano la temperatura di set point) ed un altro corrispondente ad un tempo di permanenza di 30'.

Liquid

Reactive

Infiltration.



Analisi dei campioni

Driving force.

I risultati ricavati da gli esperimenti effettuati a temperature hanno dato interessanti informazioni su quella che è la driving force della reazione.

Innanzitutto si deve notare che se il campione viene scaldato ad una temperatura di circa 652-665°C non si ha formazione né del composto MgB₂ né di altre strutture sovrastechiometriche in boro. Tale risultato è in buon accordo con i dati riportati in letteratura da Liu et alii.

Avviene comunque la risalita del Mg all'interno della polvere di boro contrastando e vincendo la forza di gravità agente in verso contrario. In tali condizioni non si può sostenere che il liquido risalga a seguito di fenomeni legati a delle reazioni di sintesi poiché abbiamo riscontrato l'assenza di queste modificazioni del sistema. E' utile soffermarsi un attimo su come il boro si presenta all'interno del campione per coglierne meglio la natura e le proprietà. La polvere viene pressata all'interno del campione raggiungendo valori di densità pari a $d = 1.30 \text{ gr/cm}^3$ (vedi cap.3)*. Considerando che la densità del B bulk è di 2.35 gr/cm^3 la polvere introdotta si presenta in realtà come un mezzo poroso con volumi di porosità pari a circa il 40-50% (a seconda delle dimensioni della polvere) del volume totale. Il tipo di modello che dobbiamo quindi ricercare è quello relativo ad un sistema poroso infiltrato da un liquido. Le condizioni in cui operiamo vengono definite da Jacob Bear in *Dynamics of Fluids in pourous medium* , ricavando il valore di n per cui

$$n = \frac{V_{pori_{tot}}}{V_{tot}}$$

in cui

$V_{pori_{tot}}$ è il volume totale dato dalla somma dei pori interconnessi e quelli isolati all'interno del medium

V_{tot} è il volume ricavato dalla somma del materiale effettivamente presente (matrice bulk reale) ed il volume della porosità,

come un *medium mixed sand state* in cui l'infiltrazione è realizzabile con buona uniformità.

Chiarito questi aspetti si è capito che il Mg risale nella polvere per *capillarità*.

Le due equazioni che si devono eguagliare in condizioni di equilibrio sono quella gravitazionale legata alla massa del Mg liquido e la forza capillare agente legata alla sua tensione superficiale all'interfaccia liquido-vapore ed all'angolo di contatto ν presente tra il liquido ed il solido. Di seguito vengono riportate le due formule e viene ricavata l'espressione di h pari all'altezza del cilindro di Mg nel tubo.

*Tale valore di densità è incrementabile aumentando ulteriormente la pressione sulla polvere fino ad un valore attorno a 1.6-1.7 gr/cm³ ma una compattazione così spinta richiederebbe un contenitore ed un sistema di saldature (le saldature a TIG senza riporto di materiale e senza elevata profondità di penetrazione non sono adeguate) in grado di sopportare le pressioni sviluppate all'interno del campione durante la variazione di densità a seguito della reazione del boro col magnesio.

$$F_{Gr} = \pi r^2 h d g$$

ove

r è il raggio del cilindro di Mg,
 d è la densità del Mg,
 g è l'accelerazione gravitazionale

$$F_{Cap} = 2\pi r \gamma_{LG} \cos \nu$$

ove

$2\pi r$ è la circonferenza su cui agisce la forza capillare,
 γ_{LG} è la tensione superficiale all'interfaccia liquido gas,
 ν è l'angolo di contatto

Eguagliando le due espressioni si ricava

$$h = \frac{2\gamma_{LG} \cos \nu}{d g r}$$

utilizzando la legge Young-Duprè per l'angolo di contatto ν :

$$\gamma_{GS} = \gamma_{LS} + \gamma_{LG} \cos \nu$$

ove

γ_{GS} è la tensione superficiale all'interfaccia gas solido,
 γ_{LG} è la tensione superficiale all'interfaccia liquido gas,
 γ_{LS} è la tensione superficiale all'interfaccia liquido solido.

Tale modello è in grado di spiegare alcune osservazioni raccolte sui campioni e che vengono riportata di seguito.

Bagnabilità delle polveri

La capillarità è un fenomeno che è espressione di due proprietà contrastanti:

- L'Adesione che descrive le interazioni tra le particelle del liquido e quelle del solido
- La Coesione che descrive quanto fortemente siano interagenti le particelle del liquido tra loro.

A seconda di come agiscono questi principi contrapposti si ha l'andamento della bagnabilità di un liquido su di una superficie solida.

Questa grandezza intimamente legata alle caratteristiche chimiche e fisiche degli elementi ci può essere di grande aiuto per la comprensione di quanto segue.

Quando si sono realizzati i campioni a temperatura di poco superiore a quella di fusione del Mg si è visto che quest'ultimo non infiltra dal centro della sezione trasversale all'asse principale del cilindro, ma predilige sempre un'infiltrazione dal perimetro esterno.

Tale condizione avviene anche a temperature più alte in cui, dopo aver sintetizzato campioni ben densificati di MgB_2 bulk si è scoperto che all'interno ospitavano zone non reagite in cui vi era ancora B β -romboedrico.

Tale osservazione è avvallata anche dalla presenza sporadica ma non irrilevante di "venature radiali" di Mg puro che penetrano nel solido dall'esterno verso il centro.

Ma perché ciò avviene?

Una risposta semplice si può ottenere considerando tutte le superfici che il magnesio in fase liquida può bagnare, il boro in polvere, gas presenti all'interno dei volumi dei pori all'interno e sulla superficie della polvere e le pareti d'acciaio del contenitore.

La polvere di B si presenta come un sistema ricco di cavità capillari potenziali ma a causa di essere fortemente discontinuo ed irregolare. La parete d'acciaio invece si presenta in ottimo contatto con il liquido (essendone il contenitore) e senza drastiche variazioni di uniformità. Sommato a ciò si deve considerare la possibilità che la polvere sia parzialmente ossidata. Tale condizione ridurrebbe ulteriormente la bagnabilità del B da parte del Mg in quanto lo stato di *ossido* fungerebbe da *passivante* nei confronti delle interazioni tra particelle di Mg e B diminuendo l'adesione del primo sul secondo. Tale motivazione risulta essere un parametro determinante in alcune situazioni in cui, dato un elevato livello di *inertizzazione* della polvere da parte dell'ossido su di essa, avviene che il Mg riesca in alcuna maniera ad infiltrare anche se le condizioni termodinamiche lo permetterebbero.

Si può quindi riconoscere una duplice natura del processo d'infiltrazione:

1. Fenomeno di capillarità: che si esprime maggiormente lungo le pareti d'acciaio del campione e che avviene in tempi molto rapidi.
2. Fenomeno d'infiltrazione vero e proprio: che si esprime dall' esterno ricco di magnesio radicalmente verso l'interno. Tale fenomeno è fortemente inficiato dallo stato di ossidazione delle polveri.

Tali informazioni sono molto utili nell'ambito di realizzazione di prodotti bulk ben densificati poiché si potrebbe ad esempio fare un *pretrattamento termico* del sistema in modo da indurre una buona infiltrazione del Mg nel campione ed in seguito aumentare la temperatura al valore di reazione desiderata. Appare altresì evidente che in questa configurazione la distribuzione sarà sempre limitata dalla gravità agente su di essa e che potendo realizzare diversi sistemi la soluzione ottimale sarebbe quella di porre il Mg al di sopra delle polveri.

Comportamento del magnesio.

Nei campioni realizzati alle temperature 652-665° C non vi erano notevoli differenze, neppure tra i campioni tenuti 10 o 30 minuti all'interno del forno rispettivamente. Essi si presentavano secondo lo schema riportato di seguito (Fig.3.1.):

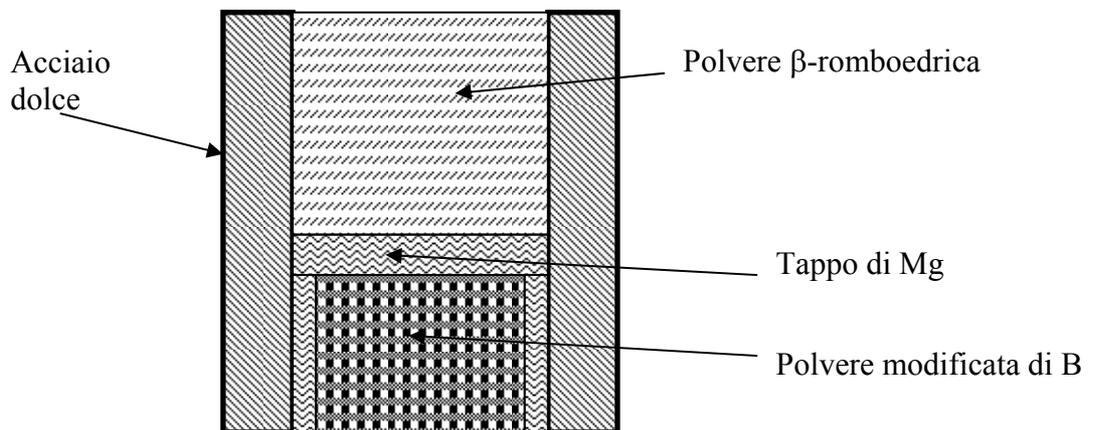


Fig.3.1. Sezione del campione reagito a $T = 652-665$ °C.

Sulla *sommità* del campione vi era della polvere che si presentava come polvere di boro β -romboedrico non reagito, con assenza totale di magnesio. Si confronti il seguente grafico XRD con quello riportato nel capitolo precedente (Grafico 4.1.):

T32 - 30'-652°C-polvere B sulla sommità (sopra il setto)

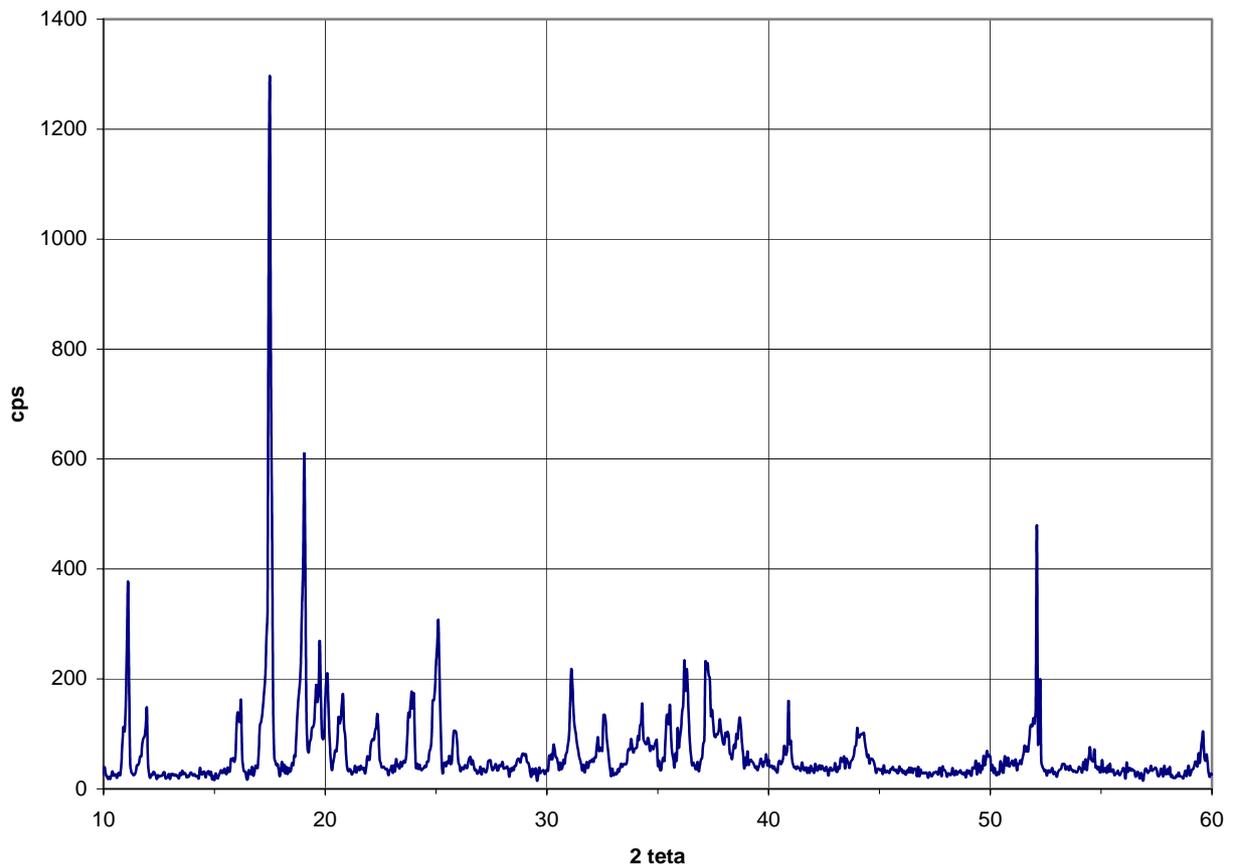


Grafico 3.1. XRD della polvere di boro β -romboedrico sulla sommità non reagito

Ciò significava che il Mg non era riuscito a raggiungere la sommità del campione (e neppure i suoi vapori ne erano stati in grado) ed il boro era rimasto esattamente nella forma in cui era stato introdotto.

Un dato ancora più importante era che il Mg aveva realizzato la stessa infiltrazione indipendentemente dal tempo in cui era stato tenuto nel forno. Si era infatti formato una sorta di “tappo” di magnesio ad una altezza di circa 32 mm dall’interfaccia Mg-B presente in entrambi i campioni sintetizzati con tempi diversi. Di seguito viene riportato lo spettro XRD del “tappo” di Mg (Grafico 3.2.).

T32 - T34 Tappo di Mg (+ B powder)

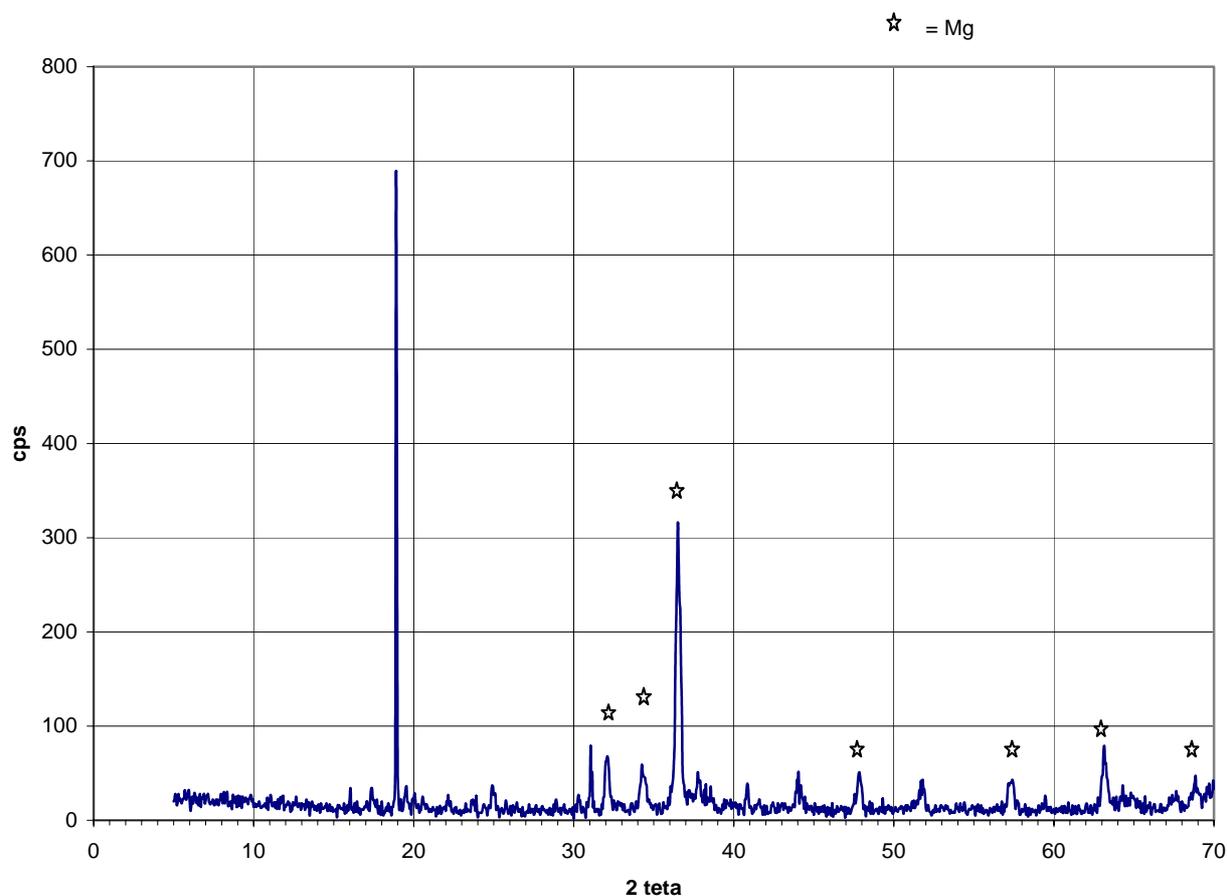


Grafico 3.2. XRD del “tappo” di magnesio.

Tale tappo si presentava come uno disco sottile di magnesio formato a seguito dell'infiltrazione nel B. Il fatto che esso fosse pressoché identico nei campioni sintetizzati alle temperature 652° C e 665° C ed ancor di più che non mutasse neppur in funzione dei tempi di reazione ci ha fatto capire che il processo era sotto un altro fattore limitante: la capillarità. Infatti a quelle condizioni sperimentali il Mg liquido infiltra verso l'alto il campione ma è limitato ad quella altezza massima h ricavata prima oltre la quale non può risalire, anche se noi lo tenessimo per 24 ore in trattamento termico! Si introduce quindi un aspetto fondamentale nella progettazione del campione finora non considerato, ovvero che **in campioni sintetizzati verticalmente in cui il Mg sia posto al di sotto della polvere si deve tenere conto dell'altezza massima raggiungibile da parte del liquido che definirà quindi anche la zona efficace della sintesi di reazione tra il B ed il Mg.** Tale altezza sarà funzione anche della viscosità del Mg (che varia in funzione della temperatura), dello stato di ossidazione dell'interfaccia del liquido e di quella del solido (con tutta l'analisi delle proprietà di

bagnabilità del sistema), del livello d'impaccamento e del valore del volume della Porosità della polvere,etc. in maniera articolata e complessa.

Al di sotto del tappo bulk di Mg vi è ancora una zona di polvere di boro che non appare esattamente come la polvere al di sopra del tappo ma sembra avere dei primissimi germi di sviluppo più ordinato presentando una sorta di maggior congruenza tra i cristallini.

T34 (665°C) - 30' - polvere sottostante il "tappo" di Mg

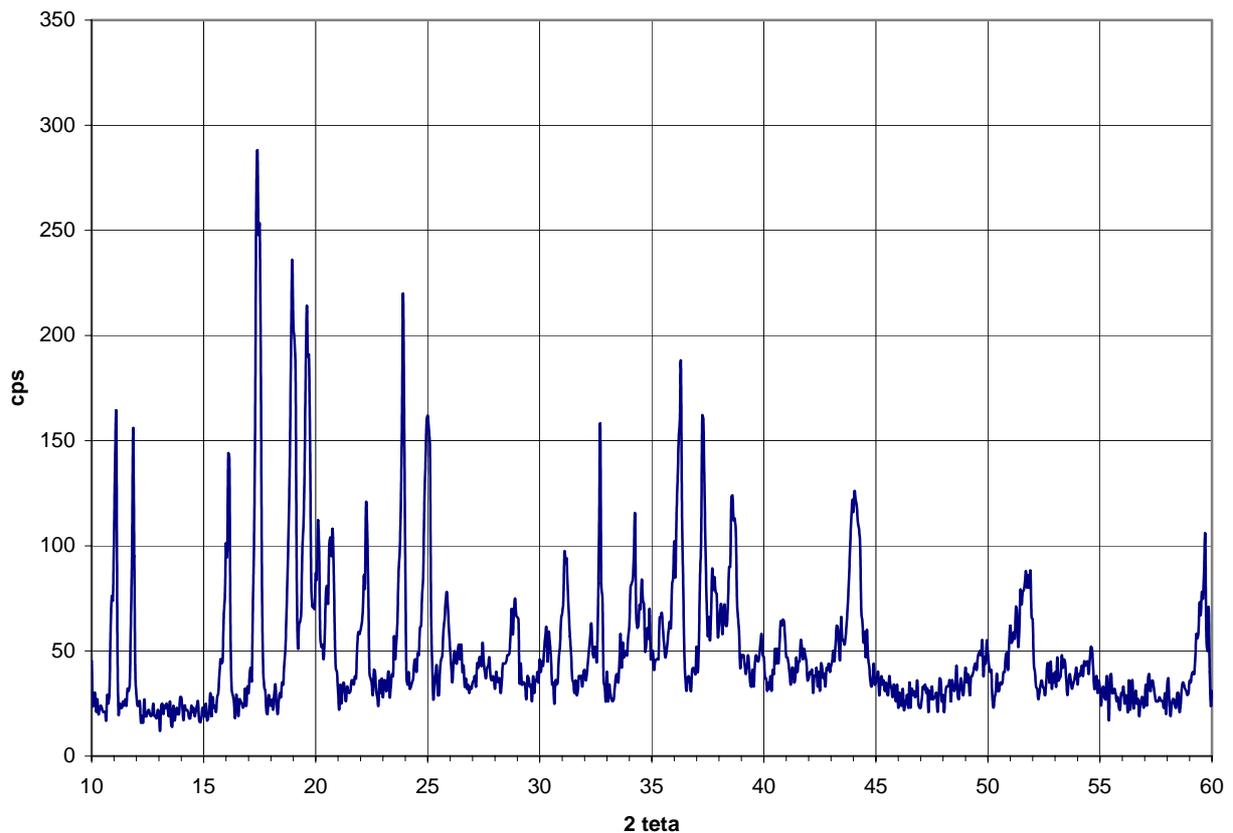
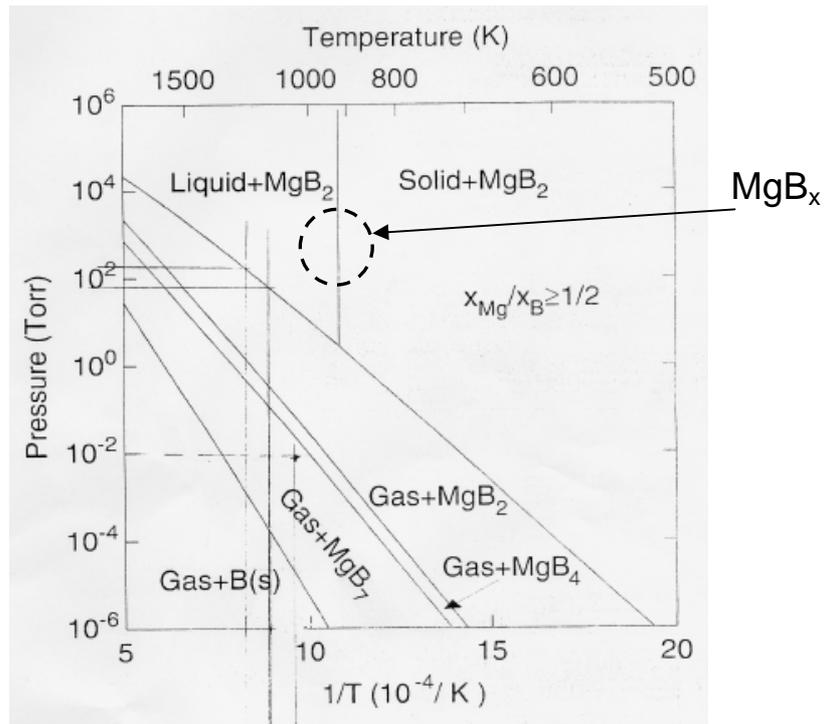


Grafico 3.3. XRD della polvere di boro sottostante il magnesio.

Grafico 3.4. XRD della polvere di boro sottostante il magnesio.

E' necessario quindi modificare i diagrammi presentati da *Liu et alii* introducendo l'esistenza di questa nuova struttura che inizia a formarsi attorno ai xxxx °C (Grafico 3.6).



Tale struttura è presente anche nei campioni bulk di MgB₂ sintetizzati a più alte temperature (850-900°C).

Tale prodotto potrebbe inoltre esser utilizzato, una volta sbriciolato finemente e aggiunto alla polvere di boro, come una sorta di ***Self-doping*** per incrementare il flux-pinning dell'MgB₂.

MgB₂

Attorno ai 730 °C si inizia a veder la formazione del MgB₂. Tale dato è in buon accordo con i valori riportati in letteratura. Di seguito viene riportato un grafico XRD relativo alla situazione descritta (Grafico 3.7.).

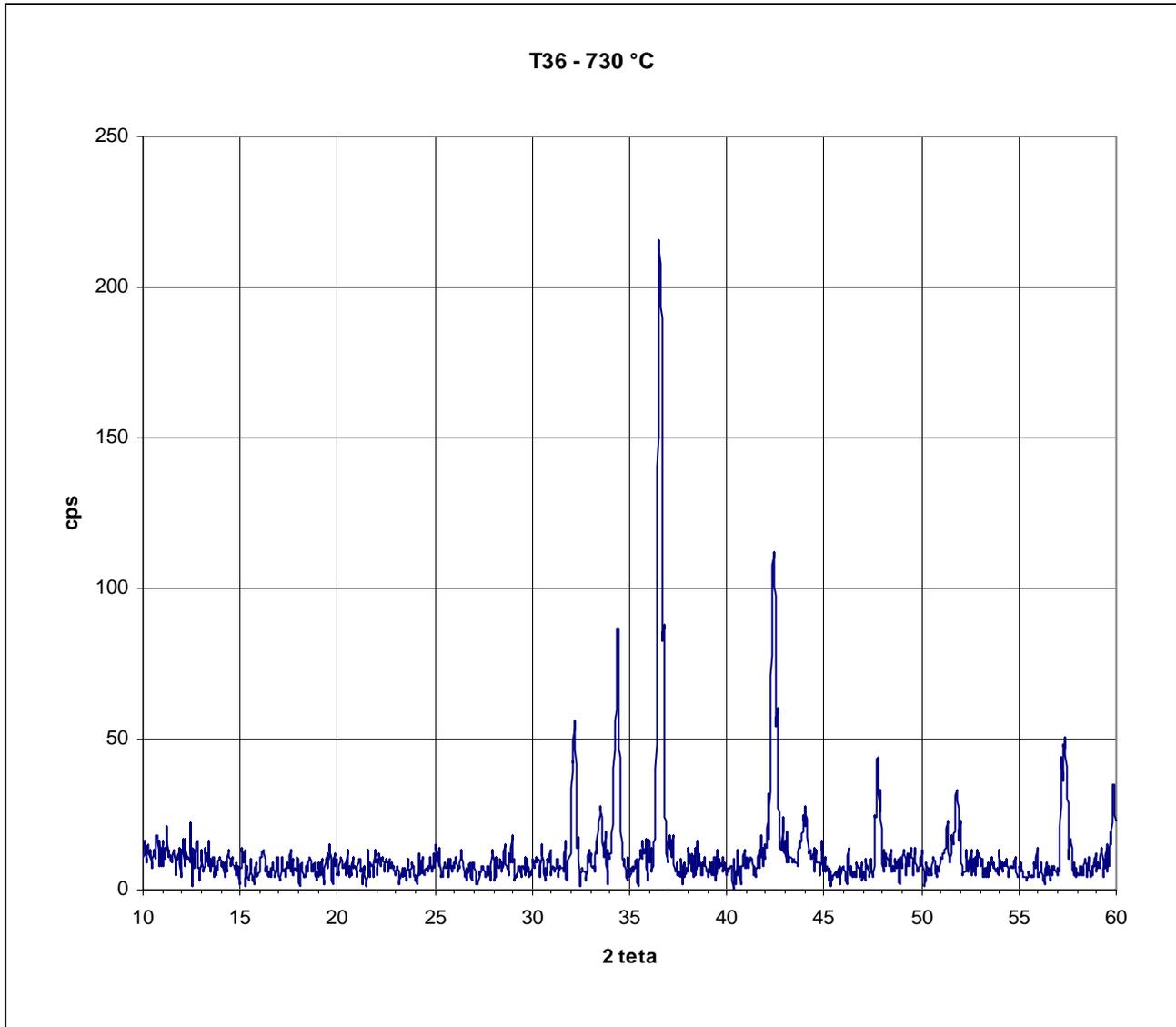


Grafico 3.7. Formazione della fase MgB_2 .

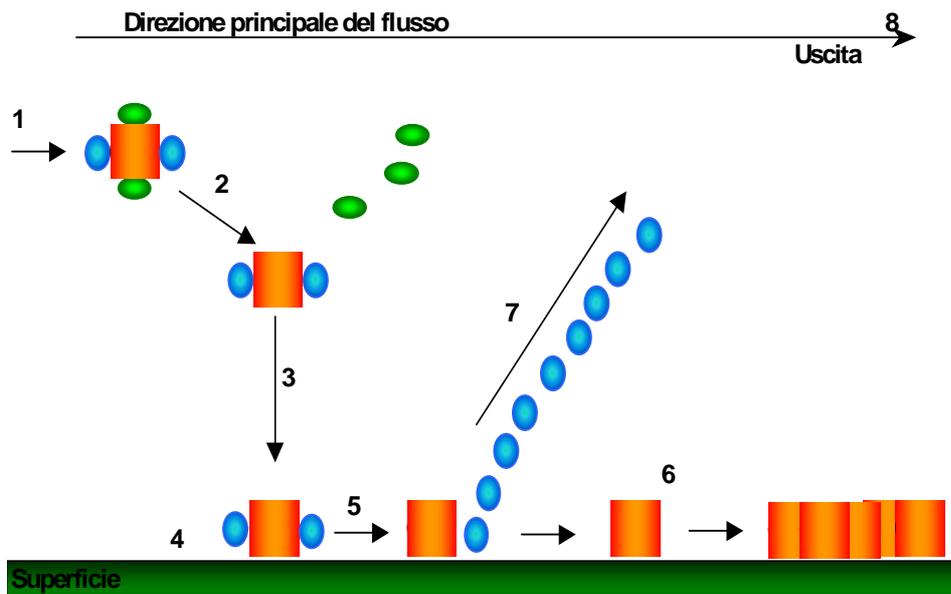
Tale studio sui range d'esistenza delle varie fasi e strutture sta dando informazioni molto utili alla comprensione del diboruro di magnesio e a quali siano i parametri importanti da considerare ai fini di applicazioni più complesse ed articolate.

SINTESI

PER

DEPOSIZIONE CHIMICA

DA FASE VAPORE (CVD)



4.1.Premessa

La deposizione per via chimica da fase vapore (o Chemical Vapor Deposition, CVD) è un processo in cui uno o più precursori, presenti in fase gassosa, reagiscono chimicamente su una superficie, portando alla formazione di un film solido.

Tale metodologia consente di lavorare secondo l'approccio "bottom up" realizzando films nanostrutturati attraverso interazioni di nanoclusters [Yamada(1998)]; durante la deposizione vengono utilizzate le molecole precursori come veri e propri *building blocks* consentendo la realizzazione dell'attualissima ed affascinante *molecular engineering* [Haberland(1995), Alivisatos (2001)].

Grazie a questa metodica di tipo prettamente chimico si rende possibile la realizzazione di qualsiasi deposito di tipo metallico e non, come per esempio i carburi, nitruri, ossidi vari con le conseguenti applicazioni industriali. Le sue applicazioni sono oggi molteplici e variano dall'optoelettronica delle fibre ottiche (strati riflettenti, conduttori trasparenti), all'elettronica avanzata dei semiconduttori, ai superconduttori, alla sensoristica (film di ossidi, semplici e misti), alla catalisi, alla biocompatibilità, alle nanomacchine e films nanometrici utilizzati come interessanti rivestimenti protettivi per applicazioni aerospaziali. L'elevato numero di parametri di processo conferisce al CVD una notevole versatilità, permettendo di modulare in maniera estremamente fine le caratteristiche dello strato sottile ottenuto.

Inoltre, numerosi sono i vantaggi rispetto ad altri processi convenzionali di sintesi di strati sottili e tra questi è opportuno ricordare:

- (1) La possibilità di ricoprire, con alte velocità di deposizione e in modo omogeneo, substrati di qualsiasi forma e dimensione, nonché di realizzare deposizioni selettive in zone preferenziali della superficie di crescita;
- (2) L'impiego di condizioni di processo *soft* e di temperature di deposizione relativamente basse, che limitano il danneggiamento del supporto ed i fenomeni di interdiffusione film-substrato, permettendo di realizzare sistemi eterogenei con interfacce relativamente nette;
- (3) La formazione di film ad elevata purezza, per l'assenza di sostanze estranee (solventi, ioni, etc.), che potrebbero inficiare la purezza del materiale ed alterarne le proprietà;
- (4) La possibilità in campo industriale per deposizioni su larga scala, resa possibile dagli apparati strumentali relativamente semplici e poco costosi.

I principali svantaggi derivano, invece, dalla scarsa disponibilità a livello commerciale di opportuni composti precursori e dal loro elevato costo. Inoltre la grande versatilità e l'elevato numero di parametri in gioco oltre che costituire, come già detto, una preziosa caratteristica del metodo, comporta però alcuni problemi di riproducibilità nelle condizioni sperimentali. Saranno, quindi, difficilmente prevedibili a priori le condizioni ideali di deposizione di un dato materiale che dovranno essere determinate caso per caso.

4.2. Le tecniche CVD

Le reazioni chimiche usate in CVD sono molte ed includono: decomposizioni, riduzioni, ossidazioni, carburazioni, nitrurazioni, idrolisi, ecc.. Esse possono avvenire singolarmente od in combinazione e possono essere attivate in modi diversi.

I più rilevanti sono:

- ❏ *Attivazione termica*, che si realizza ad alte temperature sebbene la temperatura possa essere ridotta considerevolmente utilizzando precursori metallorganici (MOCVD).
- ❏ *Attivazione con radiazioni elettromagnetiche* (foto e laser CVD), a temperature inferiori del corrispondente processo termico
- ❏ *Attivazione via plasma*, (RF, MW etc.) può essere fatta a basse temperature consentendo l'utilizzo di substrati basso fondenti e di precursori termicamente sensibili inutilizzabili nelle altre tipologie di deposizione.

Le tre metodologie d'attivazione vengono discusse più in dettaglio nei paragrafi seguenti.

4.3. Thermal CVD

In questa tecnica, la più tradizionale, la reazione viene indotta tramite il rifornimento di energia termica con modalità differenti, a seconda del tipo di processo di deposizione e della forma, dimensioni e composizione del substrato.

Il riscaldamento di quest' ultimo può essere ottenuto mediante l'utilizzo di una semplice resistenza elettrica oppure tramite un dispositivo RF o con l'impiego di fotoni ad alta intensità generati da lampade a filamento di tungsteno e lampade di quarzo allo iodio. Le temperature richieste,

nell'ambito di questa tecnica, possono superare i 900°C. Il metodo è usualmente adottato per la deposizione di film metallici e di ossidi.

4.4. Plasma Enhanced CVD

L'attivazione di un processo CVD può essere condotta anche mediante scariche elettriche che portino alla formazione di un plasma ovvero una miscela di ioni, elettroni, e specie neutre in stati sia fondamentali che eccitati; generalmente la produzione di plasmi per PE-CVD avviene sottoponendo un gas a bassa pressione ad una scarica elettrica, sostenuta da una tensione applicata agli elettrodi presenti nel reattore. Nella situazione più comune, l'energia elettrica fornita è alternata, tipicamente nel campo delle radiofrequenze (RF) e delle microonde (MW).

L'utilizzo di questo metodo garantisce un buon potere coprente del supporto ma soprattutto, consente un notevole abbassamento delle temperature del substrato. Tale metodo è il più complesso da controllare a causa delle molteplici variabili che l'utilizzo ed il mantenimento dello stato di plasma comporta. Questo lavoro di tesi riporta dati di films nanostrutturati realizzati proprio con questa tecnica. Tutti i dati che sono stati ritenuti utili per una più chiara comprensione del funzionamento di questa tecnologia sono riportati nel capitolo due.

4.5. Photochemical CVD

In questa particolare tecnica, la reazione chimica viene attivata mediante l'utilizzo di radiazione elettromagnetica. È possibile distinguere nell'ambito di questa metodologia due possibili varianti che prendono il nome di *Photoassisted e Photolitic CVD*.

Nella prima, altrimenti detta, *Laser-CVD (LCVD)* tramite un fascio laser altamente focalizzato si produce la decomposizione del precursore; i migliori risultati vengono ottenuti utilizzando una sorgente laser ad una lunghezza d'onda cui si verifichi assorbimento sia del substrato che del film in crescita. Questa tecnica permette di condurre la deposizione a temperature relativamente basse e di prevenire, in questo modo, il danneggiamento di strutture particolarmente sensibili; un altro vantaggio è la possibilità di limitare, date le proprietà del laser, il riscaldamento del substrato a regioni ristrette minimizzando eventuali fenomeni di stress termico e la degradazione del substrato.

Nella *Photolitic-CVD* l'attivazione del processo tramite radiazione elettromagnetica avviene attraverso la formazione di specie radicaliche altamente reattive che portano alla formazione del film. Ovviamente, è condizione necessaria che i precursori utilizzati in questo tipo di applicazione presentino un forte assorbimento nel visibile o nell'UV.

4.6.Cinetica e meccanismi di trasporto di massa del processo CVD

In questo processo uno o più precursori volatili vengono condotti in fase vapore, normalmente attraverso l'utilizzo di un opportuno gas di trasporto (ad es. azoto od argon), nel reattore dove, venendo in contatto con il substrato, portano alla formazione di un film solido con allontanamento dei sottoprodotti volatili [Pierson(1992)].

La fluidodinamica di questo processo risulta particolarmente complessa a causa di numerosi fattori tra i quali: variazioni di pressione e volume cui è soggetta la miscela di gas prima di raggiungere la camera di reazione; la reazione chimica, implicando un cambiamento di stato (in questo caso da quello gassoso a quello solido) è eterogenea anche se in alcuni casi la reazione può decorrere in fase gas prima ancora che la superficie del substrato venga raggiunta. Il processo può essere suddiviso in sette stadi rappresentati in figura 4.1.:

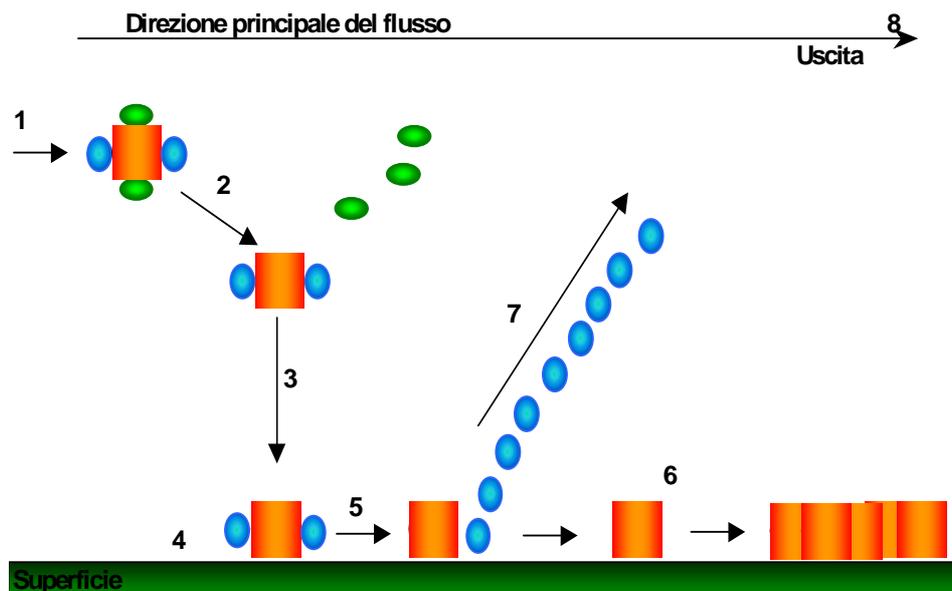


Fig.4.1. Rappresentazione schematica degli stadi coinvolti in un processo CVD

- 🖼 Stadio 1) Flusso dei gas reagenti verso la camera di reazione
- 🖼 Stadio 2) Per effetto della temperatura il precursore viene "attivato"
- 🖼 Stadio 3) Diffusione delle molecole attraverso lo strato limite
- 🖼 Stadio 4) Le molecole che giungono al substrato vengono adsorbite sulla superficie dello stesso
- 🖼 Stadio 5) Reazione del precursore sul substrato
- 🖼 Stadio 6) Nucleazione e crescita del film

Stadio 7) Eliminazione dei prodotti di reazione.

Questi passi avvengono in sequenza, lo stadio più lento del processo è lo stadio determinante la velocità globale del processo.

Insieme al gas di trasporto (argon, azoto tra i più comuni) possono essere utilizzati in percentuali variabili gas reattivi quali idrogeno, vapor d'acqua, ossigeno; in particolare quest'ultimo si rende necessario nella sintesi di film di ossidi.

Gli stadi che possono determinare la velocità complessiva del processo sono:

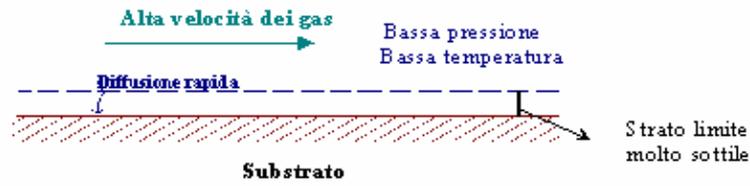
- (1) il trasporto di massa in fase vapore;
- (2) la diffusione dei vapori alla superficie del substrato;
- (3) la reazione alla superficie.

A temperature e pressioni basse si parla di *Surface-Reaction-Limited CVD* (fig.4.2.a.). In queste condizioni il *rate determining step* del processo di deposizione è lo stadio relativo alla reazione alla superficie, causa la bassa temperatura e la bassa pressione che porta ad un assottigliamento dello strato limite, rendendo più agevole la diffusione dei reagenti al substrato.

Ad alte pressioni ed alte temperature la reazione delle molecole che raggiungono la superficie è immediata, viste le favorevoli condizioni termiche, mentre la velocità di diffusione delle specie gassose subisce un rallentamento a causa dell'ispessimento dello strato limite; in queste condizioni si parla di *Diffusion-Limited CVD* (fig.4.2.b.).

Qualora, infine, il precursore possieda una bassa tensione di vapore e reagisca in modo rapido alla superficie lo stadio che determina la velocità dell' intero processo è quello relativo al rifornimento del precursore: *Feed-Rate-Limited CVD*.

a) *Surface Reaction Limited CVD*



b) *Diffusion Limited CVD*

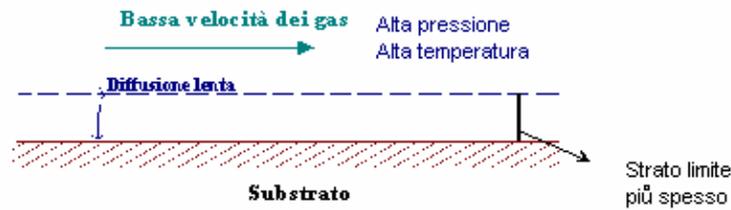


Fig.44. Fattori limitanti la velocità di reazione complessiva in un processo

In un processo controllato dallo stadio relativo alla reazione alla superficie, la velocità di deposizione dipende dalla temperatura del substrato, al contrario di quanto accade nei due casi rimanenti.

Qualora la temperatura della superficie non sia sufficientemente elevata (fig.4.3. tratto I) non si avrà la completa decomposizione delle specie reattive e la velocità di crescita aumenta in maniera esponenziale con la temperatura secondo una legge di tipo Arrhenius:

$$v = A e^{\left(\frac{-E_A}{RT}\right)} \quad [4.1.]$$

dove E_A è l'energia d'attivazione apparente per la reazione, R è la costante dei gas, T è la temperatura assoluta e A rappresenta il fattore frequenza. In questo regime si possono, quindi, ottenere film di spessore uniforme minimizzando le variazioni di temperatura.

La figura 4.3., di seguito riportata, illustra la dipendenza della velocità di deposizione dalla temperatura del substrato.

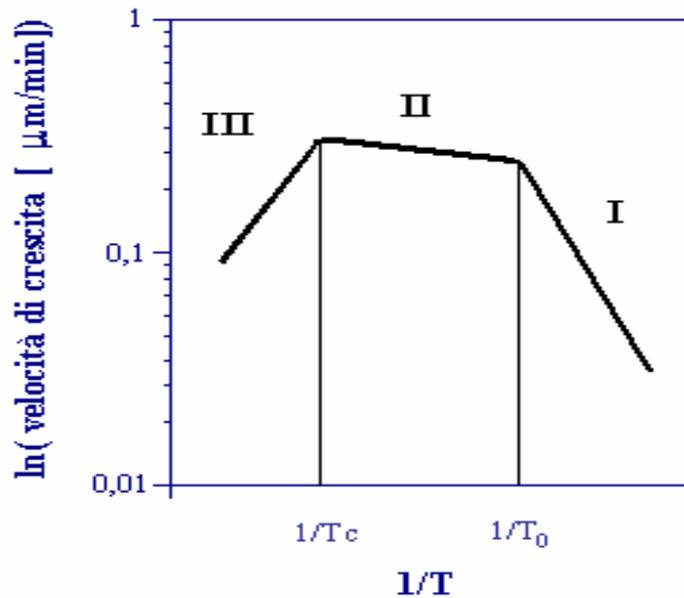


Fig.45.3. Tipica dipendenza della velocità di crescita dalla temperatura del substrato in un processo CVD

Una volta raggiunta la temperatura T_0 la cinetica del processo diventa poco sensibile a variazioni di temperatura (tratto II) e la velocità di deposizione si assesta ad un valore pressoché costante; è il caso di reazioni controllate dalla diffusione o dalla velocità di rifornimento del precursore.

Per temperature superiori a quella critica T_c , si ha una riduzione della velocità di crescita causata da una diminuzione della concentrazione di reagente (dovuta alla formazione di particelle in fase gas) o dal rapido desorbimento dei reagenti dalla superficie, prima che avvenga la reazione.

4.7. Lo strato limite

Il comportamento del gas quando entra nel reattore può essere adeguatamente descritto utilizzando la meccanica dei fluidi. Usando il numero di Reynolds (Re) (parametro adimensionale che caratterizza il flusso dei fluidi), si può descrivere il comportamento del flusso del gas all'interno del reattore CVD da quello laminare quando la pressione è moderatamente bassa (centinaia di Pascal) a quello turbolento quando la pressione aumenta.

Lo strato limite per definizione è la regione, in cui la velocità del flusso varia da un valore nullo sulla parete, ad un valore non influenzato dalle interazioni con la parete stessa (fig.4.4.).

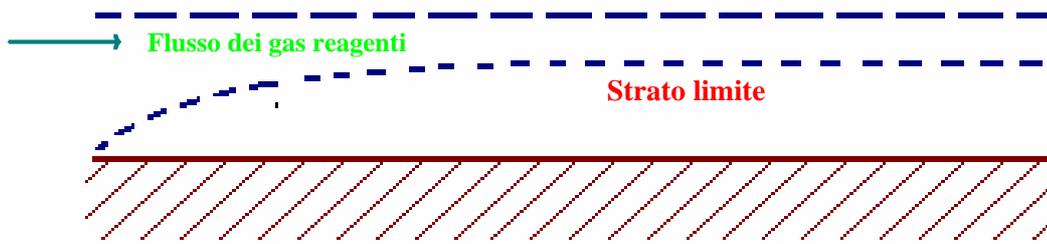


Figura 4.4. Andamento dello strato limite all'interno del tubo del forno

Questo strato parte dall'imboccatura del tubo ed aumenta il suo spessore finché il flusso non diventa stabile. I gas reagenti, che fluiscono al di sopra dello strato limite, devono diffondere attraverso questo per raggiungere la superficie di deposizione. Lo spessore dello strato limite, D , è dato dalla seguente relazione

$$D = 5 \frac{x}{\sqrt{R_e}} \quad [4.2.]$$

Con

$$R_e = \frac{\rho \mathbf{w} d}{\mu} \quad [4.3.]$$

ove ρ = densità [kg m^{-3}]

d = diametro del tubo [m]

μ = viscosità dinamica [$\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$]

\mathbf{w} = velocità [m s^{-1}]

x = distanza dall'imboccatura nella direzione del flusso

dalla relazione matematica si vede che lo spessore dello strato limite aumenta con l'abbassarsi della velocità del flusso e con l'aumentare della distanza dall'ingresso del tubo. In condizioni di flusso laminare, si può ragionevolmente assumere che la velocità del gas sia nulla sulle pareti ed aumenti progressivamente al crescere della distanza da queste (fig.4.5.). In prossimità del centro del reattore, la velocità è determinata soltanto dalla caduta di pressione che si manifesta nella direzione del flusso. Lo strato limite per la velocità rappresenta la regione in cui quest'ultima varia da zero al valore tipico del flusso del gas libero. In un reattore sufficientemente lungo si raggiunge, dopo un certo tempo, una condizione stazionaria (spessore uniforme) e l'andamento del profilo non subisce

alcuna variazione lungo il reattore. La distanza necessaria per il raggiungimento di tali condizioni dipende dalla viscosità del gas, dalla sua velocità di flusso e diametro del reattore.

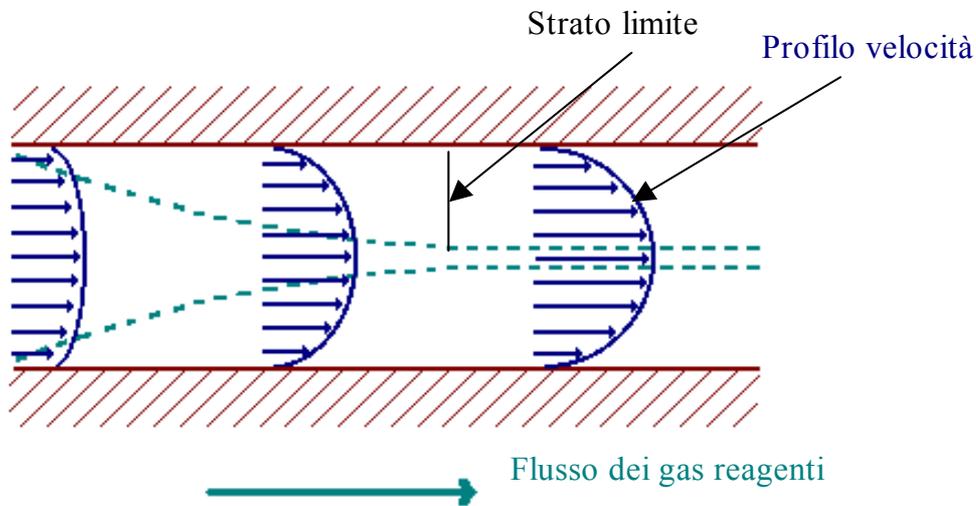


Fig.4.5.Profilo di velocità e strati limite

La figura 4.6. mostra la variazione del profilo di temperatura lungo un reattore CVD a pareti calde.

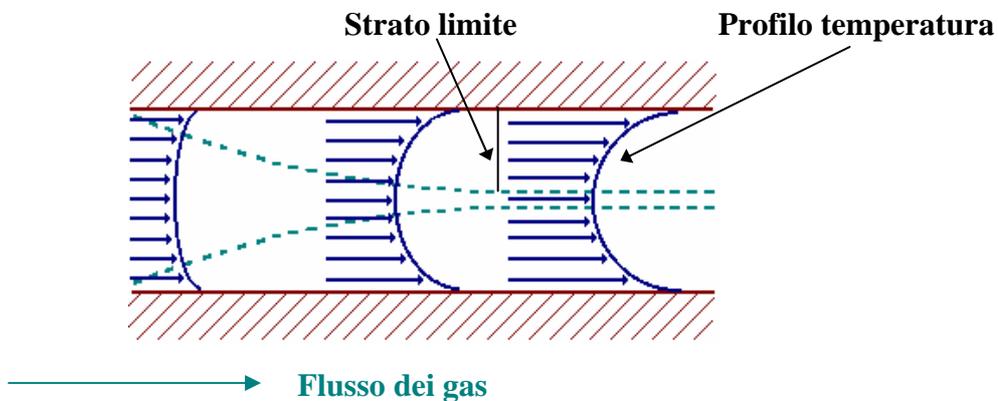


Fig.4.6. Andamento del profilo di temperatura in un reattore CVD a pareti calde. Le frecce indicano i valori della temperatura nelle diverse posizioni.

Nell'istante successivo al suo ingresso nel reattore, il gas a contatto con le pareti si riscalda, ma al centro del reattore la temperatura è ancora sostanzialmente invariata. Si realizza, quindi, la propagazione del calore, per conduzione, dalle pareti del reattore al gas; dopo una certa distanza critica il profilo di temperatura diviene costante. Lo strato limite per la temperatura è costituito dalla regione in cui quest'ultima varia dal valore di ingresso a quello delle pareti del reattore. La distanza

necessaria per il raggiungimento delle condizioni stazionarie dipende dalla velocità di flusso del gas, dalla sua conducibilità termica e dal diametro del reattore.

4.8. Concentrazione dei reagenti

Lo strato limite per la concentrazione del precursore è rappresentato in figura 4.7. (reattore con pareti calde). Appena il precursore entra nel reattore si ha immediatamente la reazione alle pareti, provocando, così, un calo di concentrazione in prossimità di queste zone. Se la velocità di reazione alle pareti è molto più elevata della velocità con cui il gas diffonde verso di esse dal centro del reattore, la concentrazione del reagente diminuisce progressivamente dal centro del reattore alle pareti. Il profilo risultante ha un andamento approssimativamente parabolico, e la sua curvatura tende via via a diminuire finché, al limite, tutto il reagente viene consumato. La distanza necessaria affinché ciò avvenga dipende dalla velocità di flusso del gas, dal coefficiente di diffusione delle specie in fase vapore e dal diametro del reattore.

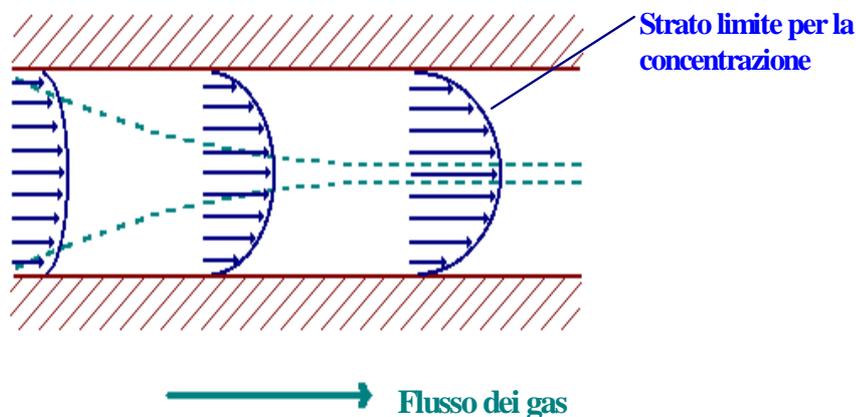


Fig.4.7. Andamento del profilo di concentrazione del reagente in un reattore CVD a pareti calde. Ciascuna freccia rappresenta il valore locale della

E' necessario comunque precisare, che lo strato limite per la concentrazione non esiste in tutte le condizioni operative; se, infatti, la reazione alle pareti procede molto più lentamente della diffusione del gas dal centro del reattore, la formazione dello strato limite non avviene poiché il precursore consumato nella reazione viene progressivamente rimpiazzato dal flusso in direzione radiale.

4.9. Modelli di crescita dei film

Passiamo ora ad esaminare la natura del deposito, cioè la sua microstruttura e l'influenza delle condizioni di deposizione. Il modo in cui un film si forma su una superficie mediante CVD è ancora motivo di controversia, al punto che varie teorie sono state proposte per descrivere il fenomeno.

I principali modelli proposti per la crescita di film sottili sono schematizzati in figura 4.8. [Pierson(1992)].

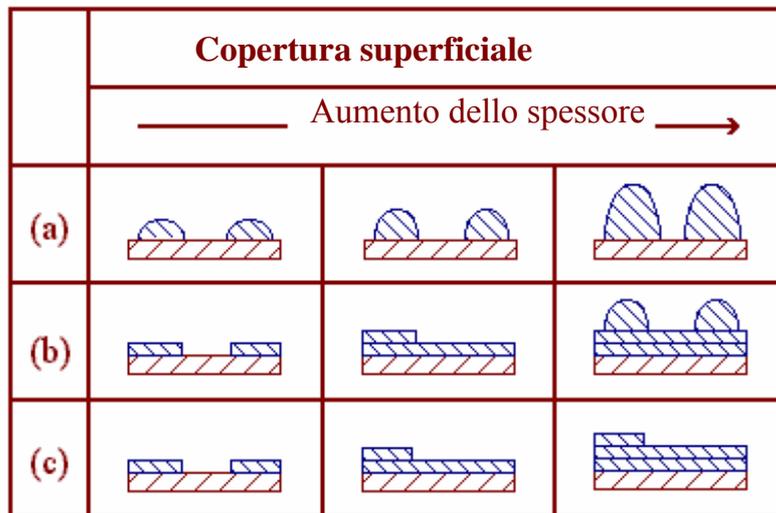


Fig.48: Modelli di crescita di film sottili: a) crescita ad isole (Volmer – Weber); b) crescita a strati ed isole (Stranski – Krastanov); c) crescita strato su strato (Franck – Van der Merwe).

a) Crescita ad isole: in questo caso esiste una scarsa affinità chimica tra il film e il substrato a causa della maggiore intensità delle interazioni tra le specie che si depositano rispetto alle interazioni con la superficie. La crescita del film procede attraverso la coalescenza di isole tridimensionali che si sviluppano a partire da piccoli clusters.

c) Crescita strato su strato: è il caso di film epitassiali su substrati monocristallini; le interazioni film-substrato risultano maggiori rispetto alle interazioni tra le specie che si depositano, portando ad una crescita dello strato sottile secondo una ben precisa geometria che conferisce al film ottenuto una struttura ordinata.

b) Crescita a strati ed isole: corrisponde ad una combinazione delle due tipologie viste in precedenza in cui viene sfavorita la crescita del film sui primi strati formati portando alla formazione di isole tridimensionali di diversa forma geometrica.

La microstruttura del film dipende, comunque, fortemente dalla natura del materiale depositato: materiali dielettrici e ceramici, per esempio, risultano spesso amorfi mentre materiali metallici sono caratterizzati da un maggior grado di cristallinità.

Operando opportunamente sulle variabili temperatura e pressione è possibile, vista la dipendenza della microstruttura del film depositato dalla diffusione e dai processi di nucleazione alla superficie, controllare la natura del film stesso: i) a basse temperature ed elevate velocità di crescita si ottengono, generalmente per film amorfi, ii) ad alte temperature e basse velocità di crescita, invece, si favorisce la diffusione e l'aggregazione dei grani ottenendo materiali con un maggior grado di cristallinità

4.10. I composti precursori

Lo stadio fondamentale nella tecnica CVD è dato dalla reazione chimica che si verifica, questo implica che la scelta del precursore adatto è determinante nel successo del processo.

I requisiti che un buon precursore deve avere per dare origine ad un buon film sono riassunti nella seguente lista[Hitchman(1993)]:

elevata volatilità: la volatilità di un liquido è rappresentativa della facilità di evaporazione dello stesso; nel caso specifico del CVD, questa caratteristica è richiesta dal momento che il precursore viene trasferito al substrato in fase gassosa. Una misura della volatilità di un liquido è la *tensione di vapore*.

Se la tensione di vapore a temperature relativamente basse non presenta valori apprezzabili, bisogna riscaldare i recipienti contenenti il precursore, con ovvi svantaggi legati a perdite di tempo e a maggiori costi. La composizione chimica del precursore è determinante per la volatilità: è in tal modo possibile agire sul precursore al fine di conferirgli un'adeguata volatilità;

⊕ stabilità termica nelle condizioni di vaporizzazione e in fase vapore: questo è un prerequisito fondamentale per la realizzazione programmata delle condizioni sperimentali e per la loro riproducibilità. Se questa condizione non è soddisfatta, si possono avere non solo perdite

indesiderate di precursore, ma anche diversi cammini di decomposizione che possono comportare disomogeneità a diversi livelli di processo;

- ⊕ decomposizione “pulita” e unica: di grande importanza è anche il processo di decomposizione del precursore sul substrato, che deve essere pulito e ben definito, senza reazioni collaterali, e dare origine a sottoprodotti facilmente eliminabili. Questi ultimi devono poter essere rimossi rapidamente dalla zona di reazione, allo scopo di prevenire reazioni parassite con conseguente contaminazione dei film in fase di crescita.

Ulteriori proprietà non indispensabili, ma auspicabili, sono invece le seguenti:

- ⊕ deve essere puro o facilmente purificabile;
- ⊕ deve essere facile da manipolare e da immagazzinare;
- ⊕ è preferibile che si presenti allo stato liquido piuttosto che solido o gassoso, in modo che risulti più agevole controllare il suo rifornimento nella camera di reazione e in modo tale da evitare la sua condensazione su varie componenti del reattore, che si verifica di frequente nel caso di precursori solidi;
- ⊕ non deve essere *tossico o piroforico*, altrimenti è necessario adottare particolari misure di sicurezza e/o l'allestimento di apparati di deposizione complessi e costosi;
- ⊕ deve avere un *basso impatto ambientale*;
- ⊕ deve essere possibile *produrlo in modo vantaggioso*, oppure *reperirlo* sul mercato *a costi accessibili*.

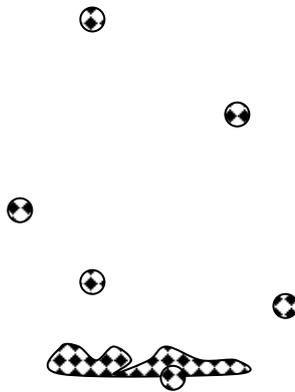
L'aspetto economico non è certo l'ultimo in ordine di importanza: sia la sintesi sia l'utilizzo di un precursore comportano dei costi legati ai reagenti di partenza, al processo di sintesi del precursore, nonché al processo di deposizione. Se il precursore in oggetto è tale da garantire l'economicità del ciclo di utilizzo nel suo complesso, allora potrà essere applicato anche a livello industriale.

Capitolo cinque

Low

Pressure

Chemical Vapour deposition



5.1.Premessa

Svariate tecniche sono state sviluppate per realizzare deposizioni di films sottili di MgB_2 su substrati:

- ✚ Magnetron sputtering
- ✚ Pulsed Laser Deposition
- ✚ Cathodic arc
- ✚ Molecular beam Epitaxy
- ✚ e-beam evaporation e molti altri ancora

Le tipiche difficoltà che si incontrano durante il processo di deposizione dell' MgB_2 sono:

- la presenza dell'ossido di magnesio MgO a causa dell'elevata reattività del magnesio con l'ossigeno
- la formazione preferenziale di prodotti sovratechiometrici in boro a causa dell'elevata tensione di vapore del magnesio che segrega e viene perduto dal sistema durante i trattamenti termici.

Come si è già discusso nel capitolo 4 la tecnica Chemical Vapour Deposition C.V.D. offre diversi vantaggi:

- ↗ Elevate velocità di crescita
- ↗ Eccellenti *conformal coverage*, ovvero ricoprimenti in grado di seguire la forma dei substrati
- ↗ Appareto semplice e facilmente modificabile

Per migliorare ulteriormente le caratteristiche dei film depositati si è sviluppata una variazione del sistema classico C.V.D.: il Low Pressure Chemical Vapour Deposition.

Esso combina le ottime proprietà di deposizione sopracitate ad un livello di purezza dei reagenti molto più elevato dato che la deposizione avviene :

- ✦ in regime di **alto vuoto** ($\approx 10^{-5} \div 10^{-6}$ mbar)
- ✦ senza gas di trasporto
- ✦ precursore *single source*

5.2. Struttura del sistema

Il sistema utilizzato per realizzare la deposizione consta dei seguenti componenti

1. Sistema da vuoto consistente in una pompa primaria rotativa ed una secondaria diffusiva per raggiungere i $10^{-5} \div 10^{-6}$ mbar, più tutta la strumentazione per la misura del vuoto (Pirani ed un Penning) e le connessioni opportunamente dimensionate per non aver cadute di pressione.
2. Un reattore Schlenk in vetro di silice ove riporre sul fondo il precursore
3. Un tappo cavo in quarzo a tenuta detto “dito” da infilare sulla sommità del reattore Schlenk
4. Un filo di tungsteno spiralizzato ed inserito all’interno della parte cava del “dito” collegato ad un alimentatore che funge da fonte termica per effetto joule
5. Un supporto in acciaio per il substrato da applicare all’estremità inferiore del dito
6. Un substrato su cui depositare il film (sono stati utilizzati substrati di quarzo e zaffiro)
7. Una muffola in cui introdurre verticalmente l’estremità inferiore del reattore Schlenk in modo da realizzare, via scambio termico, l’evaporazione del precursore contenuto sul fondo del suddetto reattore.

Di seguito viene riportata un’immagine dell’apparato utilizzato durante le deposizioni (Fig.5.1), un dettaglio relativo al reattore utilizzato (Fig.5.2.) ed un dettaglio del sistema da vuoto (Fig.53.)

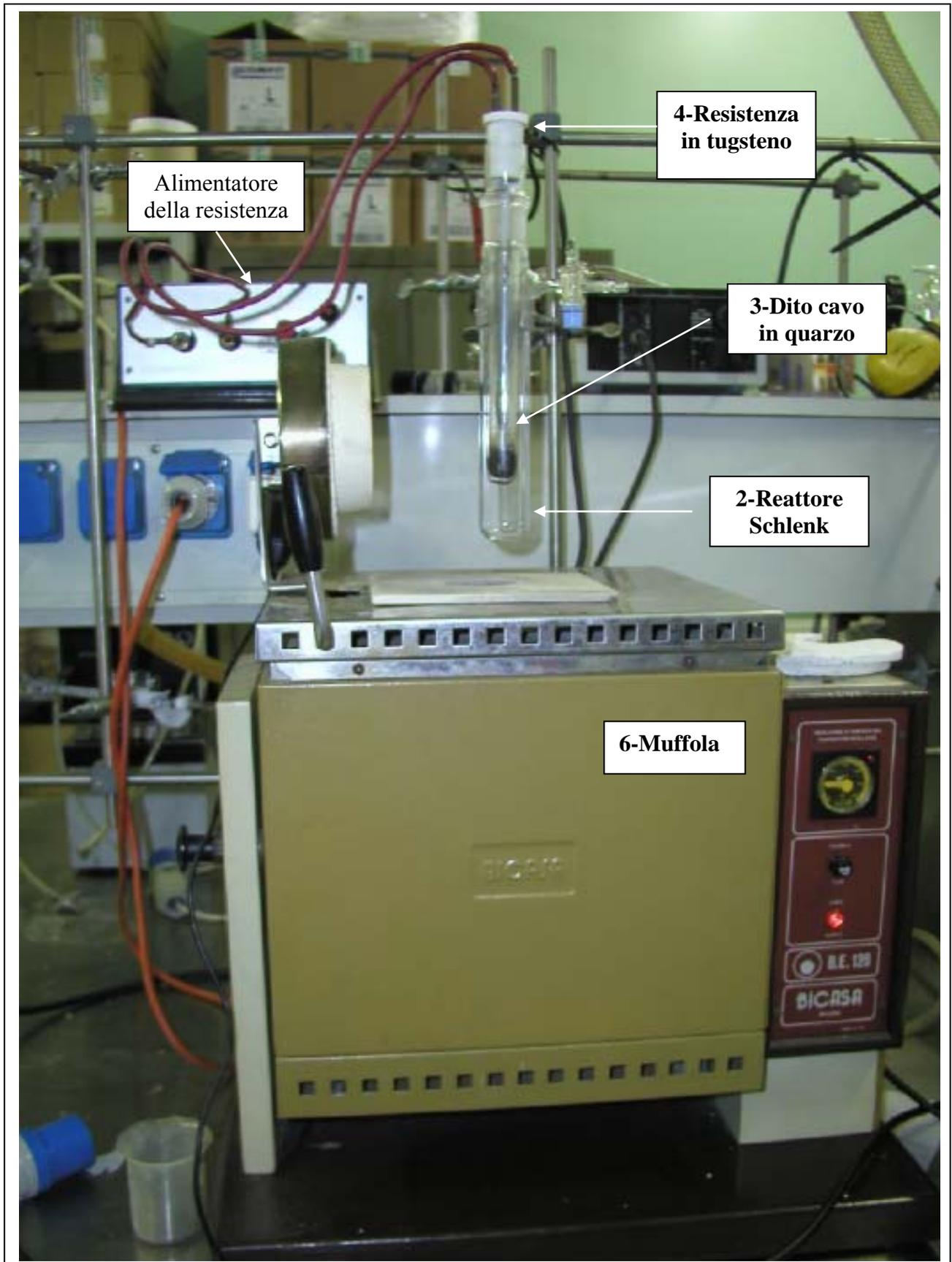


Fig.5.1.: Apparato utilizzato durante le deposizioni

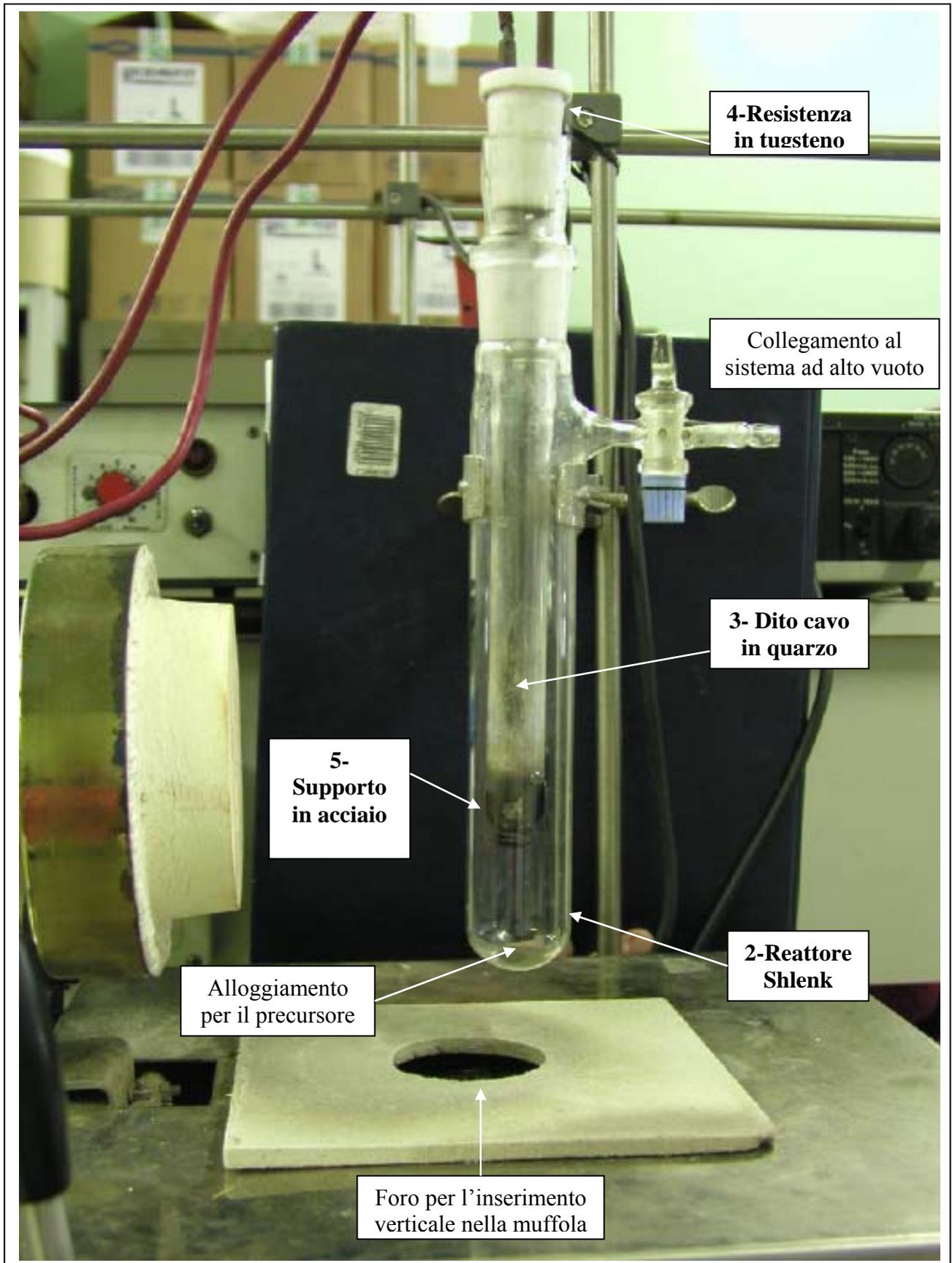


Fig.5.2.: Dettaglio del reattore



Fig.5.3.: Sistema ad alto vuoto.

5.3.Procedimento della deposizione.

In Drybox (con atmosfera controllata) si carica il precursore nel fondo dello Schlenk. Si posiziona il supporto in acciaio sull'estremità del dito in quarzo e si inserisce il substrato (di forma parallelepipedica a base quadrata di area 10mm*10mm ed altezza 3.1mm) tra il dito ed il supporto (Fig.5.4.).

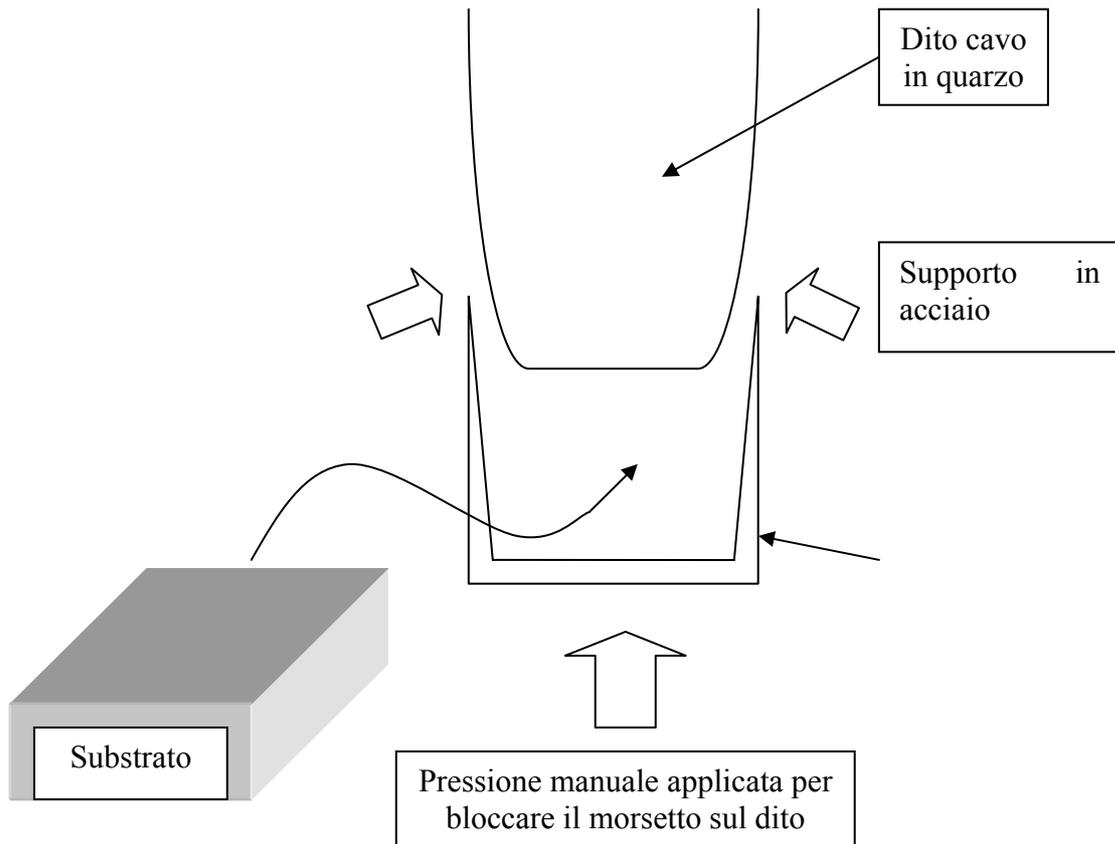


Fig.54.: Inserimento del substrato tra il dito ed il morsetto.

Si chiude lo Shlenk con il dito e lo si trasporta fuori dal drybox.

Il reattore così assemblato viene fissato attraverso dei morsetti sopra una muffola. All'interno del dito cavo viene inserita la spira di tugsteno che collegata ad un alimentatore scalda le pareti del dito (e per conduzione anche il substrato).

E' presente un gradiente di temperatura tra la superficie del dito, il morsetto e le superfici del substrato. Per quantificare queste differenze si è proceduto col monitoraggio dell'andamento della

temperatura in funzione della posizione nelle diverse parti sopraccitate al variare dell'ampereaggio applicato (Fig.5.5.).

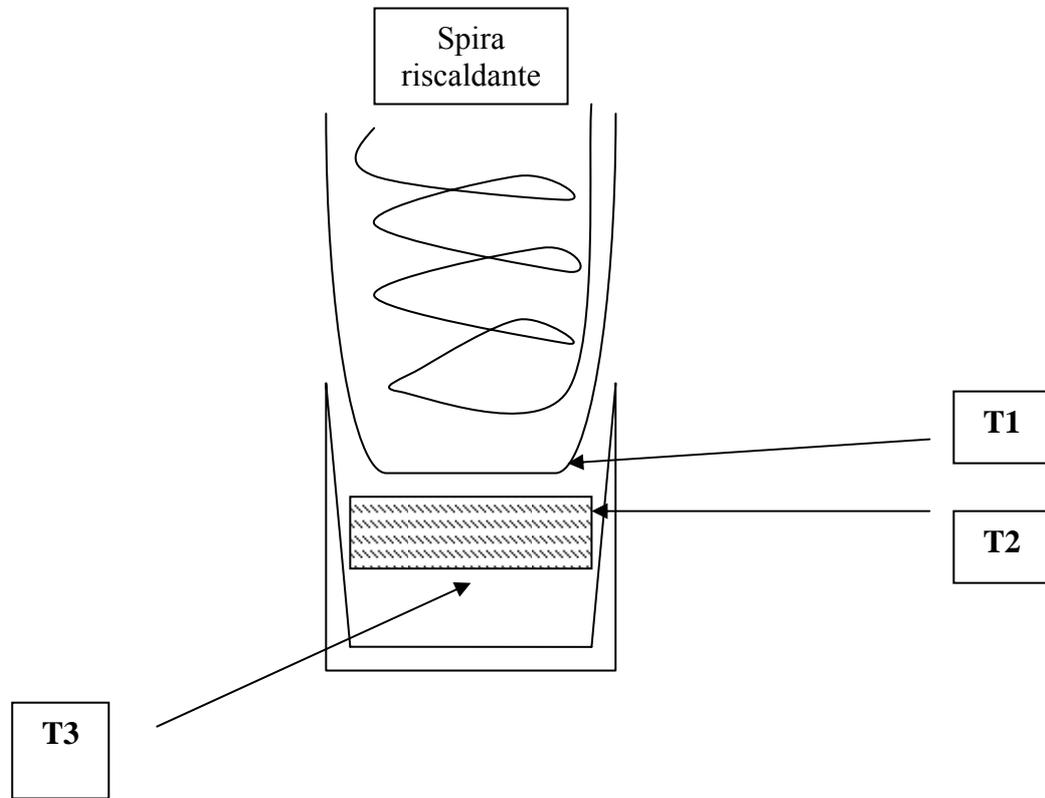


Fig.5.5.: Tre punti in cui è stata misurata la temperatura al variare dell'ampereaggio.

Di seguito vengono riportati i valori della temperatura in funzione delle varie posizioni T1, T2 e T3 al variare della posizione della leva dell'alimentatore.(Tabella 5.1.). L'intervallo che si è analizzato è quello in cui la temperatura varia tra i 300 ed i 500 °C. Tale scelta è stata vincolata dalla temperatura di decomposizione del precursore che si intende utilizzare per le deposizioni: il $Mg(BH_4)_2$ (vedi capitolo6).

Posizione leva Alimentatore	T1	T2	T3
6	298	192	262
7	455	320	401
8	611	483	515

Tabella 5.1.: Andamento della temperatura al variare della posizione della leva dell'alimentatore nelle diverse posizioni.

La posizione che maggiormente interessa noi è la T3 poiché quella è la superficie del substrato maggiormente esposta al trattamento di deposizione.

I vantaggi del L.P.C.V.D. possono essere facilmente evidenziati rappresentando graficamente la fase della deposizione (Fig.5.6.).

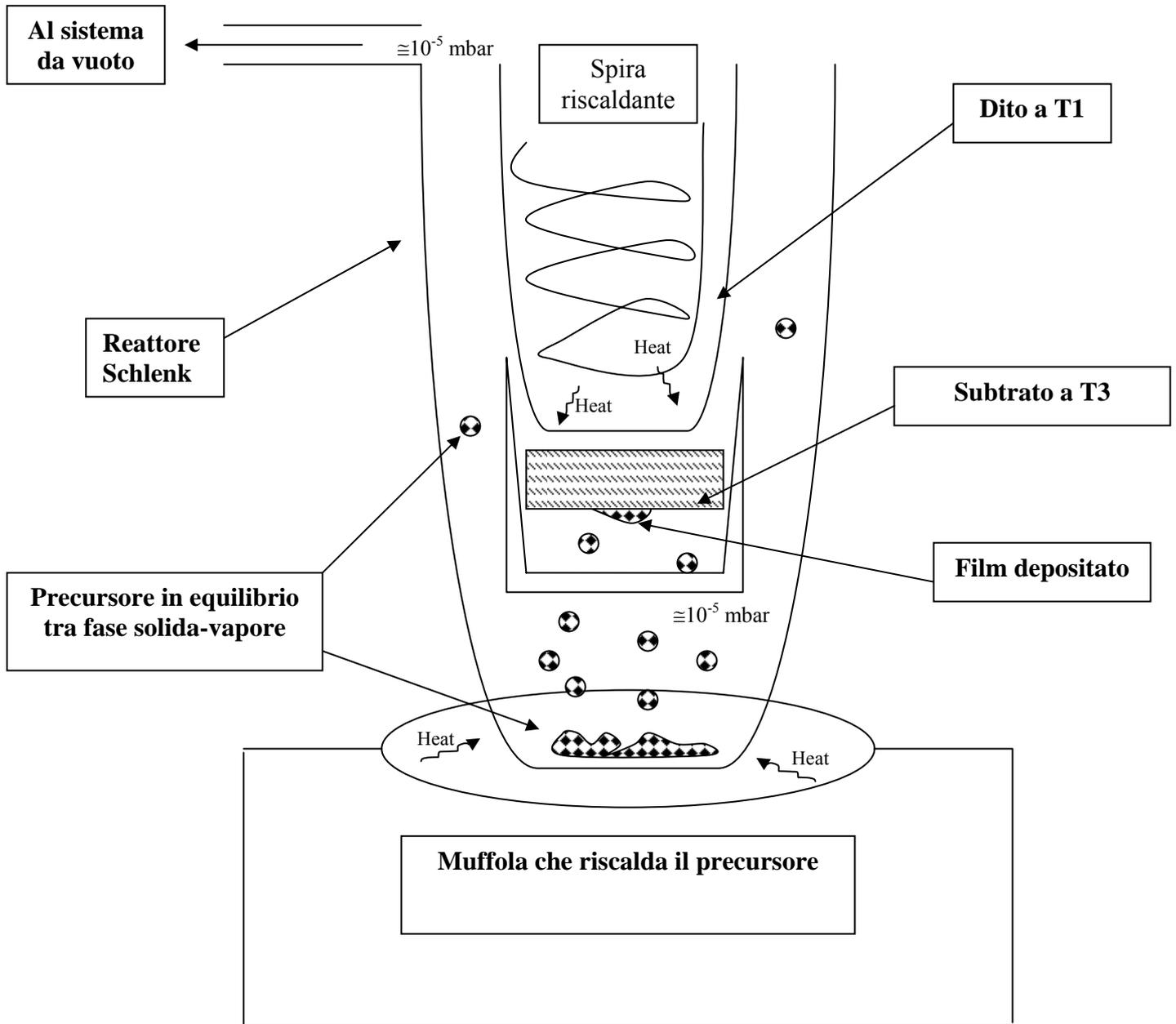


Tabella 5.6.: Rappresentazione del processo L.P.C.V.D.

Una volta caricato il precursore il procedimento di sintesi è il seguente:

Si realizza il vuoto da lavoro all'interno del reattore

Si scalda attraverso la muffola il precursore ad una temperatura in cui le velocità di evaporazione siano significative

Il precursore in fase vapore risale verso l'alto a seguito dei moti convettivi e dei gradienti di concentrazione descritti nel capitolo 5.

Si riscalda il substrato attraverso il dito a contatto con la spira ad una temperatura maggiore di quella della muffola.

La superficie calda del substrato funge da sito attivo termicamente attivato su cui avviene un chemisorbimento dei vapori del precursore, con conseguente reazione chimica di decomposizione del precursore e formazione del deposito.

5.4. Valutazioni del sistema L.P.C.V.D.

Come si può vedere l'apparato è molto semplice anche se richiede intrinsecamente alcune condizioni non banali:

- Il precursore deve presentare buona volatilità per poter raggiungere e creare il rivestimento con le velocità di crescita tipiche dei sistemi C.V.D. classici anche senza la presenza di gas carrier.
- Il sistema in realtà non deposita solamente sul substrato ma anche su tutte quelle zone che presentano una temperatura sufficientemente alta per farlo: la superficie rivolta verso l'alto, il supporto di acciaio, le pareti del dito e dello Schlenk prossime alla resistenza, etc. In questo senso il tipo di reattore utilizzato è un po' una mezza via tra i reattori a *cold walls* (vedi cap.4) (se consideriamo la parte alta del sistema in prossimità delle tubazioni da vuoto) e quelli *hot walls* (se consideriamo la parte bassa del sistema in cui tutte le pareti vengono scaldate per irraggiamento. Definirei quindi questo sistema come un *Hybride hot walls*.

- Diretta conseguenza della valutazione precedente è che servono discrete quantità di precursore per realizzare dei rivestimenti, proprio a causa di questa caratteristica del reattore nella parte inferiore che induce *deposizioni non solo* sul substrato.
- Modellizzazione accurato delle temperature e delle distanze tra la zona ove il precursore sublima e quella ove si depone per ottimizzarne le prestazioni.

Capitolo sei

Precursori

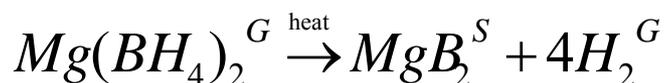
e

Coatings via LPCVD

6.1.Precursori

Si è ipotizzato che un ottimo precursore per deposizione via L.P.C.V.D. sia il *magnesio boro idrudo* di formula bruta $Mg(BH_4)_2$.

Tale precursore si comporta come un *single source* nei confronti del prodotto desiderato secondo la reazione:



Tale precursore non rispetcia tutti i requisiti per poterlo definire un ottimo reagente da utilizzare, infatti ,seppure le sue proprietà tossicologiche ed incendiarie non siano ben note, appartenendo alla famiglia dei composti del boroidrudo ci si aspetta alcuni tipici comportamenti (safety sheet ricavati da vari composti del $(BH_4)^-$):

- ✦ Irritazione delle varie parti del corpo se ne viene a contatto
- ✦ Se inalato è tossico anche per modeste quantità (limite fissato per $Na(BH_4)$ è 0.5 grammi per $8m^3$), può provocare arresti respiratori
- ✦ Se ingerito causa forti irritazioni e bruciori, non deve esser indotto il vomito
- ✦ Se posto a contatto con acqua genera vapori di H_2 fortemente incendiabili, evitare esposizione a fonti di calore o fiamme libere
- ✦ Se a contatto con acidi di Lewis in soluzione aprotica genera diborano, fortemente tossico ed esplosivo

Prese in considerazione le pericolosità di questo composto si è deciso comunque di utilizzarlo poiché esso presenta diversi vantaggi:

- ✦ È stabile a temperatura ambiente
- ✦ Contiene già in sé gli atomi nella giusta stechiometria $Mg:B=1:2$ per realizzare il deposito di MgB_2
- ✦ Dovrebbe avere una discreta volatilità. Tale supposizione si basa su uno studio precedente condotto all' I.C.I.S.-C.N.R. di Padova dal Dr. P. Zanella e Dr. G. Rossetto in cui si ha avuto evidenza del fatto che composti pesanti dell'uranio legati al gruppo anionico $(BH_4)^-$ presentavano velocità d'evaporazione molto maggiori di strutture similari con altri gruppi funzionali.

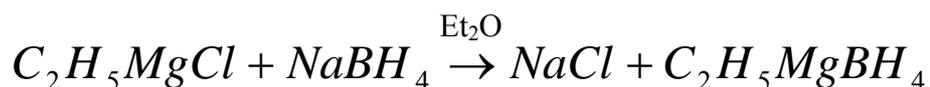
Tutte le reazioni descritte sono state realizzate in drybox al fine di minimizzare i rischi di intossicazione ed esplosione precedentemente riportati, per evitare la reazione con l'umidità atmosferica del prodotto e per avere prodotti meno inquinati da impurezze..

6.2.Sintesi del precursore.

Per produrre il precursore desiderato sono state studiate varie vie di sintesi:

6.2.1.Via Grignard.

In una soluzione 2 molare di etilmagnesiochloruro (1.703 gr, 25 mmoli) in etere etilico (12.5ml) viene aggiunto lentamente sodioboroidruro (0.945 gr, 25 mmoli) all'interno di una beuta sul cui fondo vi è un'ancoretta ad agitazione magnetica. La soluzione viene lasciata sotto agitazione per diversi giorni aggiungendo periodicamente altre quantità di etere etilico (fino a 60 ml totali). La reazione porta alla formazione di sodiochloruro e etilmagnesioboroidruro come prodotti.



Dato che la reazione procede molto lentamente si lascia la soluzione in agitazione per una settimana. Trascorso questo lasso di tempo si centrifuga il prodotto e lo si separa portandolo a secco attraverso un filtro collegato ad un sistema a basso vuoto (≈ 1 torr).

Non è stato possibile isolare l'etilmagnesiochloruro in forma solida, ma a temperatura ambiente è stabile come un liquido molto viscoso.

Per sostituire il gruppo etilico del Mg con un altro gruppo boroidruro si deve procedere con una serie di reazione concatenate.

Una soluzione di iodio (25.4 gr, 100 mmoli) in diglime (50 mL) viene aggiunta lentamente ad una soluzione di $NaBH_4$ (7.5 gr, 200 mmoli) in diglime (30 mL). Il diborano così creato viene trasportato da un flusso di N_2 in una soluzione di etilmagnesioboroidruro (25 mmoli) in etere etilico (100mL).

Una volta completato il processo il prodotto finale è stato centrifugato per 2 ore e seccato a basso vuoto (≈ 1 torr).

Di seguito viene riportato uno schema della reazione (Fig.6.1.).

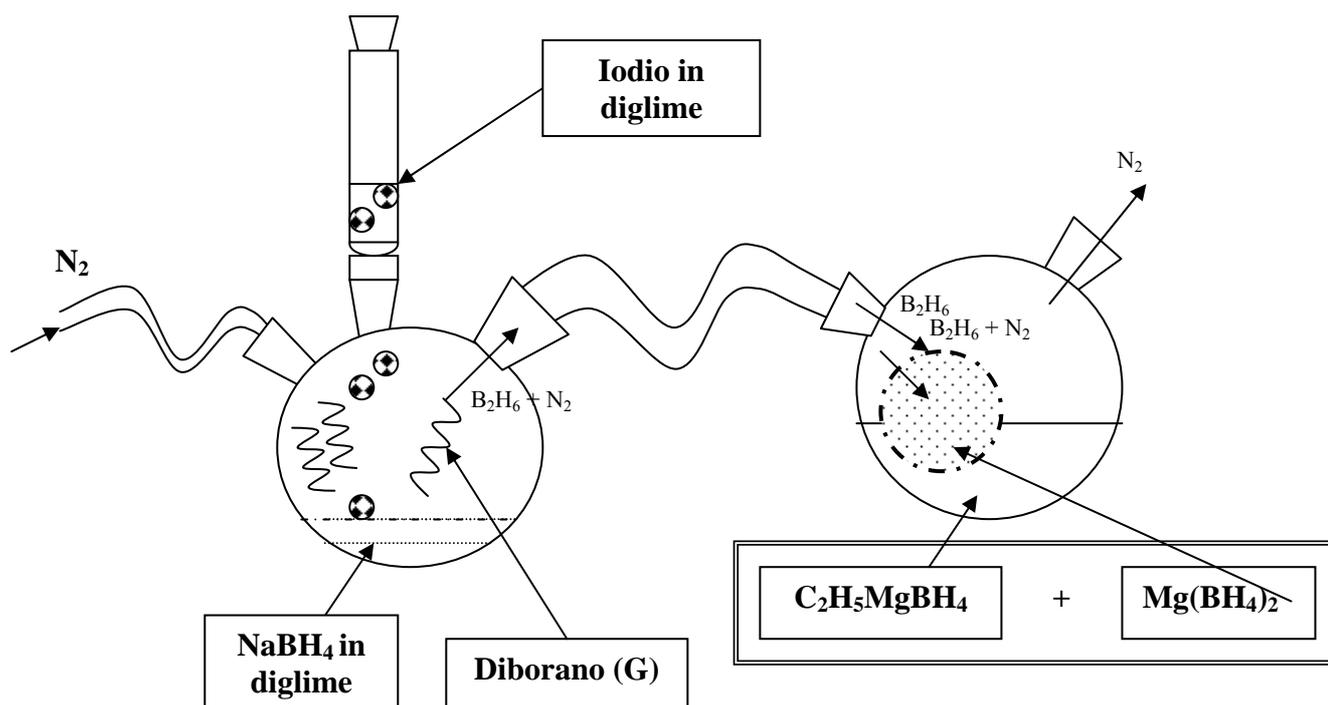


Fig.6.1. Schema della reazione via Grignard

Dalle 25 mmoli del $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBH}_4$ si sono ricavate teoricamente 25 mmoli di $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$.

Considerando che il magnesio diboruro ha un peso molecolare pari a ca. 54 grammi ciò significherebbe un prodotto pari a 1.35 gr con resa del 100%. Un primo calcolo della resa dava un valore di circa 70%, che è un valore alto. In realtà non si riesce neppure sotto vuoto di diffusiva a 180 °C a sottrarre tutto l'etere etilico che sfortunatamente complessa in maniera estremamente stabile il magnesio boroidruro.

Non si può quindi prender per veritiero il valore della resa calcolata pari al 70 %, dato che la resa effettiva è sicuramente più bassa.

6.4.Conclusioni.

Sono state proposte e studiate tre differenti metodologie per sintetizzare un precursore adatto alla deposizione L.P.C.V:D. Le migliori si sono dimostrate esser le ultime due a scapito di quella via Grignard.

Si sono realizzate prove sublimazioni e deposizioni con esiti positivi anche se sicuramente l'argomento sarà ancora argomento di studi approfonditi nel prossimo futuro.

Bibliografia

Capitolo primo

H.K.Onnes, "*The resistance of pure mercury at helium temperature*", Comm. Phys.Lab. Univ. Leinden 120b, 1911.

J.Bardeen, L.N.Cooper, J.R.Schrieffer, "*Theory of superconductivity*", Physical Review vol. 108 num. 5, , Dic. 1957.

C.W.Chu et al., "*Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase YBa-Cu-O compo*"

A.B.Pippard, "*The coherence concept in superconductivity*", Phisycs Vol. 19 , pagg. 765-774, 1953.

A.C.Rose-Innes, E.H.Rhoderick, "*Introduction to superconductivity* 2nd edition", Pergamon.

R.D.Park, "*Superconductivity*", pagg. 1107-1165, 1969.

C.P.Bean, "*Magnetization of hard superconductors*", Phisycal ReviewLett. Vol. 8, num. 6 , pag. 250, 1962.

Baskaran G 2001 "*Preprint, RVB contribution to superconductivity in MgB2*", cond-mat/0103308

Glowacki B A 2001, "*Superconductivity of powder-in tube MgB2 wires*", Supercond. Sci. technol.

Buzea C 2001 "*review of superconducting properties of MgB2*", cond-mat/0108265.

Capitolo secondo

M. First, L. Krempasky and F. Schmeisser, **CERN TC-LTL Report (1969)**

J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu, **Nature** 410 (2001) 63.

Capitolo terzo

EDISON Pat. Application n. MI2001A000978 (11/05/2001)

G.Giunchi, S.Ceresara, G.Ripamonti, S.Chiarelli, M.Spadoni "**MgB2 Reactive Sintering From the Elements**", IEEE Trans. on Appl. Supercond. 13, 3060-3063(2003)

Capitolo quarto

Hitchman M. L., Jensen K. F., 1993, *Chemical Vapour Deposition*, Accademic Press, Bury St. Edmunds, Suffolk, Great Britain.

Pierson H.O., 1992, *Handbook of Chemical Vapour Deposition*, Noyes Pubblication, Park Ridge, New Jersey.

Habelard H. in *Clusters of atoms and molecules I*, edited by H.Havelard, Springer,Berlin (1995)207

Kastner M., [Artificial Atoms](#) Physics Today, Vol. 46, No. 1, 24-31 (1993).

G. A. Battiston, R. Gerbasi, A. Gasparotto, *Chemical Vapor Deposition*, 5, No.,1 (1999), 13

Capitolo quinto

W.R. Kroll and W. Naegele, , *J.Organometal. Chem.*,19p.439,(1969)

S. Pasynkiewich and K Dowbor, *J.Organometal. Chem.*, p.75,(1972)

W.R. Kroll, I. Kuntz and E. Birnbaum, *J.Organometal. Chem.*, p.313-320

Wonyong Koh, Su-Jin and Yunsoo Kim; *Thin Solid Films*,304 p.222-224(1997).

Capitolo sesto

Becker W. , 1965 “*Reaction of Grignard Compounds with Diborane: Characterization of Chloromagnesium Borohydride*” Inorganic Chemistry

Bremer M., 2003 “ *The structure of some amine of magnesium tetrahydroborate and DFT calculations on solvates of lithium tetrahydroborate* ”, Eur.J.Chem.

Wiberg E.” *Naturforsch*”,1952,5,58-59

Ringraziamenti

Ringrazio per l'attenzione e la disponibilità il professore *Vincenzo Palmieri*, direttore del master in seno al quale ho potuto ricavare interessanti e gratificanti possibilità lavorative.

P. Zanella, L. Crociani per la cortese compagnia ed in particolare *G Carta* e *G. Rossetto* che mi sono stati vicini fin negli ultimi faticosi istanti di scrittura di questa tesi.

Un caloroso ringraziamento a *G. Giunchi* paziente e stimolante referente anch'esso purtroppo vittima delle mie pressanti richieste e scommesse di caffè. Non posso quindi non citare *G. Ripamonti* e *E. Bassani* infaticabili ed insostituibili collaboratori presso il C.N.R. di Lecco nonché *S. Ceresara* presente e pacata compagnia, continuo stimolo a passare ai termoelettrici.

Concludo infine ringraziando di cuore i ragazzi che con me hanno condiviso l'esperienza di questo master:

Diego Tonini, Keppel Giorgio, Alessandro Canazza, Paolo Modenese: è stato un piacere!

A true pleasure...

