



Università degli Studi di Padova

FACOLTÀ DI INGEGNERIA E FACOLTÀ DI SCIENZE MM.FF.NN.

CORSO DI LAUREA SPECIALISTICA IN SCIENZA ED INGEGNERIA DEI MATERIALI

TESI

SINTESI DI MATERIALI SUPERCONDUTTORI A15 IN  
SOSTITUZIONE DEL NIOBIO PER APPLICAZIONI IN  
CAVITÀ ACCELERATRICI SUPERCONDUTTIVE  
NELL'AMBITO DEL PROGETTO SPECIALE INFN  
“NUOVE TECNICHE DI ACCELERAZIONE”

RELATORE

**Prof. V. PALMIERI**

CORRELATORE

**Dr. Sergei Yu. STARK**

LAUREANDO

**ANTONIO ALESSANDRO ROSSI**

Matricola n° 548304 SIM



<b>Introduzione</b>	<b>V</b>
<b>Capitolo 1</b>	<b>9</b>
<b>FONDAMENTI DI TEORIA</b>	<b>9</b>
1.1    Cavità acceleratrici in radiofrequenza	9
1.1.1    Principio di funzionamento	9
1.1.2    Cavità acceleratrici superconduttive	12
1.2    Cenni di superconduttività	14
1.2.1    Proprietà elettriche nei metalli	14
1.2.2    Proprietà rf dei metalli	15
1.2.3    Proprietà elettriche e magnetiche dei superconduttori	18
1.2.4    Proprietà rf dei metalli superconduttori	26
1.3    I superconduttori A15	33
1.3.1    A15 in alternativa il Nb	33
<b>Capitolo 2</b>	<b>41</b>
<b>LETTERATURA</b>	<b>41</b>
2.1    Il Nb <sub>3</sub> Sn in cavità di Nb	41
2.1.1    La diffusione da fase vapore	42
2.1.2    La diffusione da fase liquida	45
2.2    Multilayer e diffusione termica	47
2.2.1    La diffusione termica di multilayer	48
<b>PARTE SPERIMENTALE</b>	<b>51</b>
<b>Capitolo 3</b>	<b>53</b>
<b>TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE DI FILM DI Nb<sub>3</sub>Sn</b>	<b>53</b>
<b>INTRODUZIONE</b>	<b>53</b>
3.1    Misura resistiva della temperatura critica dello stato superconduttivo $T_c$	54
3.2    Misura induttiva della temperatura critica dello stato superconduttivo	60
3.3    Diffrazione a raggi X	64
3.4    Misure RF	66
3.5    Profilometria	70
<b>Capitolo 4</b>	<b>73</b>
<b>TECNICHE DI DEPOSIZIONE DI FILM DI Nb<sub>3</sub>Sn</b>	<b>73</b>
4.1    Deposizione da magnetron planare	77

4.1.1	Configurazione di deposizione planare	77
4.1.2	Risultati configurazione planare	82
4.2	Deposizione in configurazione cilindrica	92
4.2.1	Le cavità risonanti 6 GHz	92
4.2.2	Magnetron cilindrico	93
4.2.3	Valutazione della configurazione migliore	94
4.2.4	Realizzazione del post-magnetron sputtering su cavità 6 GHz	103
4.2.5	Risultati configurazione cilindrica	121
<b>CONCLUSIONI</b>		<b>127</b>
4.3	Conclusioni configurazione planare	127
4.4	Conclusioni configurazione cilindrica	128
<b>BIBLIOGRAFIA</b>		<b>131</b>

# Introduzione

Nuovi acceleratori di particelle necessitano di nuova tecnologia. Le cavità risonanti superconduttive in radiofrequenza sono il cuore della struttura accelerante e, a meno di idee rivoluzionarie nel metodo di accelerazione di particelle, ogni nuovo sviluppo di acceleratori futuri passa necessariamente per l'innovazione tecnologia delle cavità superconduttrici.

Negli ultimi 10 anni il laboratorio di Superconduttività dei Laboratori Nazionali di Legnaro dell'ISTITUTO NAZIONALE di FISICA NUCLEARE, luogo dove è stato svolto questo lavoro di tesi, ha prevalentemente lavorato alla R&D di tecniche alternative di fabbricazione di cavità superconduttrici per la costruzione dell'*Inteneational Linear Collider* (ILC) nell'ambito del Progetto Speciale INFN sulle Nuove Tecnologie di Accelerazione. ILC è un progetto di macchina acceleratrice svolto all'interno di una collaborazione internazionale di 12 paesi e 49 istituzioni e che prevede la produzione di circa 20,000 cavità superconduttrici in Niobio massiccio. Visto che ogni cavità risonante pesa circa 25 Kg (senza calcolare il materiale di sfrido) e che il niobio ha un costo di circa 600 Euro/Kg, è facile comprendere che, o si svilupperà una nuova tecnologia di fabbricazione, oppure il Large Electron Collider al CERN rimarrà l'ultimo dei grandi acceleratori. D'altronde un acceleratore non è fatto di sole cavità; affianco a queste sono da considerare i criostati, i liquefattori di elio, la radiofrequenza, il sistema di pompaggio e la realizzazione del tunnel.

C'è, quindi bisogno di tecnologia di fabbricazione a basso costo, ad alta riproducibilità, e di facile trasferibilità all'industria. Effettivamente questa tecnologia già esiste: è stata inventata al CERN negli anni 80 per la costruzione delle cavità ad elettroni del LEP, e circa 10 anni dopo, presso i LNL dell'INFN, ne è stata estesa la validità alla costruzione delle cavità per ioni pesanti del post-acceleratore ALPI. Si tratta delle cavità a film sottile di niobio su rame depositato per sputtering.

Le cavità ad oggi in uso sono di due tipi: in Nb massivo oppure in Nb depositato per sputtering su rame. Tali cavità operano all'elio superfluido, tra 1.5 e 1.8 K, operare invece a 4,2 K significherebbe una grande semplificazione tecnologica oltre che economica. A tal scopo pertanto, soprattutto in vista della prossima realizzazione dell'ILC, è necessario studiare composti superconduttori aventi temperatura critica ( $T_c$ ) più alta di quella del Nb.

La temperatura di esercizio dell'acceleratore può essere aumentata in linea di principio utilizzando materiali superconduttori quali ad esempio il Nb<sub>3</sub>Sn già utilizzato per realizzare i magneti superconduttori. In accordo con la teoria BCS sulla resistenza superficiale materiali possibili candidati in alternativa al Nb per applicazione RF in cavità risonanti sono rappresentati dalla classe di composti A15 ed in particolare dal composto Nb<sub>3</sub>Sn già sperimentato in strutture superconduttive risonanti.

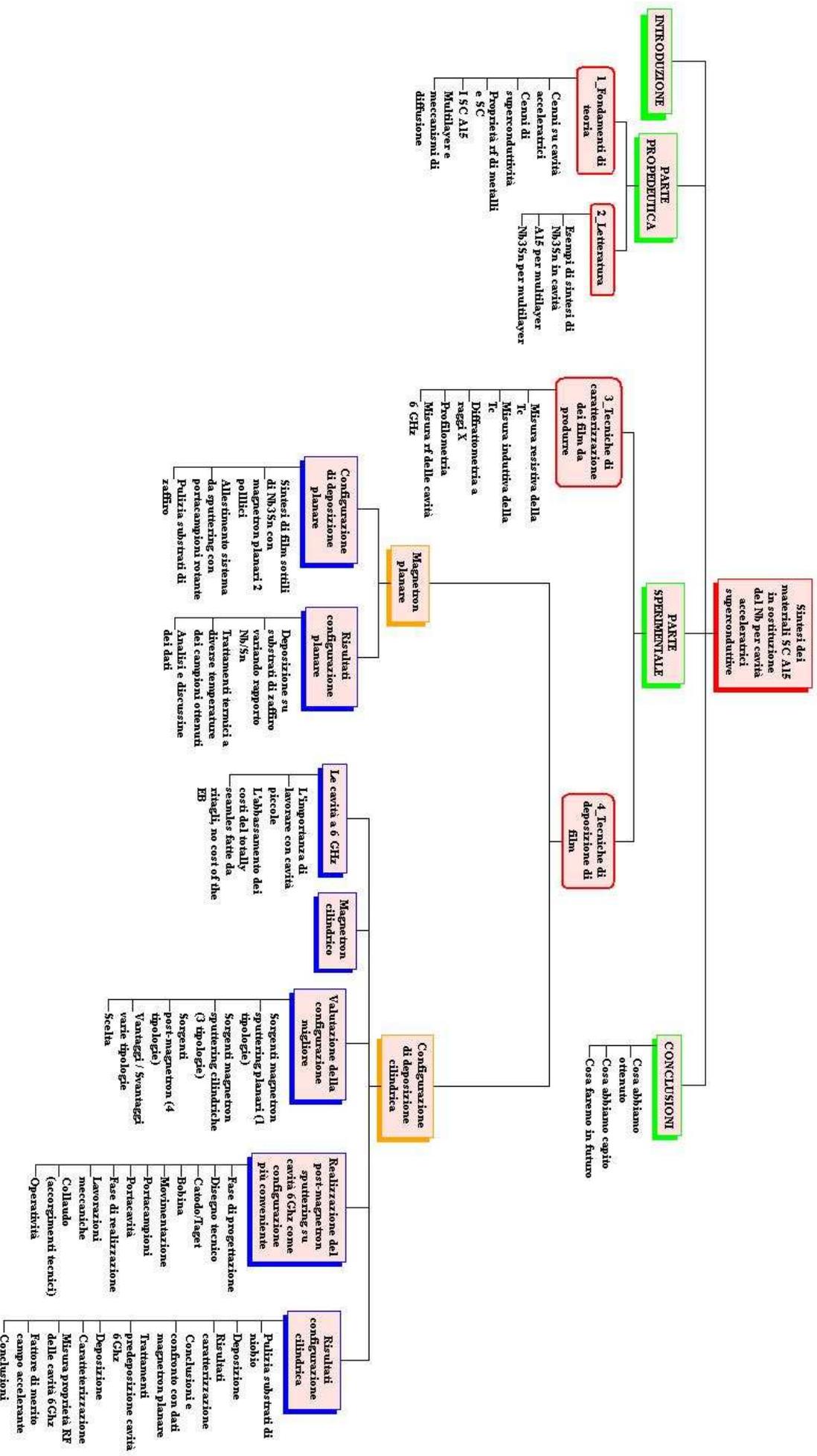
È proprio in questo ambito che si sviluppa questo lavoro di tesi che si inserisce nel tema di ricerca INFN: “Sintesi di materiali superconduttori A15 in sostituzione al Niobio per applicazione in cavità acceleratrici nell'ambito del Progetto Speciale INFN **Nuove Tecniche di Accelerazione**”.

I materiali A15 possiedono scadenti proprietà meccaniche a causa della loro fragilità, per questo non possono essere realizzate cavità massive. Di qui la necessità di sintetizzare per PVD film sottili di Nb<sub>3</sub>Sn su cavità di Nb.

In questo lavoro inizialmente si è studiata una strategia di sintesi della fase Nb<sub>3</sub>Sn tramite la deposizione di multilayer di Nb e Sn con magnetron planari su campioni di zaffiro. In seguito, visti i rapidi successi, si è proceduto nello studio e alla realizzazione di un sistema da sputtering con post magnetron all'interno di cavità senza saldature in Nb, risonanti a 6 Ghz. Le proprietà RF di tali cavità di Nb<sub>3</sub>Sn depositato su Nb sono state quindi misurate con un sistema messo a punto già per precedenti lavori dal team in collaborazione con il quale ho lavorato.

Si è scelto di lavorare sfruttando la tecnica di multilayers nanometrici per la facilità di attivazione dei processi diffusivi che portano alla sintesi della fase desiderata

# WBS DEL LAVORO DI TESI





# Capitolo 1

## FONDAMENTI DI TEORIA

*Un superconduttore è un conduttore perfetto solo in DC. Seppur piccole, in RF appaiono perdite ohmiche all'aumentare della frequenza. Il seguente capitolo fornisce al lettore i principi di funzionamento delle cavità acceleratrici in radiofrequenza e riporta cenni di teoria sulle proprietà elettriche di metalli e materiali superconduttori, allo scopo di aiutare il lettore a comprendere quali siano i fattori che influenzano e limitano le prestazioni delle cavità. Saranno descritte le caratteristiche dei composti superconduttori A15, possibili sostituti del Nb per la realizzazione delle cavità.*

### 1.1 Cavità acceleratrici in radiofrequenza

#### 1.1.1 Principio di funzionamento

Una cavità risonante è un dispositivo interamente costituito di materiale conduttivo in grado di immagazzinare energia al suo interno sotto forma di onde elettromagnetiche, in genere onde radio o microonde, oscillanti in modo stazionario ad una frequenza propria, detta frequenza di risonanza  $\omega_0$ . L'energia immagazzinata dalle cavità è utilizzata per accrescere le energie dei fasci di particelle cariche negli acceleratori di tutto il mondo.

Per poter definire attraverso calcoli analitici i parametri caratterizzanti una cavità risonante è conveniente rifarsi alla struttura risonante più semplice, detta "pillbox", ovvero un cilindro metallico di lunghezza  $d$  e raggio  $R$ . Vedi 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  $\omega_0$  e di configurazioni di campo elettrico  $E(\mathbf{r})$ .

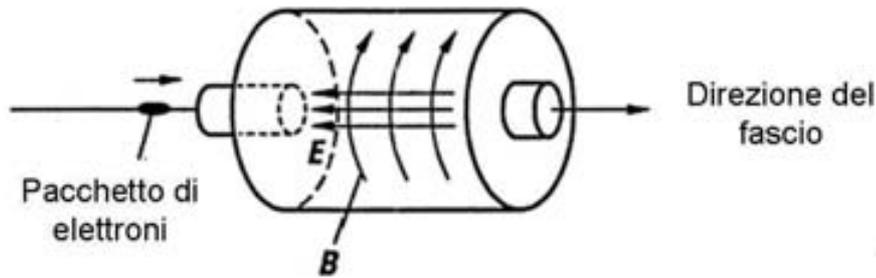


Figura 1-1 Campi elettrico e magnetico in una pillbox.

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 ad opera dell'interazione 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. Vedi Figura 1-2.

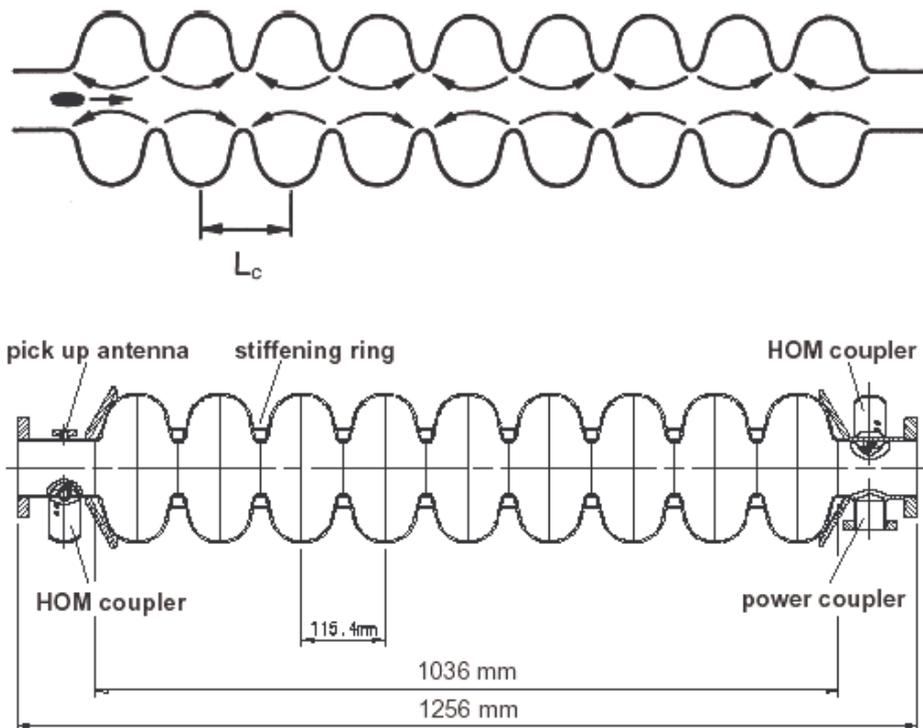


Figura 1-2 Sezione schematica di una cavità superconduttiva a 9 celle dell'acceleratore TESLA. Nella parte superiore le frecce indicano la direzione del campo elettrico accelerante. La lunghezza della cella è  $\frac{1}{2}$  la lunghezza d'onda della RF utilizzata (1.3 GHz): la particella, attraversando le celle, incontra un campo che punta sempre nella stessa direzione e subisce un'accelerazione continua. Alle estremità vi sono aperture per l'inserimento delle antenne (pick-up antenna e power coupler).

Le due più importanti caratteristiche che contraddistinguono una cavità acceleratrice da un'altra sono il suo campo medio accelerante  $E_{acc}$  e il fattore di merito intrinseco  $Q_0$ .

$E_{acc}$  è definito da (1-1) ed è responsabile del guadagno di energia potenziale per unità di carica,  $V_{acc}$ , che una particella acquisisce quando attraversa 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* come

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

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. Dal momento che l'energia immagazzinata nel volume della cavità e quella dissipata dalla superficie interna della cavità possono essere espresse rispettivamente da (1-3) e (1-4),

$$(1-3) \quad U = \frac{1}{2} \mu_0 \int_v |H|^2 dv$$

$$(1-4) \quad P_d = \frac{1}{2} R_s \oint_s |H|^2 ds$$

dove  $H$  è il campo magnetico e  $R_s$  è la resistenza superficiale della superficie interna della cavità, (1-2) diventa

$$(1-5) \quad Q = \frac{G}{R_s}$$

dove  $G$  è un fattore geometrico definito da (1-6), ha le dimensioni di una resistenza e dipende solo dalla geometria della cavità. Per la nostra geometria di cella,  $G$ , vale  $\sim 270 \Omega$ .

$$(1-6) \quad G = \frac{\omega \mu_0 \int_v |H|^2 dv}{\oint_s |H|^2 ds}$$

Il fattore di merito ( $1-5$ ) indica l'efficienza nel conservare l'energia immagazzinata. Esso è proporzionale al numero di oscillazioni con frequenza  $\omega$  che il sistema risonante compie prima di dissipare di  $1/e$  l'energia totale immagazzinata, quando non alimentato da fonti esterne. Ad esempio, nel caso di un pendolo, è il numero di oscillazioni prima che l'ampiezza si riduca a  $1/e$  del valore originario.

Nei casi pratici di cavità superconduttive  $Q$  è un numero molto grande ( $10^9 \div 10^{10}$ ), poiché la bassa resistenza superficiale del materiale implica bassi valori di  $P_d \sim 0.1W$ .

### 1.1.2 Cavità acceleratrici superconduttive

L'esigenza di contenere le dimensioni dell'acceleratore e le potenze dissipate, al fine di diminuire i costi di fabbricazione e di funzionamento, impone alle cavità la condizione restrittiva di essere in grado di generare elevati campi acceleranti con un'elevata efficienza di conversione dell'energia elettromagnetica. Per ridurre al minimo la potenza dissipata sulla superficie delle cavità devono essere utilizzati materiali con bassa resistenza superficiale<sup>1</sup>.

Tuttavia anche utilizzando un ottimo conduttore come il rame, la maggior parte della potenza RF erogata all'acceleratore va perduta sotto forma di calore per effetto Joule. Normalmente il massimo campo accelerante, ottenibile in strutture normal-conduttive, è di 2 MV/m a causa della intrinseca difficoltà incontrata nel raffreddare le cavità.

Per superare questo problema, nel 1962 a Stanford, prese il via il primo progetto di un acceleratore superconduttivo. Il principale vantaggio offerto dall'utilizzo di cavità superconduttive è proprio la possibilità di ottenere un maggiore valore di campo accelerante. Essendo la resistenza superficiale del materiale superconduttivo più bassa rispetto a quella del metallo, la potenza dissipata dalle pareti della cavità normal-conduttive è di molto superiore. Le strutture superconduttive presentano inoltre una bassissima perdita di segnale RF e quindi permettono una progettazione della forma volta a ottimizzare altre proprietà.

La forma viene scelta in modo da minimizzare l'interazione tra il fascio accelerato e la cavità, così da consentire l'accelerazione di correnti più alte senza avere peggioramenti nella qualità del fascio.

Sebbene sia necessaria una notevole quantità di energia per mantenere le cavità superconduttive alle basse temperature, la tecnologia superconduttiva ha dato prova di garantire un notevole risparmio nei consumi energetici ed è largamente adottata. Alcuni esempi di acceleratori attualmente funzionanti con cavità superconduttive sono HERA presso i laboratori di DESY, CEBAF presso il Jefferson Lab, il TRISTAN a KEK e ALPI

presso i Laboratori Nazionali di Legnaro (INFN) mentre il LEP del CERN è stato smantellato pochi anni fa per lasciare posto all'LHC che entrerà nella fase di collaudo nei prossimi mesi.

La maggior parte delle cavità superconduttive in RF sono interamente costituite di niobio massivo; il niobio combina le tre importanti caratteristiche necessarie per questa applicazione: buone proprietà meccaniche, conducibilità termica elevata e alta temperatura critica di transizione superconduttiva.



*Figura 1-3 Il sistema di accelerazione superconduttivo a KEK: le cavità giacciono all'interno dei criostati.*

## 1.2 Cenni di superconduttività

### 1.2.1 Proprietà elettriche nei metalli

La conducibilità elettrica nei metalli è, con buona approssimazione, descritta dal modello classico che P. K. L. Drude propose nel 1900.

Il modello<sup>2</sup> si basa sull'ipotesi che, in condizioni normali, un gas di elettroni liberi subisce continue e casuali collisioni con gli ioni positivi del reticolo cristallino in modo che la velocità media in ogni specifica direzione del cristallo sia zero.

L'effetto dell'applicazione di un campo elettrico statico esterno  $\mathbf{E}$  modifica le traiettorie degli elettroni tra urti successivi rendendo preferenziale il movimento di questi lungo la direzione del campo verso l'elettrodo positivo. La memoria della direzione nel verso del campo, acquisita dall'elettrone fin subito prima dell'urto, è persa dopo l'urto ma recuperata nel transiente temporale prima dell'urto successivo. Si crea così una corrente di elettroni  $\mathbf{J}$  lungo il metallo nella direzione di applicazione di  $\mathbf{E}$ . La relazione che lega la densità di corrente al campo è la nota legge di Ohm

$$(1-7) \quad \vec{J} = \sigma \vec{E}$$

dove  $\sigma$  è la *conducibilità* del metallo.

La resistività  $\rho$  del metallo, espressa da (1-8)

$$(1-8) \quad \rho = \frac{1}{\sigma}$$

rappresenta la misura dell'energia trasferita dal campo elettrico al cristallo sotto forma di vibrazioni reticolari (fononi) attraverso l'urto degli elettroni con gli ioni.

La resistività di un metallo è dunque funzione della densità di fononi e del grado di purezza. Il suo andamento può essere descritto dalla regola di Matthiessen<sup>3</sup>

$$(1-9) \quad \rho(T) = \rho_{th}(T) + \rho_{res}$$

dove  $\rho_{th}$  è la resistività dovuta all'agitazione termica del reticolo e  $\rho_{res}$  è la resistività residua causata dallo scattering che gli elettroni subiscono da parte degli atomi di impurezze e dai difetti che disturbano la periodicità del reticolo.

Dalla relazione (1-9) si nota che  $\rho_{th}$  ha una dipendenza dalla temperatura e tende ad annullarsi per  $T \rightarrow 0$  K a causa del congelamento fononico. Per metalli semplici la dipendenza dalla temperatura dipende essenzialmente dalla relazione (1-10)<sup>4</sup>

$$(1-10) \quad \begin{aligned} \rho_{th} &\propto T \text{ per } T \gg \Theta \\ \rho_{th} &\propto T^5 \text{ per } T \ll \Theta \end{aligned}$$

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

Viceversa  $\rho_{res}$  è indipendente dalla temperatura e il suo contributo è dominante a bassa temperatura ed il suo valore è estrapolato per  $T \rightarrow 0$  K.

La proporzionalità di  $\rho$  a  $T$  ad alte temperature è una conseguenza della probabilità di scattering di un elettrone, che è proporzionale al numero di fononi. A basse temperature il numero di fononi varia come  $T^3$  e lo spettro fononico eccitato consiste di fononi di grande lunghezza d'onda che hanno un piccolo impulso, sufficiente soltanto a deviare di un piccolo angolo gli elettroni. Una piccola deviazione angolare da luogo ad un piccolo contributo di resistività.

## 1.2.2 Proprietà RF dei metalli

Nel caso in cui un metallo sia sottoposto ad un campo elettromagnetico ad alta frequenza, ad esempio onde radio (RF), la densità di corrente è in ritardo rispetto al cambio di direzione del campo elettrico a causa dell'inerzia degli elettroni. Si usa dire che  $\mathbf{J}$  e  $\mathbf{E}$  sono *sfasati* nel tempo.

Generalizzando al caso di una superficie metallica piana a contatto con il vuoto e utilizzando le equazioni di Maxwell, i fenomeni di riflessione ed assorbimento di un'onda elettromagnetica incidente perpendicolarmente alla superficie del conduttore risultano essere opportunamente descritti in termini di quantità complesse<sup>5</sup>.

In particolare si giunge a definire l'*impedenza superficiale* o *resistenza superficiale* del metallo

$$(1-11) \quad Z_s = R_s - iX_s = \frac{E_y(0)}{H_y(0)}$$

dove  $E_t(0)$  e  $H_t(0)$  sono rispettivamente la *componente tangenziale del campo elettrico* e l'*induzione magnetica* alla superficie del metallo,  $R_s$  è la *resistenza superficiale*, legata alle

perdite per effetto Joule per unità di superficie e  $X_s$  è la *reattanza superficiale*, legata al cambiamento di fase che l'onda subisce, dopo che è stata riflessa dal metallo.

Il campo elettromagnetico incidente penetra nel conduttore solamente per un certo spessore proporzionale alla grandezza  $\delta$ , detta *lunghezza di penetrazione dell'effetto pelle*, infatti per  $x = \delta$  l'intensità dell'onda elettromagnetica è attenuata di un fattore  $1/e$  rispetto all'intensità dell'onda alla superficie del conduttore.

Assumendo una pulsazione dell'onda  $\omega$  tale che  $\omega\tau \ll 1$ , dove  $\tau$  è il tempo medio che trascorre tra due successivi urti di un elettrone di conduzione, si ricava che

$$(1-12) \quad \delta = \left( \frac{2}{\mu\omega\sigma} \right)^{1/2}$$

dove  $\sigma$  e  $\mu$  sono rispettivamente la *conducibilità* e la *permeabilità magnetica* del metallo.

Ricorrendo nuovamente alle equazioni di Maxwell e utilizzando (1-11) si giunge a definire l'impedenza superficiale come

$$(1-13) \quad Z_s = \left[ \frac{\mu\omega}{2\sigma} \right]^{1/2} (1-i)$$

Da (1-13) si nota che in questo caso

$$(1-14) \quad R_s = X_s = \left[ \frac{\mu\omega}{2\sigma} \right]^{1/2} = \frac{\rho}{\delta} = \frac{1}{\sigma\delta}$$

questa formula descrive il cosiddetto *effetto pelle normale* regime nel quale la resistenza superficiale di un materiale conduttore aumenta come  $\omega^{1/2}$ . L'effetto pelle normale si manifesta fin tanto che  $\delta \gg \ell$  dove  $\ell$  rappresenta il cammino libero medio degli elettroni nel metallo.

A frequenze sufficientemente alte e con una conducibilità del materiale tale per cui  $\ell$  sia paragonabile a  $\delta$ , il campo elettrico varia significativamente rispetto a  $\ell$ . In questo regime detto *effetto pelle anomalo* la legge di Ohm (1-7), ottenuta sotto la condizione di un campo elettrico uniforme lungo tutto il libero cammino medio, perde di validità e va sostituita con una relazione non locale.

Nel caso limite di  $\delta \ll \ell$  è ragionevole assumere che gli unici elettroni che partecipano alla conduzione siano quelli che viaggiano paralleli alla superficie del metallo nello spessore  $\delta$ . Come si deduce dalla Figura 1-4, il numero degli elettroni di conduzione  $n$

viene approssimativamente ridotto di un fattore  $\ell/\delta$ , per cui anche la conducibilità AC risulta ridotta di un fattore  $\ell/\delta$ .

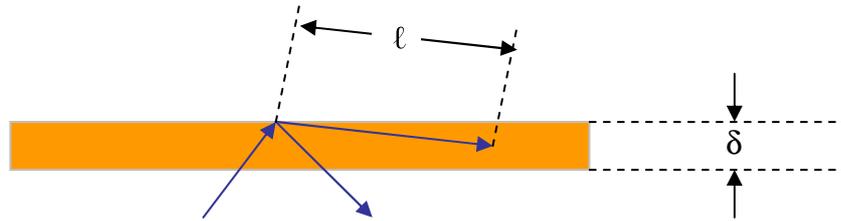


Figura 1-4 Effetto pelle anomalo

Solo gli elettroni  $n_{eff}$  con momento confinato all'interno della lunghezza di penetrazione dell'effetto pelle sono efficaci nella conduzione e sono espressi della relazione

$$(1-15) \quad n_{eff} \propto n \frac{\delta}{\ell}$$

Dal momento che la conducibilità è proporzionale a  $n$  secondo

$$(1-16) \quad \sigma = \frac{ne^2}{m} \tau$$

dove  $m$  è la massa dell'elettrone,  $e$  è la carica dell'elettrone e  $\tau$  è il tempo che intercorre tra un urto e il successivo, si nota che la conducibilità va in saturazione

$$(1-17) \quad \sigma_{eff} \propto \sigma \frac{\delta}{\ell}$$

Praticamente l'esistenza dell'effetto pelle anomalo, impedisce ogni possibile riduzione di  $R_s$ , oltre un certo limite residuo, che ci si aspetterebbe aumentando la purezza del metallo o operando a basse temperature dato che la conducibilità è inversamente proporzionale alla concentrazione delle impurezze e alla temperatura.

Ad esempio in riferimento alla Figura 1-5 si nota che se in regime di *effetto pelle normale* le perdite RF ad alta temperatura seguono un andamento come (1-14) cioè come  $1/\sigma^{1/2}$ , a bassa temperatura assumono un andamento indipendente dal valore della conducibilità entrando in regime di *effetto pelle anomalo*.

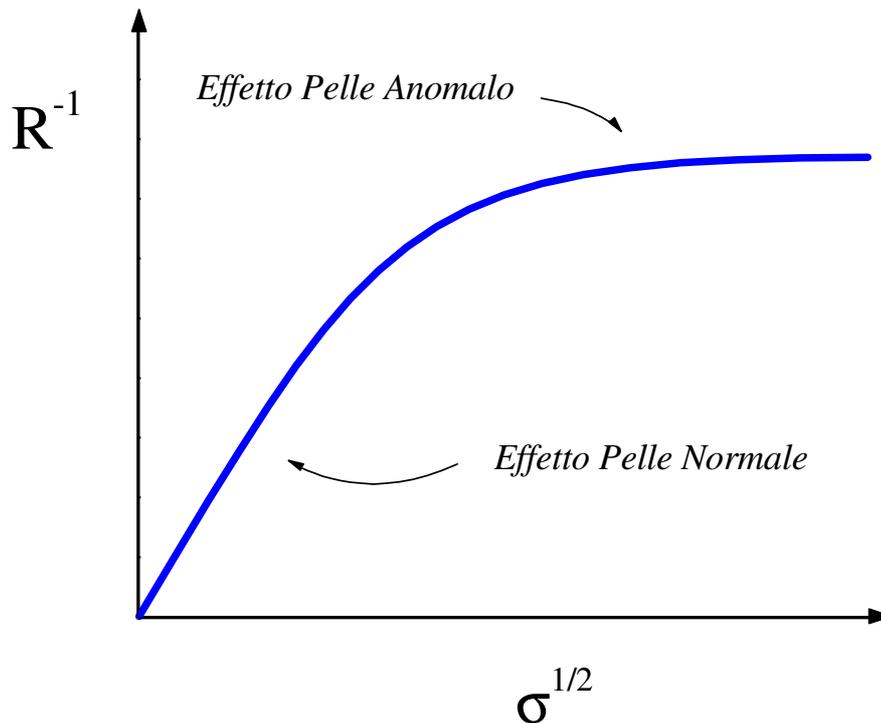


Figura 1-5 Andamento dell'inverso della resistenza in funzione della radice quadrata della conducibilità. Abbassando la temperatura oltre un certo valore di conducibilità la resistenza satura.

Pertanto non è possibile aumentare il  $Q$ , di una cavità realizzata con un metallo normale, oltre un certo valore semplicemente diminuendo la temperatura o aumentando la conducibilità del materiale.

### 1.2.3 Proprietà elettriche e magnetiche dei superconduttori

Il fenomeno della superconduttività fu scoperto<sup>6</sup> nel 1911 dal fisico olandese Heike Kamerlingh Onnes (1853-1926, premio Nobel per la fisica nel 1913). Questi osservò che il mercurio, se raffreddato a temperature inferiori ai 4,16 K cessa improvvisamente di opporre qualsiasi resistenza al passaggio di corrente elettrica, cioè la sua resistenza elettrica diventa nulla. Attualmente si conoscono una lunga serie di altri elementi o composti (come leghe e ossidi misti) che, se raffreddati al di sotto di una determinata temperatura critica ( $T_c$ ) permettono il trasporto di corrente elettrica senza la benché minima perdita di energia.

Fra gli elementi metallici superconduttori, il Nb è senza dubbio il miglior candidato per la realizzazione di cavità risonanti superconduttive ed è il protagonista in tutti gli acceleratori superconduttivi operanti nel mondo.

Come detto l'assenza di resistenza elettrica al di sotto della  $T_c$  è la caratteristica fondamentale che contraddistingue un superconduttore da un materiale normale ma però

non è l'unica caratteristica fondamentale di un superconduttore. Esiste infatti una seconda non meno spettacolare proprietà che un superconduttore deve manifestare affinché esso possa essere considerato tale. Si tratta dell'effetto di Meissner-Ochsenfeld.

Così chiamato in onore di coloro che lo scoprirono nel 1933, l'effetto consiste nella proprietà del materiale, per  $T < T_c$ , di escludere dal suo interno qualsiasi campo magnetico  $B$  di intensità inferiore ad un valore critico  $H_c$  comportandosi come un diamagnete perfetto. Questo comportamento differisce significativamente da quello di un conduttore ideale nel quale il campo sarebbe totalmente intrappolato all'interno del materiale trasformandolo in un magnete permanente.

L'effetto si spiega con il fatto che un superconduttore reagisce ad un campo magnetico esterno mettendo in moto spontaneamente una supercorrente elettrica, il cui scopo è quello di schermare il suo interno dalla penetrazione del campo. Affinché l'intensità del campo magnetico totale del materiale possa essere mantenuto nullo, quando l'intensità del campo magnetico esterno cresce, anche la supercorrente elettrica di schermatura deve aumentare.

Esiste però un limite di intensità di tale corrente,  $J_c$ , oltre la quale la fase superconduttiva viene distrutta. Quindi ad una data temperatura per un superconduttore esistono una corrente critica e un corrispondente campo magnetico critico.

L'assenza di resistenza elettrica ed il diamagnetismo ideale sono dunque le due proprietà fondamentali 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, quella cioè in cui il trasporto della corrente elettrica è un fenomeno dissipativo. Termodinamicamente la transizione di fase è spiegata con un guadagno in energia libera nel passaggio dalla fase normal conduttiva  $G_n$  alla fase superconduttiva  $G_s$  secondo la relazione

$$(1-18) \quad G_n - G_s = \frac{VH_c}{8\pi}$$

dove  $V$  è il volume del superconduttore e  $H_c$  è il campo critico.

### ***Classificazione dei superconduttori***

A seconda della risposta del superconduttore (SC) all'applicazione del campo magnetico esterno si possono definire SC di *I tipo* e SC di *II tipo*. In riferimento alla Figura 1-6 i SC di I tipo mostrano una transizione netta tra lo stato normal conduttore e quello superconduttore per  $H = H_c(T)$ . Diversamente SC di II tipo 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.

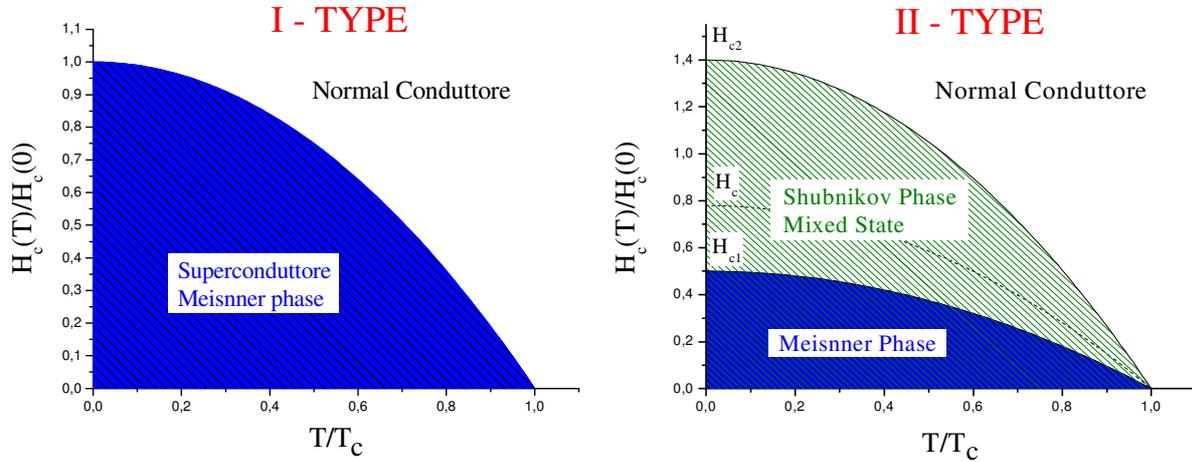


Figura 1-6 Diagramma di fase per SC di I e II tipo.

La struttura del vortice consiste in un sottile filamento avente cuore normal conduttivo e contenente un quanto di flusso di campo magnetico  $\Phi_0$  sostenuto da supercorrenti circolari coassiali alla direzione del filamento. I campi critici  $H_c$ ,  $H_{c1}$  e  $H_{c2}$  dipendono dalla temperatura secondo la relazione

$$(1-19) \quad H_c(T) = H_c(0) \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^2 \right].$$

Nel 1935 H. e F. London proposero un modello<sup>3</sup> elettrodinamico che spiegava bene il fenomeno dell’espulsione del campo magnetico per alcuni SC.

Le equazioni (1-20) e (1-21), note come equazioni di London mettono in relazione la supercorrente  $J_S$  e il campo magnetico  $B$  generato dalla supercorrente

$$(1-20) \quad \vec{E} = \lambda_L \frac{d\vec{J}_S}{dt}$$

$$(1-21) \quad \vec{B} = -\lambda_L (\vec{\nabla} \times \vec{J}_S)$$

dove  $\lambda_L$  è detta costante di London e vale

$$(1-22) \quad \lambda_L = \frac{m}{e^2 n_s}$$

con  $m$  massa dell'elettrone,  $e$  carica dell'elettrone e  $n_s$  densità dei superelettroni.

Combinando le equazioni (1-20) e (1-21) con l'equazione di Maxwell (1-23)

$$(1-23) \quad \vec{\nabla} \times \vec{B} = \mu_0 \vec{J}_s$$

si ottengono le seguenti relazioni

$$(1-24) \quad \nabla^2 \vec{J}_s = \frac{1}{\Lambda_L^2} \vec{J}_s$$

$$(1-25) \quad \nabla^2 \vec{B} = \frac{1}{\Lambda_L^2} \vec{B}$$

dove  $\Lambda_L$  è detta lunghezza di penetrazione di London e vale

$$(1-26) \quad \Lambda_L = \sqrt{\frac{\lambda_L}{\mu_0}} = \sqrt{\left( \frac{m}{n_s e^2 \mu_0} \right)}$$

Risolvendo le equazioni (1-24) e (1-25) con opportune condizioni al contorno si ottengono le seguenti soluzioni

$$(1-27) \quad \vec{J}_s(x) = J_s(0) \exp\left(-\frac{x}{\Lambda_L}\right)$$

$$(1-28) \quad \vec{B}(x) = B_0 \exp\left(-\frac{x}{\Lambda_L}\right)$$

Come si può notare da (1-27) e (1-28) supercorrente e campo magnetico esterno decadono esponenzialmente dalla superficie del SC verso l'interno per una distanza proporzionale a  $\lambda_L$ .

Malgrado l'accordo delle previsioni delle equazioni di London con molti dati sperimentali problemi sorgono quando si cercano soluzioni delle equazioni nei limiti in cui i campi magnetici decadono rapidamente nel SC rendendo inefficace un trattamento elettrodinamico locale (1-20) e (1-21).

La soluzione a questo problema venne da B. Pippard il quale, attraverso misure di impedenza superficiale, scoprì che la riduzione del *cammino libero medio*  $\ell$  degli elettroni, per esempio drogando il SC, produce un forte incremento della lunghezza di penetrazione di London, Figura 1-7.

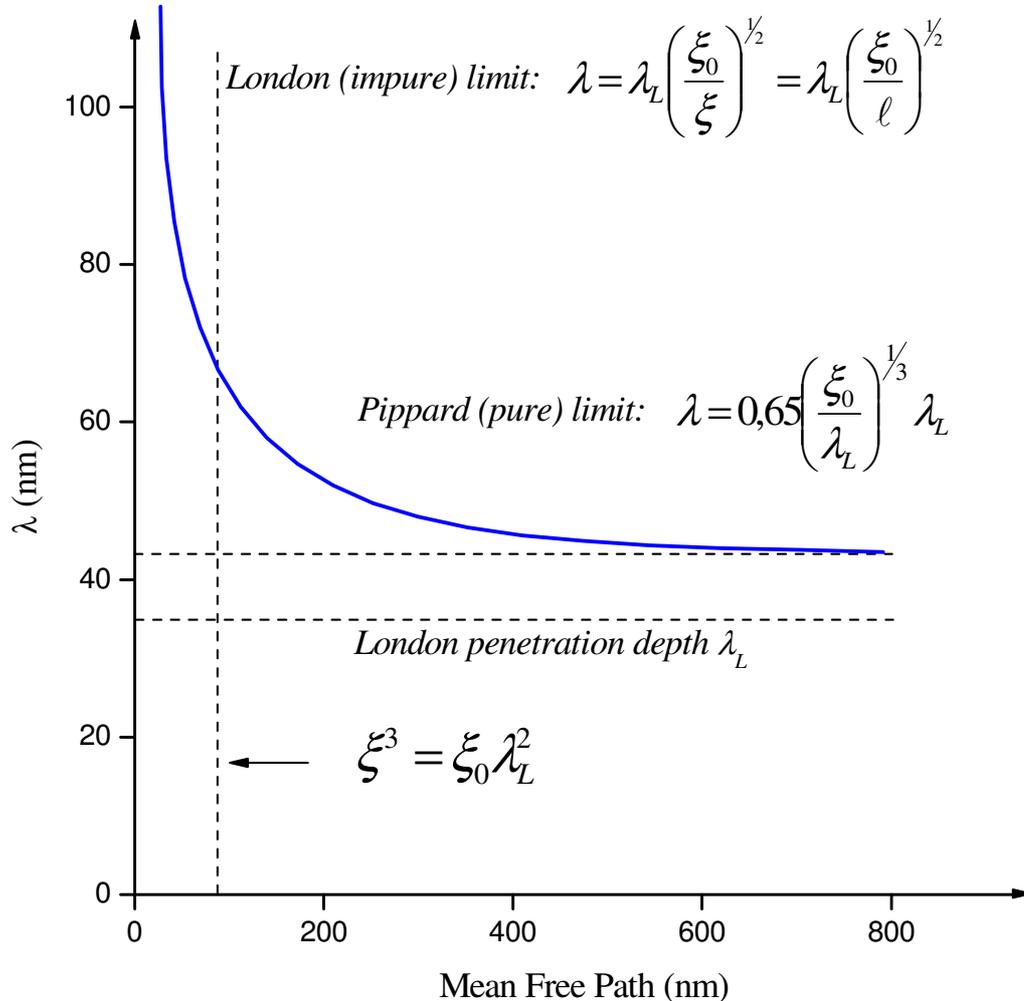


Figura 1-7 Andamento della lunghezza di penetrazione di London in funzione del libero cammino medio degli elettroni per lo stagno.

Pippard dimostrò che la dipendenza della lunghezza di penetrazione  $\lambda$  dalla purezza del SC, in ultima analisi da  $\ell$ , poteva essere descritta ipotizzando che i superelettroni interagissero tra loro in modo coerente entro una distanza  $\xi$  definita *lunghezza di coerenza*.

Inizialmente dedusse dagli esperimenti che la *lunghezza di coerenza intrinseca*  $\xi_0$  di un SC puro diminuiva con l'aumentare delle impurezze nel materiale e propose (1-29) per descriverne l'andamento

$$(1-29) \quad \frac{1}{\xi} = \frac{1}{\xi_0} + \frac{1}{\ell}$$

Quindi nel 1953 formulò una teoria non-locale che metteva in relazione la densità di corrente  $\mathbf{J}$  al potenziale vettore  $\mathbf{A}$ , definito come  $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$ , tenendo conto di (1-29).

In pratica Pippard riscrisse l'equazione di London (1-30)

$$(1-30) \quad \vec{J}_s(\vec{r}) = -\left(\frac{1}{\Lambda_L}\right)\vec{A}$$

in

$$(1-31) \quad \vec{J}_s(\vec{r}) = \int_{\xi} f(\vec{r}' - \vec{r}) \vec{A}(\vec{r}') d\vec{r}'.$$

La (1-31) rappresenta una relazione non-locale nella quale la densità di corrente è dipendente sempre dallo stesso potenziale vettore  $\mathbf{A}$ , ma che rispetto a (1-30) è mediato, per un appropriato peso definito dalla funzione  $f$ , su tutto l'intorno di  $\mathbf{r}'$  dentro una lunghezza di coerenza  $\xi$ .

Quindi sfruttando la relazione (1-31) Pippard investigò l'andamento della lunghezza di penetrazione di London per varie tipologie di SC in funzione del grado di purezza e della coerenza dei super-elettroni, ottenendo la seguente classificazione:

➤ SC puri con grande  $\xi_0$  o SC di "Pippard"

Questa classe di SC è rappresentata da materiali nei quali valgono le approssimazioni (1-32) e (1-33)

$$(1-32) \quad \xi^3 \gg \xi_0 \lambda_L^2$$

da cui

$$(1-33) \quad \xi \gg \lambda$$

e per definire  $\lambda$  richiedono un trattamento non-locale completo secondo (1-31) ottenendo la seguente relazione

$$(1-34) \quad \lambda = 0,65 \left( \frac{\xi_0}{\lambda_L} \right)^{1/3} \lambda_L$$

come mostrato in Figura 1-7 e Figura 1-8.

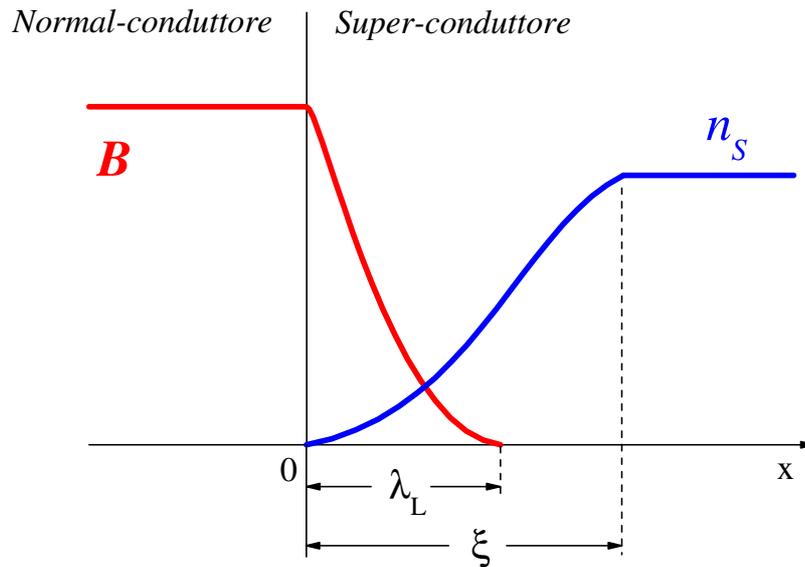


Figura 1-8 Rappresentazione dell'attenuazione del campo magnetico  $\mathbf{B}$  e dell'aumento di densità di coppie di Cooper al confine tra fase normal-conduttiva e super-conduttiva per un sistema "molto coerente".

➤ Superconduttori impuri e leghe con  $\xi \approx \ell$  o SC di "London"

Questa classe di SC è rappresentata da materiali nei quali valgono le approssimazioni (1-35) e (1-36)

$$(1-35) \quad \xi^3 \ll \xi_0 \lambda_L^2$$

da cui

$$(1-36) \quad \xi < \lambda$$

come rappresentato in Figura 1-9.

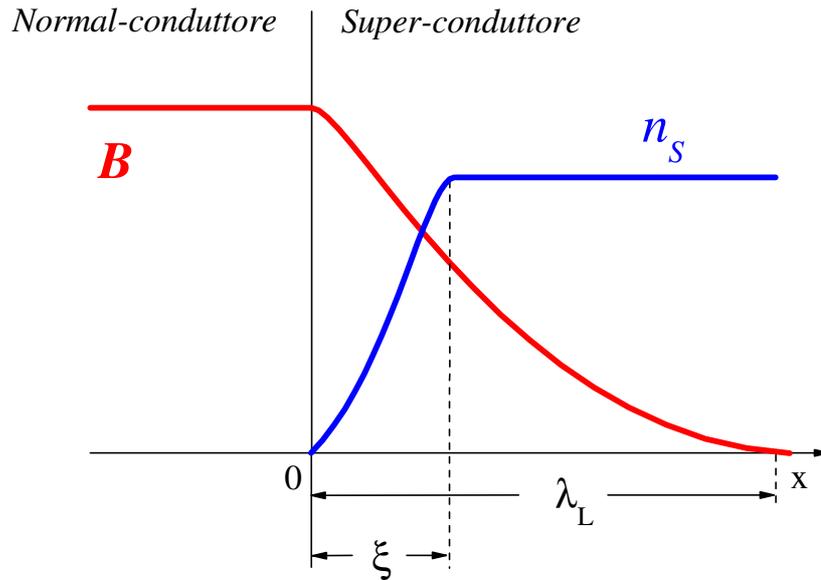


Figura 1-9 Rappresentazione dell'attenuazione del campo magnetico  $B$  e dell'aumento di densità di coppie di Cooper al confine tra fase normal-conduttiva e super-conduttiva per un sistema "poco coerente".

Per questi materiali il *cammino libero medio* è molto minore della lunghezza di coerenza intrinseca degli elettroni  $\ell \ll \xi_0$  condizione nota come *London limit o dirty limit*. In questo caso (1-31) assume la forma locale

$$(1-37) \quad \Lambda \vec{J}_s = - \left( \frac{\xi}{\xi_0} \right) \vec{A}$$

dalla cui soluzione si ricava la relazione (1-38) che definisce  $\lambda$

$$(1-38) \quad \lambda = \lambda_L \left( \frac{\xi_0}{\xi} \right)^{1/2} \approx \lambda_L \left( \frac{\xi_0}{\ell} \right)^{1/2}.$$

Come rappresentato in Figura 1-9 l'equazione (1-38) porta a valori di  $\lambda$  un ordine di grandezza superiori rispetto a  $\lambda_L$ .

➤ SC puri con piccola  $\xi_0$

Questa classe di SC rappresenta quei materiali che possiedono valori di  $\xi_0 \ll \lambda_L$  e in questo caso la variazione spaziale del campo magnetico all'interno del SC è sufficientemente piccola se confrontata con la lunghezza di coerenza intrinseca dei superelettroni così da rendere possibile un approccio locale e l'applicazione diretta dell'equazione di London (1-24) da cui si ricava direttamente  $\lambda_L$  come si può notare dalla linea tratteggiata orizzontale inferiore in Figura 1-7.

La spiegazione meccanicistica delle equazioni di London, delle intuizioni e delle relazioni ricavate da Pippard rimasero comunque oscure per diversi anni fino al 1957, anno della formulazione della teoria microscopica sulla superconduttività di Bardeen, Cooper e Schrieffer. La teoria BCS, che spiega il meccanismo di conduzione della corrente nei SC ancora ignoto all'epoca, è basata sull'assunzione che la supercorrente non è sostenuta da singole cariche elettriche ma piuttosto da una interazione collettiva di coppie di elettroni di momento e spin opposti dette *coppie 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.

### 1.2.4 Proprietà RF dei metalli superconduttori

Il comportamento elettrico di un superconduttore non è descrivibile in termini di gas elettronico dominato dalle collisioni, ma, come dimostra la teoria BCS, la conduzione è affidata ad un fluido che non interagisce né con le vibrazioni del reticolo, né con le impurezze presenti nel materiale.

Uno dei primi modelli teorici sviluppati per spiegare la transizione nello stato superconduttivo fu il *modello a due fluidi di Gorter e Casimir*. Questo modello assume che al di sotto temperatura critica di transizione superconduttiva ( $T_c$ ) gli elettroni di conduzione possano essere divisi in due gruppi ben distinti: uno superconduttivo ed uno normale, con densità  $n_n$  e  $n_s$  rispettivamente. La densità degli elettroni responsabili delle proprietà superconduttive del materiale, decresce al crescere della temperatura, fino ad annullarsi al valore della temperatura critica, dove invece rimangono solo gli elettroni normali.

Il modello a due fluidi presuppone che una frazione di elettroni di superconduzione sia nello stato a più bassa energia, o stato superconduttore, mentre la frazione rimanente sia nello stato eccitato, o stato normale.

Per descrivere la dinamica della frazione di elettroni superconduttivi si utilizzano con successo le equazioni di London (1-20) e (1-21).

Diversamente per descrivere la dinamica della frazione di elettroni normali si usa (1-39) dove il secondo termine tiene conto dell'effetto delle collisioni

$$(1-39) \quad m \frac{d\langle \vec{v}_n \rangle}{dt} + m \frac{\langle \vec{v}_n \rangle}{\tau} = -e\vec{E}$$

dove  $\vec{v}_n$  è la velocità delle particelle nel fluido normalconduttive e  $\tau$  è il tempo di rilassamento. Le densità di corrente corrispondente è descritta da

$$(1-40) \quad \vec{J} = -n_n e \langle \vec{v}_n \rangle$$

dove  $n_n$ , come detto, è la densità di elettroni normali.

Lo studio della risposta di un SC a campi variabili nel tempo può essere quindi sviluppato sostituendo in (1-20) e (1-39) una espressione del campo elettrico del tipo

$$(1-41) \quad \vec{E}(t) = \vec{E} e^{i\omega t}$$

da cui si ottiene la densità di corrente totale (1-42)

$$(1-42) \quad \vec{J}_{TOT} = \vec{J}_n + \vec{J}_s = (\sigma_1 + i\sigma_2) \vec{E}$$

dove

$$(1-43) \quad \sigma_1 = \frac{n_n e^2 \tau}{m(1 + \omega^2 \tau^2)}$$

è la parte reale della conducibilità complessa che tiene conto del comportamento della frazione di elettroni normali, mentre

$$(1-44) \quad \sigma_2 = \frac{n_s e^2}{m\omega} + \frac{n_n e^2 (\omega\tau)^2}{m\omega(1 + \omega^2 \tau^2)}$$

è la parte complessa che tiene conto del comportamento di entrambi i fluidi.

Quindi quanto descritto per le proprietà dei metalli normali da (1-7) può essere esteso al caso dei SC da (1-42) con la differenza che la conducibilità da reale diventa una quantità complessa  $\sigma \rightarrow (\sigma_1 - i\sigma_2)$ .

Le due componenti della conducibilità complessa possono essere inoltre espresse come frazione degli elettroni normali e frazione di superconduttori secondo le relazioni

$$(1-45) \quad \frac{\sigma_1}{\sigma_n} = \frac{n_n}{n} \quad e \quad \frac{\sigma_2}{\sigma_n} = \left(\frac{n_n}{n}\right)\omega\tau + \left(\frac{n_s}{n}\right)\frac{1}{\omega\tau}$$

la parte reale conduttiva coinvolge solo il fluido normale, mentre quella immaginaria porta il contributo di entrambi i fluidi. Il circuito equivalente delle *ammettenze* è mostrato in Figura 1-10. Dalle equazioni (1-45) si vede che a frequenza zero la conducibilità è infinita, mentre a frequenze diverse da zero si ha una dissipazione non nulla in quanto l'effetto di shunt della branca induttiva è tanto più debole, quanto più alta è la frequenza.

Di conseguenza, da questa schematizzazione si comprende che un superconduttore ha resistenza nulla solo in DC, ma non in RF.

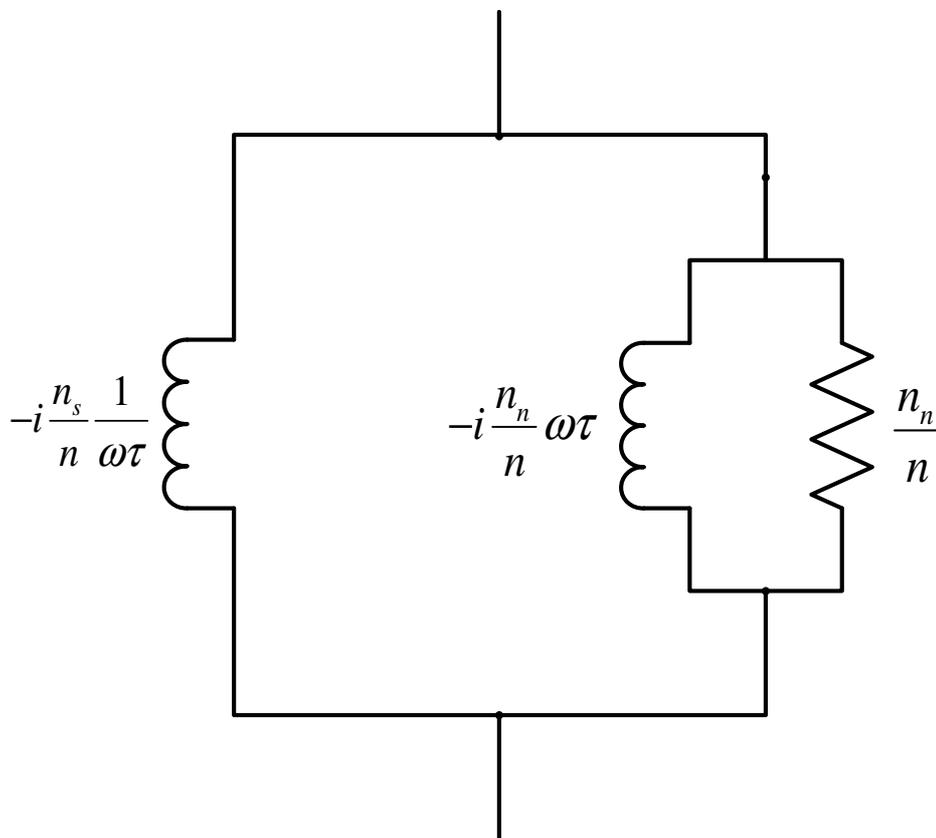


Figura 1-10 Circuito equivalente per le ammettenze di un superconduttore nell'ambito del modello a due fluidi.

I risultati ottenuti nell'ambito del modello a due fluidi hanno il pregio di offrire una rappresentazione resistiva e intuitiva dei fenomeni che regolano il comportamento in radiofrequenza dei superconduttori, ma falliscono nella spiegazione quantitativa dei risultati sperimentali. Il modello a due fluidi di Gorter e Casimir, che assume un andamento di  $n_s(T)$  come la quarta potenza della temperatura, differisce da quello sperimentale che invece è tipo esponenziale di Boltzmann.

Per ottenere una comprensione dettagliata della dipendenza della resistenza superficiale dalla temperatura e dalla frequenza,  $R_S(T, \omega)$ , è necessario nuovamente rifarsi alla teoria microscopica di Bardeen, Cooper e Schrieffer.

Secondo la teoria BCS esiste, per i superconduttori, un gap energetico pari a  $2\Delta$  nella densità degli stati degli elettroni di conduzione in un superconduttore al di sotto della temperatura di transizione. La dipendenza di  $\Delta$  dalla temperatura è rappresentata dalla formula empirica (1-46)

$$(1-46) \quad \Delta(T) = \Delta(0) \sqrt{\cos\left(\frac{\pi T^2}{2T_c^2}\right)}$$

Questa espressione è legata all'equazione di validità generale (1-47)

$$(1-47) \quad \frac{2\Delta(0)}{k_B T_c} = s$$

dove  $T_c$  è la temperatura critica,  $2\Delta(0)$  è il gap energetico allo zero assoluto. La costante  $s$  è chiamata fattore di *strong coupling*, che per il niobio vale 3,8.

Come riportato in precedenza gli elettroni che si trovano nello stato fondamentale sono associati in coppie Cooper, di momento e spin opposti e possono trasportare corrente senza perdere energia. Questi elettroni corrispondono ai superelettroni del modello a due fluidi.

A  $T = 0$ , in assenza di fononi con energia  $\hbar\omega > 2\Delta$  non è possibile rompere alcuna coppia (per il niobio ad esempio la frequenza minima corrisponde a circa 700GHz); viceversa, a temperatura finita, esiste sempre una probabilità che alcuni elettroni vengano eccitati sopra al gap. Questi prendono il nome di *quasi particelle* e corrispondono agli elettroni normali del modello a due fluidi, infatti producono dissipazione al trasporto di corrente.

La frazione di elettroni normali è espressa da (1-48)

$$(1-48) \quad \frac{n_n}{n} \propto \exp\left(-\frac{s T_c}{2 T}\right)$$

Nell'ambito della teoria BCS i rapporti di conducibilità descritti da (1-45) sono espressi analiticamente dalle espressioni di Mattis e Bardeen<sup>7</sup> (1-49) e (1-50)

$$(1-49) \quad \frac{\sigma_1}{\sigma_n} = \frac{2}{\hbar\omega} \int_{\Delta}^{\infty} [f(E) - f(E + \hbar\omega)] g(E) dE + \frac{1}{\hbar\omega} \int_{\Delta - \hbar\omega}^{-\Delta} [1 - f(E + \hbar\omega)] g(E) dE$$

$$(1-50) \quad \frac{\sigma_2}{\sigma_n} = \frac{1}{\hbar\omega} \int_{\Delta - \hbar\omega, -\Delta}^{\Delta} \frac{[1 - 2f(E + \hbar\omega)][E^2 + \Delta^2 + \hbar\omega E]}{[\Delta^2 - E^2]^{1/2} [(E + \hbar\omega)^2 - \Delta^2]} dE$$

dove  $f(E)$  è la funzione di Fermi-Dirac

$$(1-51) \quad f(E) = \frac{1}{1 + e^{E/k_b T}}$$

e  $g(E)$  la densità degli stati

$$(1-52) \quad g(E) = \frac{E^2 + \Delta^2 + \hbar\omega E}{\sqrt{(E^2 - \Delta^2)} \sqrt{(E + \hbar\omega)^2 - \Delta^2}}$$

Il primo integrale dell'equazione (1-49) tiene conto delle particelle eccitate termicamente (elettroni nello stato normale), mentre il secondo integrale rappresenta il contributo delle particelle eccitate dai fononi ed è zero per  $\hbar\omega < 2\Delta$ . Il termine inerziale (1-50) include solo l'effetto delle coppie elettroniche e il suo limite inferiore è  $-\Delta$  se  $\hbar\omega > 2\Delta$ .

Dai due integrali di Mattis e Bardeen si ricava l'espressione (1-53) che descrive con buona approssimazione la resistenza superficiale nel limite per  $T < T_C/2$

$$(1-53) \quad R_{BCS} \cong \frac{R_n}{\sqrt{2}} \left( \frac{\hbar\omega}{\pi\Delta} \right)^{3/2} \frac{\sigma_1}{\sigma_n} = A \sqrt{\rho_n} \frac{e^{\frac{\Delta}{k_b T_C}}}{\sqrt{s T_C} T \left( 1 + e^{\frac{\Delta}{k_b T_C}} \right)^2} \omega^2 \ln \frac{\Delta}{\hbar\omega}$$

dove il fattore  $A = 6,0 \times 10^{-21} [\Omega K^3 / \text{ms}^4]^{1/2}$ .

In termini di coppie di Cooper, nonostante esse si muovano nel materiale senza frizione, esposte alla radiofrequenza rivelano il loro comportamento inerziale. Perché

correnti superconduttive riescano a scorrere a frequenze elevate, deve essere applicata una forza tale da rendere alternata la direzione di scorrimento. Di conseguenza, nello strato superficiale del materiale, sarà presente un campo elettrico che accelera e decelera i portatori normali, generando una dissipazione proporzionale al quadrato della frequenza RF come si vede da (1-53).

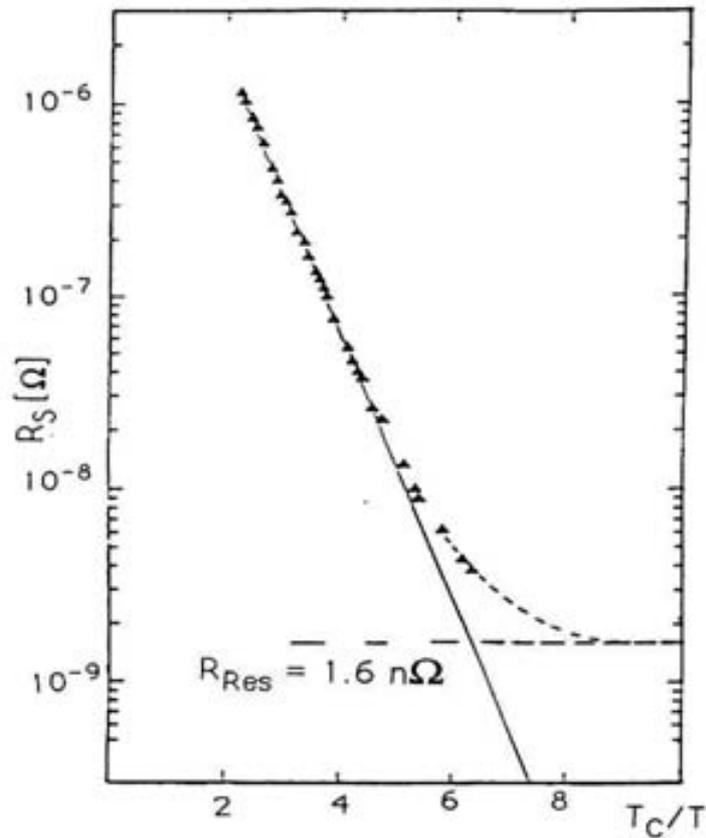


Figura 1-11 Andamento tipico della resistenza superficiale di un superconduttore. La linea continua è la sola resistenza BCS, mentre quella tratteggiata comprende il termine residuo.

Il modello BCS per la resistenza superficiale in RF è in accordo con tutti i dati se al termine teorico  $R_{BCS}(T)$  viene aggiunto anche un secondo (detto *resistenza residua superficiale* e indicato con  $R_{res}$ ) indipendente dalla temperatura. Un tipico andamento sperimentale di  $R_s$  in funzione di  $T$  è mostrato in Figura 1-11.

La linea continua rappresenta l'andamento teorico della componente  $R_{BCS}$ . L'espressione generale per la resistenza diventa quindi

$$(1-54) \quad R_s(T, \omega) = R_{BCS}(T, \omega) + R_{res}(\omega)$$

La resistenza residua tiene conto in maniera mediata delle perdite superficiali che non sono descritte dalla teoria microscopica. Le sue origini fisiche non sono ben comprese, data la difficoltà di isolare le cause intrinseche e microscopiche del materiale da quelle

tecnologiche, come ad esempio la non perfetta pulizia della superficie, presenza di difetti o la presenza di campo magnetico intrappolato in difetti durante il raffreddamento dovuto ad effetto Meissner-Ochsenfeld incompleto.

In letteratura molte teorie sono state proposte per tentare di spiegare la resistenza residua. Di seguito sono elencate le più importanti e plausibili:

- Dissipazioni dovute alla presenza di una superficie non ideale

È universalmente riconosciuto dalla comunità internazionale che la cattiva pulizia della superficie è causa di elevate resistenze residue. Altro possibile meccanismo di dissipazione è la presenza di irregolarità nella superficie. Possono inoltre produrre dissipazione inclusioni di particelle metalliche situate all'interno della lunghezza di penetrazione di London.

- Dissipazioni dovute allo strato di ossido sulla superficie superconduttiva

Mentre non sembrano giocare un ruolo importante nel meccanismo delle dissipazioni RF gli strati di NbO, una possibile sorgente di perdite residue sembra essere l'interfaccia di sub-ossidi (NbO<sub>0,02</sub>) presente tra i grani di niobio e quelli di NbO. L'ossigeno contenuto diffonde all'interno del niobio riducendo la  $T_c$  del 10%.

- Dissipazioni dovute alla generazione di fononi acustici

L'azione dei campi in radiofrequenza, genera oscillazioni del reticolo con un'efficienza che rapidamente aumenta nel range dei GHz a basse temperature.

- Dissipazioni dovute all'intrappolamento di flussi magnetici

L'intrappolamento delle linee di campo magnetico terrestre è una delle cause principali delle perdite RF.

- Dissipazioni dovute alla policristallinità

I bordi di grano sono un'altra possibile causa delle dissipazioni RF.

- Dissipazioni dovute alla segregazione di idrogeno

I trattamenti chimici sono una delle fonti di inquinamento da idrogeno del materiale superconduttore. La mobilità dell'idrogeno è noto essere elevata nel niobio. Si ritiene che l'idrogeno penetri interstizialmente a T ambiente, per poi precipitare quando viene raffreddato a temperature inferiori ai 120 K, formando idruri disposti casualmente in tutto il materiale.

## 1.3 I superconduttori A15

### 1.3.1 A15 in alternativa il Nb

In accordo con la teoria BCS sulla resistenza superficiale, trattata nel paragrafo 1.2.4, un SC buon candidato per applicazioni RF non deve essere soltanto un buon SC (alta  $T_c$ ) ma anche un buon metallo nello stato normale (piccola  $\rho_n$ ). La relazione (1-53), benché approssimata e valida per SC appartenenti al dirty limit ( $\xi < \lambda$ ), dimostra chiaramente come si possono ottenere bassi valori di  $R_{BCS}$  impiegando SC ad alta  $T_c$  e bassa resistività, a bassa temperatura, nello stato normalconduttivo  $\rho_n$ .

Poiché gli A15 hanno in generale bassa resistività nello stato normalconduttivo, in confronto agli altri composti SC, sono buoni candidati per applicazioni RF e sono rappresentati da materiali aventi stechiometria  $A_3B$ .

I materiali A15<sup>8</sup> sono dei composti intermetallici binari 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  $V_3Si$ , il quale possiede una  $T_c$  di 17,1 K. Seguirono nel 1954 le scoperte di Matthias sul  $Nb_3Sn$ ,  $Nb_3Al$ ,  $Nb_3Ga$  e  $Nb_3Ge$ . Quest'ultimo possiede il valore di  $T_c$  più alto per un A15 con 23 K. Dal punto di vista cristallografico, vedi Figura 1-14, la struttura dei composti A15, è di tipo cubico a corpo centrato appartenente al gruppo spaziale  $Oh^3 - Pm3n$ . Gli atomi  $B$  formano un reticolo cubico a corpo centrato, mentre gli atomi  $A$  sono disposti lungo catene parallele alle direzioni cristallografiche  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 010 \rangle$  e  $\langle 001 \rangle$ .

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.

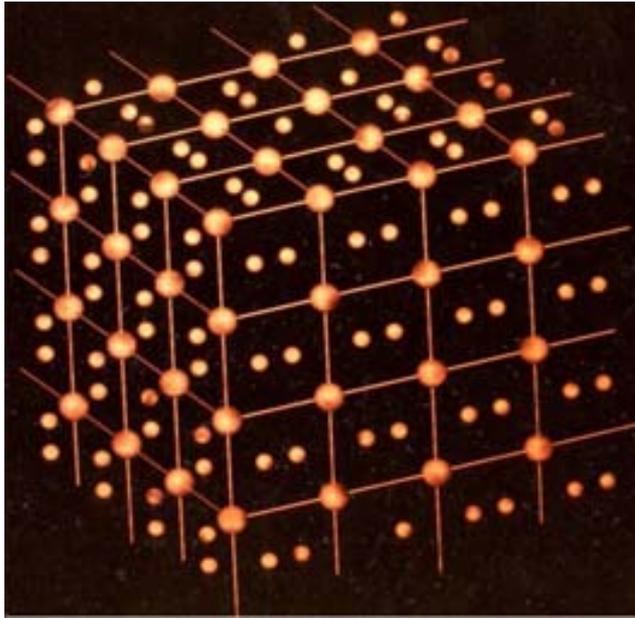


Figura 1-12 Struttura della cella unitaria di un composto A15. Si notano le catene di “atomi piccoli A” che bisecano le facce del reticolo bcc “atomi grandi B”.

Rispetto all'origine della cella, per B si trovano 2 atomi a  $000$  e  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ , mentre per A si trovano 6 atomi a  $\frac{1}{4} 0 \frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2} \frac{1}{4} 0$ ,  $0 \frac{1}{2} \frac{1}{4}$ ,  $\frac{3}{4} 0 \frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2} \frac{3}{4} 0$ ,  $0 \frac{1}{2} \frac{3}{4}$ .

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 può essere determinato quantitativamente dalle relazioni (1-55)

$$(1-55) \quad S_A = \frac{r_A - \beta}{1 - \beta} \quad e \quad S_B = \frac{r_B - (1 - \beta)}{1 - (1 - \beta)}$$

dove  $S_A$  e  $S_B$  sono rispettivamente i parametri d'ordine per i siti occupati dalle catene laterali e per i siti cubici,  $r_A$  ed  $r_B$  sono i raggi atomici delle specie A e B,  $\beta$  è la frazione molare dell'elemento B, per il caso  $A_{(1-\beta)}B_\beta$ . Con perfetta stechiometria  $A_3B$ ,  $S_A = S_B = S = 1$ , mentre con perfetto disordine,  $S = 0$ .

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 *pseudopotenziale di Coulomb*  $\mu^*$

$$(1-56) \quad T_c = 1,14\theta_D \exp\left(-\frac{1}{D(E_F) - \mu^*}\right)$$

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

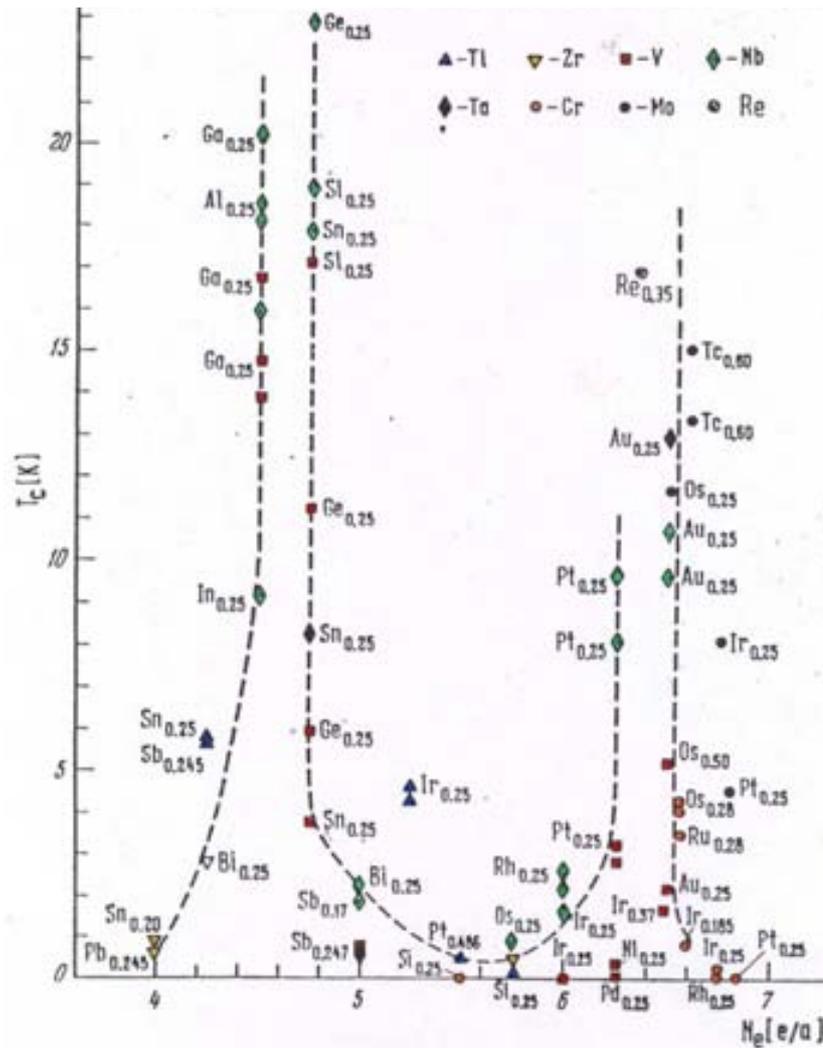


Figura 1-13 Andamento della  $T_c$  in funzione del numero di elettroni di valenza per atomo  $n_{e/a}$  per diversi composti. Si notano due asintoti in  $n_{e/a}$  che massimizzano la  $T_c$  di diversi composti A15.

E' 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

$$(1-57) \quad E_F \cong n_{e/a}^{2/3}$$

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

Dalla Figura 1-13 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  $Nb_3Ge$ .

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 tratte in precedenza è quindi ben comprensibile come la  $T_c$  degli A15 sia più alta che nei metalli puri. Una rottura nella continuità delle catene 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  $Mo_{1-x}Re_x$ ) 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  $T_c$ .

E' 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. Infatti, quello che accade di solito è che, partendo da un fuso, la fase stechiometrica è presente solamente ad alta temperatura, mentre con il raffreddamento si ha la tendenza ad avere un arricchimento nell'atomo  $A$ , fermo restando che il materiale rimane all'interno della fase A15.

L'omogeneità della stechiometria è di enorme importanza per evitare la formazione di fasi estranee, localizzate in modo disordinato nel materiale, che rompono l'ordine a lungo raggio. Come detto in precedenza, l'integrità delle catene di atomi  $A$  è fondamentale per ottenere una fase che abbia una elevata temperatura critica. Infatti 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 con gli atomi (elementi di transizione come Sn e Si)  $B$  in  $A$  (metalli di transizione come Nb e V).

### IL $Nb_3Sn$ <sup>8</sup>

La lega intermetallica tra Nb e Sn, come detto, rappresenta un composto A15 con temperatura massima di 18 K nella stechiometria  $A_3B$  o  $Nb_3Sn$ . Vedi Figura 1-14.

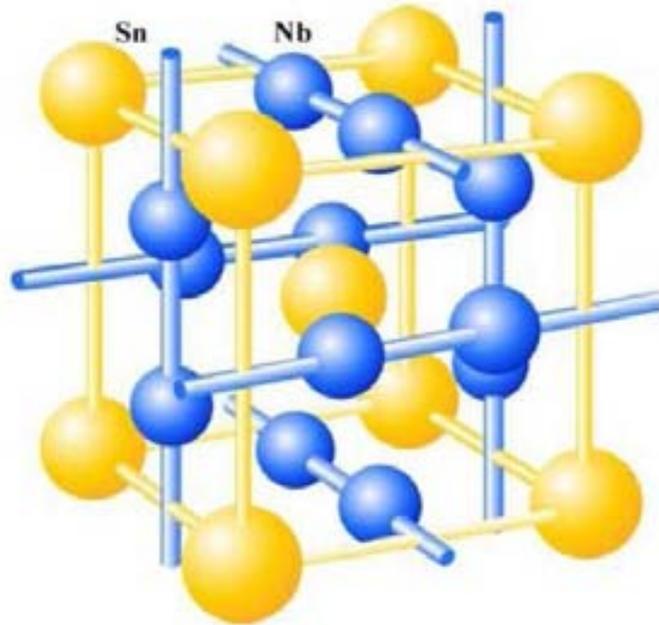


Figura 1-14 Struttura della cella unitaria di tipo A15 del  $Nb_3Sn$ . Le catene di atomi "A" (Nb) bisecano le facce del reticolo bcc atomi "B" (Sn).

Questo materiale è attualmente il solo che sia stato applicato in via sperimentale con successo a dispositivi in radiofrequenza ed è quindi, ad oggi, l'alternativa al Nb più promettente.

In riferimento al diagramma di fase di Charlesworth *et al*, Figura 1-15, la lega Nb/Sn può dare luogo sia alla fase  $Nb_{(1-\beta)}Sn_\beta$  (con  $0,18 \leq \beta \leq 0,25$ ) sia alle fasi  $Nb_6Sn_5$  e  $NbSn_2$ . A basse concentrazioni di Sn ( $\beta < 0,05$ ) la temperatura critica del Nb bcc si riduce da 9,2 K a circa 4 K per  $\beta = 0,05$ . I composti con  $\beta = 0,45$  e  $0,67$  sono superconduttori ma  $T_c < 2,8$  K per il  $Nb_6Sn_5$  e  $T_c < 2,68$  K per il  $NbSn_2$ . La fase Nb/Sn di interesse per applicazioni superconduttive si ottiene per  $0,18 \leq \beta \leq 0,25$ . In riferimento alla Figura 1-15 tale fase può essere ottenuta sia da un fuso di Nb e Sn sopra i  $930^\circ\text{C}$  che per reazione in fase solida tra Nb e  $Nb_6Sn_5$  o  $NbSn_2$  sotto i  $930^\circ\text{C}$ .

La fase  $Nb_{(1-\beta)}Sn_\beta$  (con  $0,18 \leq \beta \leq 0,25$ ) ha una stechiometria del tipo  $A_3B$  (vedi Figura 1-14) nella quale gli atomi di Sn formano il corpo della cella bcc mentre gli atomi di Nb costituiscono le catene laterali che bisecano le facce della cella senza mai intersecarsi.

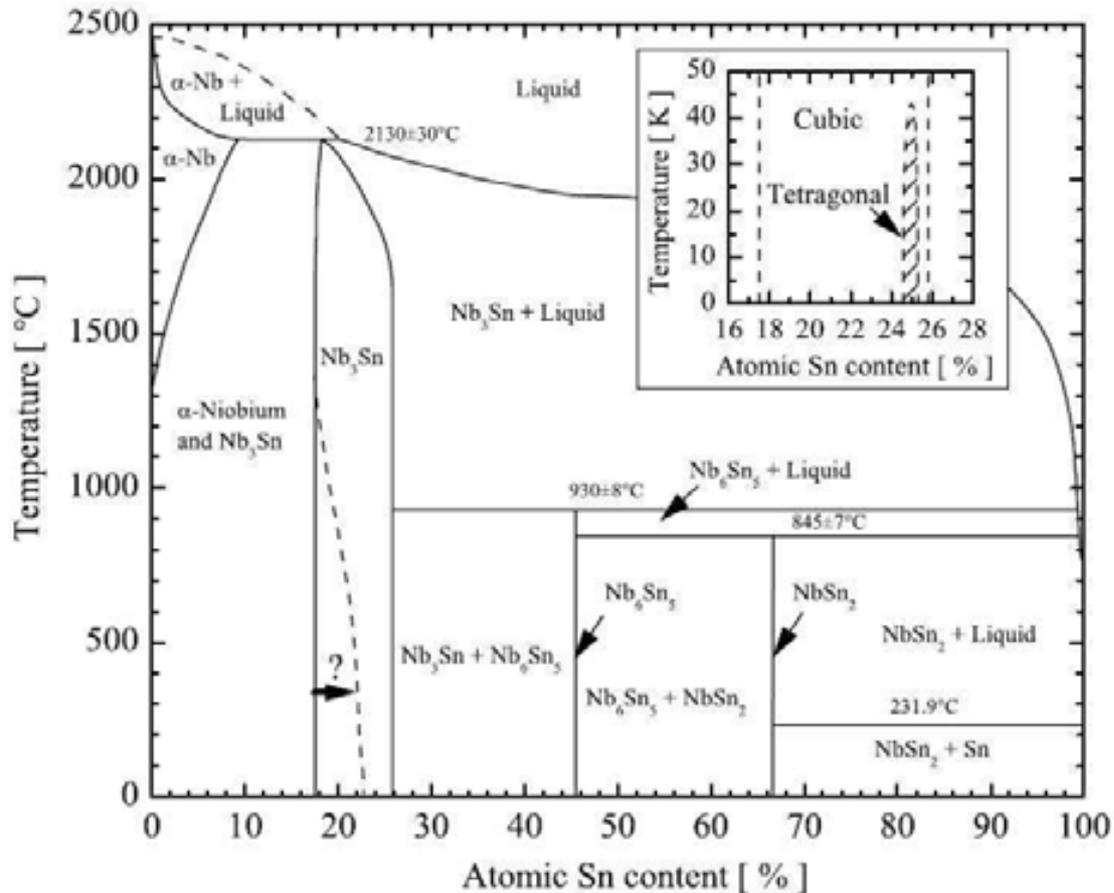


Figura 1-15 Diagramma di fase binario Nb – Sn di Charlesworth et al<sup>8</sup>.

Come detto in precedentemente la composizione e la struttura delle catene è di fondamentale importanza per definire le proprietà superconduttive della fase A15. Nel caso del Nb<sub>3</sub>Sn le catene di Nb sono estremamente compatte, con una densità lineare molto maggiore che nel cristallo puro di Nb *bcc*. Infatti nel Nb puro *bcc* la distanza tra atomi primi vicini è di 0,286 nm partendo da un parametro reticolare *a* di 0,330 nm, mentre nelle catene del Nb<sub>3</sub>Sn ogni atomo dista dal vicino 0,265 nm. La riduzione della distanza tra gli atomi di Nb suggerisce il fatto che il picco della banda *d* nella DOS si stringa e si avvicini ulteriormente al livello di Fermi  $E_F$  con il risultato di aumentare la  $T_c$  della fase A15.

Nuovamente, l'eventuale carenza di Sn comporta l'occupazione dei siti vacanti da parte del Nb con l'effetto di rompere l'ordine a lungo raggio delle catene e modificare il picco nella DOS competente agli orbitali *d* allontanandolo dal livello di Fermi.

Per avere un'idea delle potenzialità del Nb<sub>3</sub>Sn, può essere utile confrontarne i dati fisici più importanti con quelli del Nb, riassunti nelle Tabella 1-1 e Tabella 1-2.

<b>Confronto proprietà superconduttive tra Nb e Nb<sub>3</sub>Sn</b>							
<i>SC</i>	$a_0 @ RT$ [nm]	$T_C$ [K]	$\Delta(0K)$ [meV]	$H_{C1}(0K)$ [KG]	$H_C(0K)$ [KG]	$H_{C2}(0K)$ [KG]	$\lambda_L(0K)$ [nm]
<i>Nb</i>	0,33033	9,26	150	1,7	1,8	4	32,5
<i>Nb<sub>3</sub>Sn</i>	0,5293	18	3,35	0,5	5,4	300	100

Tabella 1-1 In tabella sono riportati i valori di: il parametro reticolare  $a$ , temperatura critica  $T_c$ , gap energetico tra stato normalconduttivo e superconduttivo a 0K, i campi magnetici critici  $H_{c1}$ - $H_c$ - $H_{c2}$  a 0K e la lunghezza di penetrazione di London a 0K, per Nb e Nb<sub>3</sub>Sn.

<b>Confronto proprietà superconduttive tra Nb e Nb<sub>3</sub>Sn</b>					
<i>SC</i>	$\rho_n(0K)$ [ $\mu\Omega cm$ ]	$\xi_0$ [nm]	$s$	$\kappa$	$\kappa$ è detto parametro di Ginzburg-Landau ed è espresso dal rapporto $\lambda_L/\xi_0$ ottenuto a zero K.
<i>Nb</i>	0,1	3,8	3,8	8,55	
<i>Nb<sub>3</sub>Sn</i>	10	3,6	4	34	

Tabella 1-2 In tabella sono riportati i valori di: resistività dello stato normalconduttore a 0K, la lunghezza di coerenza intrinseca, il fattore di strong coupling ed il parametro di Ginzburg-Landau, per Nb e Nb<sub>3</sub>Sn.



## Capitolo 2

# LETTERATURA

*La realizzazione di una cavità risonante in Nb<sub>3</sub>Sn rappresenta una sfida tecnologica non indifferente. Le sue scadenti proprietà meccaniche, dovute alla sua fragilità, rendono inutile qualsiasi tentativo di lavorazione del materiale bulk per realizzare una cavità massiva. Si rende necessaria l'esigenza di realizzazione della fase A15 sotto forma di film sottile sulla superficie interna della cavità. In questo capitolo verranno presentati i metodi più usati per la realizzazione di cavità in Nb<sub>3</sub>Sn come la diffusione termica da fase liquida e da fase vapore. Verrà quindi illustrato il metodo di diffusione termica di multilayer a cui si è ispirato questo lavoro di tesi.*

### 2.1 Il Nb<sub>3</sub>Sn in cavità di Nb

In letteratura sono riportati diversi esempi di metodi che portano all'ottenimento del composto A15 superconduttore Nb<sub>3</sub>Sn, tuttavia sono infrequenti i tentativi di realizzazione di cavità aventi come ricoprimento interno tale materiale.

Il Nb<sub>3</sub>Sn, come tutti i materiali A15, possiede scadenti proprietà meccaniche a causa della sua fragilità. Per tale motivo esso è difficilmente maneggiabile e non è possibile realizzare una cavità massiva. Di qui nasce la necessità di sintetizzarlo sotto forma di film sottile sulla superficie di strutture acceleranti già formate e meccanicamente stabili che fungano da substrato.

Le metodologie sperimentali per la sintesi del composto A15, sotto forma di film sottile, variano dalla diffusione termica da fase solida, liquida o vapore, alle tecniche PVD e CVD. Tuttavia 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.

Di seguito sono riportati due esempi rappresentativi delle due tecniche di sintesi. Si inizia illustrando la tecnica di diffusione termica da fase vapore che ha portato alla

realizzazione dell'unico prototipo di cavità 1,5 GHz di Nb<sub>3</sub>Sn su Nb. Quindi si illustra la tecnica di diffusione da fase liquida di Sn in cavità di prova 6 GHz, messa a punto dal gruppo di ricerca presso il quale ho lavorato, che ha portato a risultati incoraggianti e che promette sviluppi interessanti per il futuro.

### 2.1.1 La diffusione da fase vapore<sup>9</sup>

La diffusione da fase vapore è il metodo sperimentale, utilizzato all'università di Wuppertal in Germania, che ha portato negli anni 80 alla realizzazione dell'unico prototipo di cavità 1,5 GHz di Nb<sub>3</sub>Sn su Nb, finora mai replicato.

La tecnica prevedeva l'utilizzo di una unica fornace da UHV con riscaldatori separati per la cavità e per la sorgente di vapori di stagno, consentendo il doppio controllo della temperatura di crescita della fase A15 sulla superficie della cavità, -  $T_g$  - e della pressione dei vapori di stagno -  $p_t$  - controllata dalla temperatura  $T_S$  della sorgente. Vedi Figura 2-1.

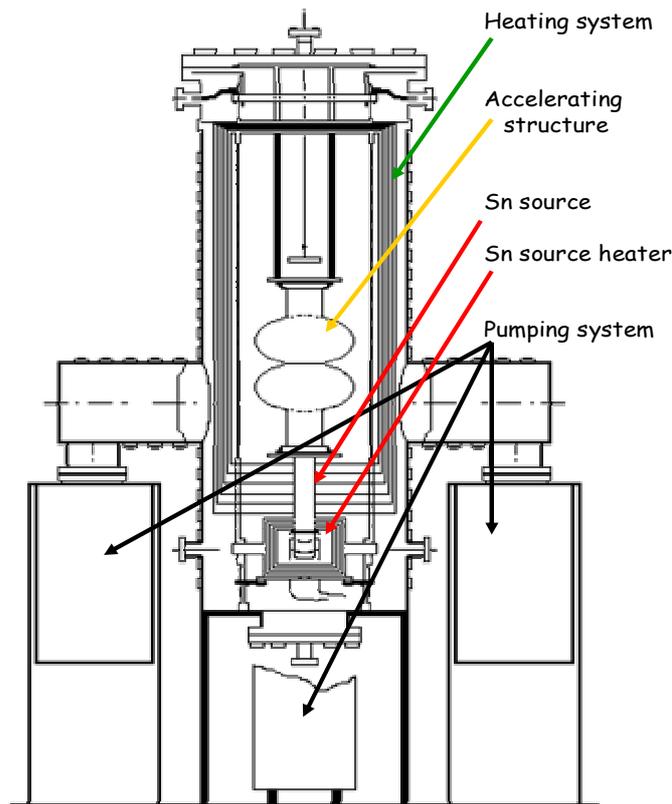


Figura 2-1 Schema dell'apparato per la diffusione termica da fase vapore per la cavità doppia cella 1,5 GHz in Nb. Si notano i due riscaldatori per la sorgente di Sn e per la cavità.

Le condizioni operative ottimali utilizzate per convertire una cavità 1,5 GHz a doppia cella di Nb puro, ad alto  $RRR$ , in una struttura in Nb<sub>3</sub>Sn, furono le seguenti:

- iniziale blando riscaldamento a circa 200°C per evacuare residui di titanio presenti sulla superficie del niobio, ed incentivare il desorbimento dei gas adsorbiti in superficie
- 5 ore di riscaldamento a 500°C in atmosfera di SnCl<sub>2</sub>, per dar luogo alla nucleazione del Nb<sub>3</sub>Sn alla superficie di Nb
- lento riscaldamento per raggiungere le condizioni di sovrassaturazione della fase vapore e dare il via a condensazione e crescita della fase A15:  
 $T_g = 1100^\circ\text{C}$ ,  $p_t = 10^{-2}$  mbar a  $T_S = 1200^\circ\text{C}$
- mantenimento di tali condizioni per circa 3 ore
- spegnimento del riscaldatore della sorgente e dopo 30 minuti spegnimento del riscaldatore della cavità per evitare eccesso di stagno nel film
- test delle prestazioni RF delle cavità prodotte

Di seguito sono riportate le misure di resistenza superficiale in funzione della temperatura e del fattore di merito in funzione del campo accelerante.

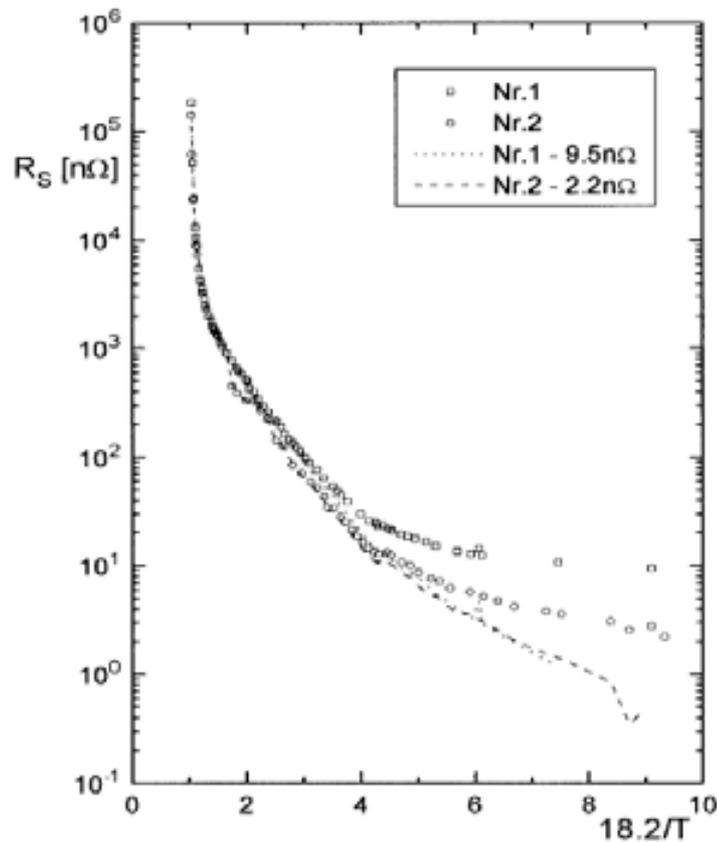


Figura 2-2 Andamento della resistenza superficiale  $R_S$  in funzione di  $T$  per due cavità in Nb<sub>3</sub>Sn. Le linee sono il risultato della sottrazione dei valori residui di  $R_S$  ( $R_{res}$ ) a 2 K.

La curva  $R_S(T)$  riportata in Figura 2-2 mostrava per la prima (ed unica) volta valori di resistenza superficiale per cavità in Nb<sub>3</sub>Sn minori di 10 nΩ e il miglior risultato di 2,2 nΩ a 2 K, valore comparabile con i migliori relativi al Nb.

In accordo con i bassi valori di resistenza superficiale il fattore di merito, sia a 2 K che a 4,2 K, della cavità di Nb<sub>3</sub>Sn a campi bassi è maggiore di quello del Nb a 2 K. Vedi Figura 2-3. Il  $Q_0$  del Nb a 4,2 K risulta essere  $\sim 3 \cdot 10^8$  mentre per il Nb<sub>3</sub>Sn risulta essere  $>10^{10}$ .

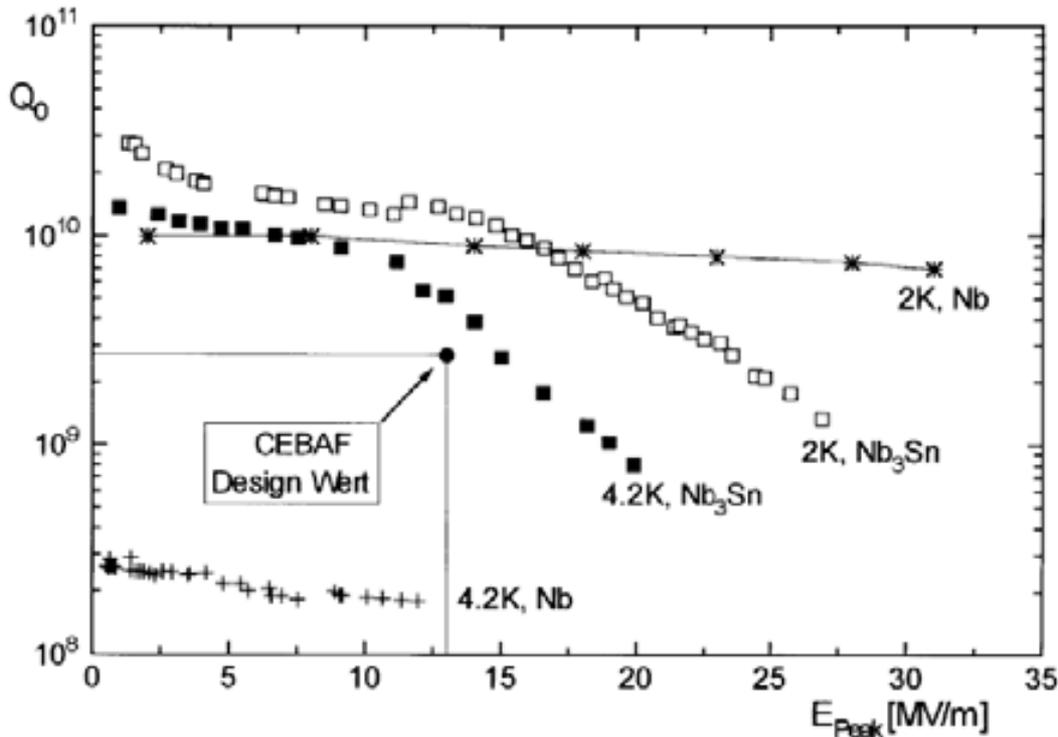


Figura 2-3 Dipendenza del fattore di merito dal campo accelerante per una cavità 1,5 GHz in Nb a 2 K, per la miglior cavità in Nb<sub>3</sub>Sn 1,5 GHz a 2 K e a 4,2 K.

Come si può notare  $Q_0$  per entrambe le cavità di Nb<sub>3</sub>Sn rimaneva più o meno costante fino ad un valore di campo accelerante di picco  $E_p = 10$  MV/m a 4,2 K e 15 MV/m a 2 K, quindi inizia una graduale decrescita del fattore di merito fino a valori di  $\sim 10^9$  per  $E_p = 20$ -30 MV/m.

Le motivazioni del degrado delle prestazioni delle cavità prodotte possono derivare non solo dalle variabili del processo di diffusione termica da fase vapore, come  $T_g$ ,  $T_s$ ,  $p_t$  e tempo, ma anche dalla qualità del substrato di Nb di partenza. Molti sono stati gli sforzi per rispondere a questi interrogativi e sviluppi futuri sono attesi nel tentativo di esplorare tutte le potenzialità del Nb<sub>3</sub>Sn per applicazioni RF. Intanto risultato non è mai più stato replicato.

## 2.1.2 La diffusione da fase liquida<sup>10-11</sup>

La diffusione da fase liquida è un metodo semplice ed economico, che permette la sintesi di vari composti, come il Nb<sub>3</sub>Sn, di elevato spessore in tempi relativamente brevi. Un valido esempio è rappresentato nei lavori condotti dal gruppo di ricerca nel quale ho lavorato presso i LNL nel laboratorio di Superconduttività.

Il lavoro che cito è consistito nella sintesi di una grande quantità di campioni di Nb<sub>3</sub>Sn, ed inoltre ad un piccolo numero di dispositivi prototipo, le cavità 6 GHz, utili per testarne le proprietà RF dalla fase A15 prodotta.

La metodologia utilizzata consta nell'introdurre un substrato di Nb all'interno di una massa fusa di Sn: l'alta temperatura di processo favorisce la diffusione dello Sn all'interno del Nb, promuovendo la formazione della fase superconduttiva A15.

Sperimentalmente viene impiegata una camera da UHV a profilo cilindrico, che ospita al suo interno un crogiolo contenente Sn puro, ed all'esterno una fornace per riscaldare lo stesso. La camera è provvista inoltre di un manipolatore lineare per introdurre il campione all'interno del bagno.

Dopo aver preparato accuratamente il substrato mediante lavaggi, trattamenti chimici, elettrochimici e termici, a seconda che si tratti di campioni o di cavità, si è adottata una procedura di massima per ottenere il ricoprimento:

- baking a 200°C di tutta la camera e del substrato, per eliminare le tracce di umidità ed incentivare il desorbimento dei gas dai metalli
- riscaldamento della fornace a temperature attorno ai 1000°C, ed immersione del campione nel bagno di Sn per tempi dell'ordine della mezz'ora. Durante questa fase la diffusione ha inizio unitamente alla formazione del film di Nb<sub>3</sub>Sn all'interfaccia tra i metalli
- Estrazione del campione e mantenimento dello stesso nella zona calda, per tempi dell'ordine della decina di ore. In questo modo la temperatura stimola lo Sn residuo a terminare la sua diffusione nel substrato, aumentando lo spessore del film.

Nel corso degli esperimenti sono state studiate due ulteriori evoluzioni del processo di diffusione, allo scopo di avere un maggiore controllo del flusso di vapori di Sn, provenienti dal bagno fuso, a contatto col campione nella fase di ricottura. Ciò serve ad evitare che lo Sn adeso al substrato venga continuamente rimpinguato dai vapori, impedendone l'"asciugatura".

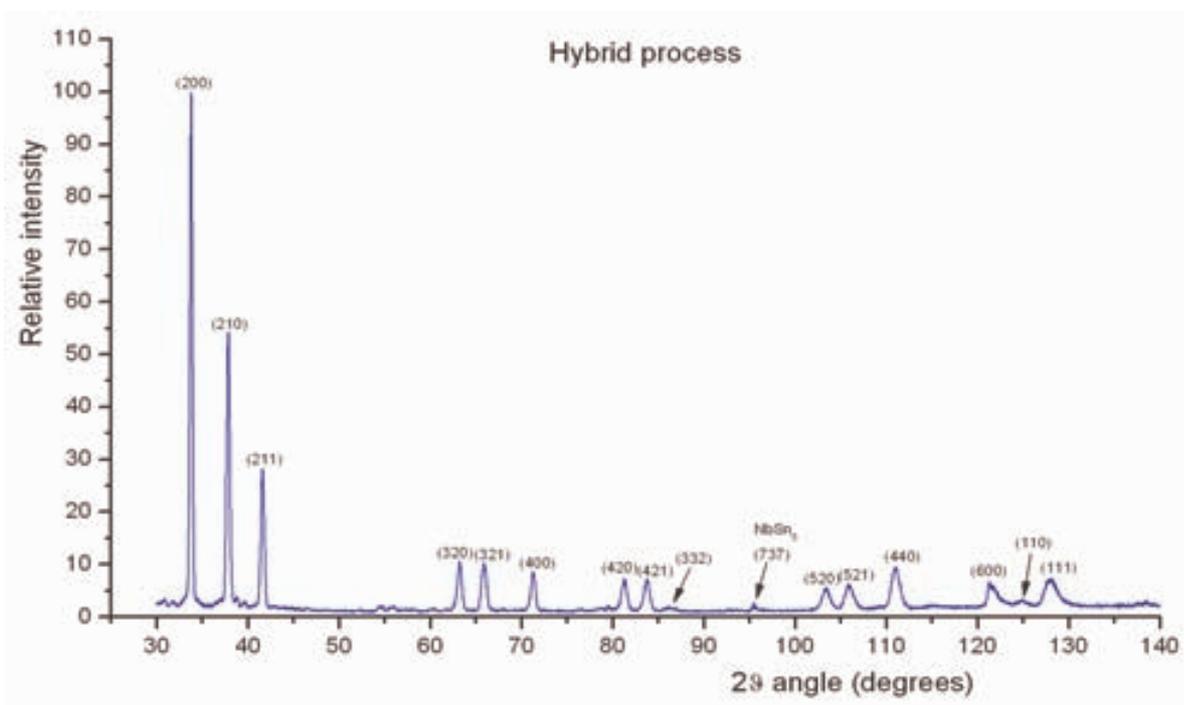


Figura 2-4 Diffratogramma di un campione di Nb<sub>3</sub>Sn

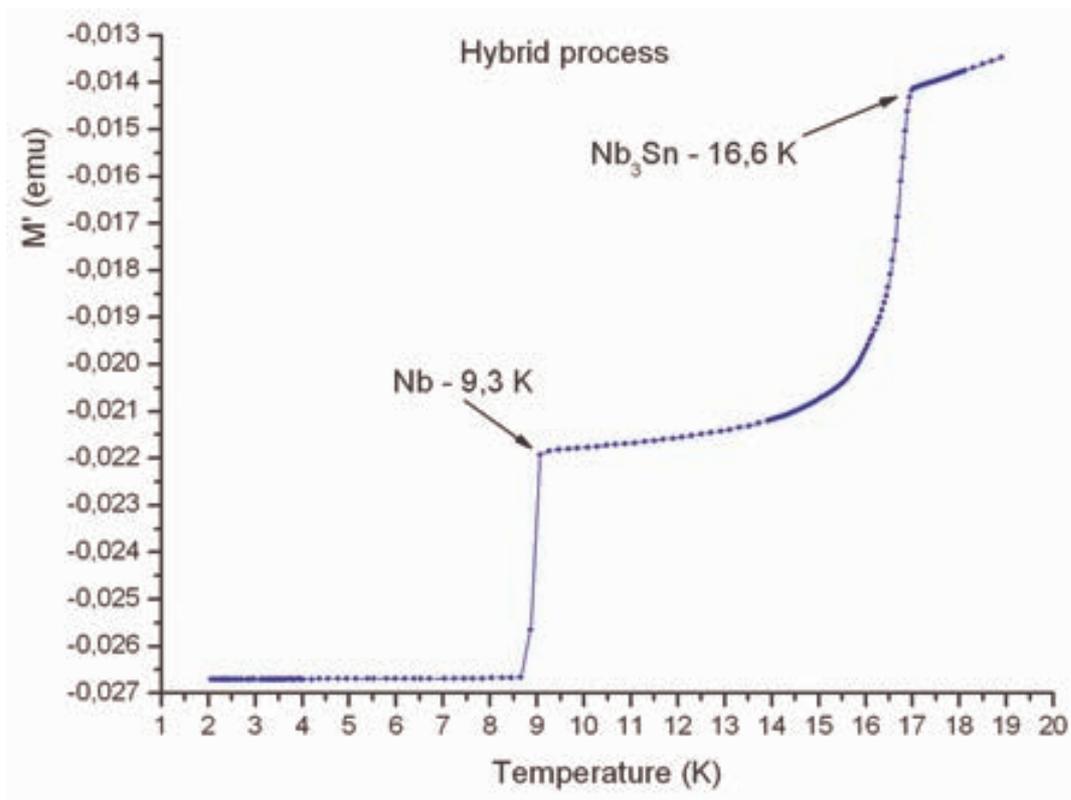


Figura 2-5 Transizione superconduttiva ottenuta con il metodo di misura induttivo. Si possono notare le due transizioni della fase Nb<sub>3</sub>Sn e del Nb.

Per quanto riguarda le cavità 6 GHz, oltre a mettere a punto il processo di finitura superficiale prima della crescita del film, sono stati prodotti film discreti salvo il fatto che a

causa della geometria complessa risulta un punto critico evitare l'accumulo di gocce di Sn nelle iridi. Purtroppo tali accumuli di stagno superficiale portano a perdite resistive in RF, infatti il fattore di merito per queste cavità è inferiore di un fattore 10 a quello della stessa cavità di Nb. Come parametri sono stati impiegati tempi di immersione di mezz'ora, di diffusione di 10 ore a temperature di circa 1000°C. Malgrado i tentativi le tecniche di rimozione dello Sn adottate fino ad ora non hanno dato buoni frutti.

Nella prima evoluzione, la sorgente di Sn veniva rimossa a seguito dell'estrazione del campione dal bagno. Nella seconda, per evitare di rompere il vuoto in camera, si è attrezzata una nuova camera con due fornaci, al fine di controllare in modo indipendente la temperatura e la pressione dello Sn e quella del campione.

Di seguito sono riportati i risultati delle analisi diffrattometriche e di  $T_c$  per i dati più rappresentativi.

Come si può notare dalle Figura 2-4 e Figura 2-5 i dati mostrano non solo l'esistenza della fase di Nb<sub>3</sub>Sn, attraverso il diffrattogramma e la  $T_c$ , ma anche l'assenza di fasi spurie.

Tuttavia si deve percorrere ancora della strada per ottimizzare tutti i parametri, in modo da far convergere la completa diffusione dello Sn con la corretta stechiometria ed omogeneità del film.

Tenuti presenti gli incoraggianti risultati ottenuti sui campioni e sulle cavità 6 GHz, i futuri sforzi saranno indirizzati ad eliminare il problema dell'accumulo localizzato di stagno residuo alla superficie, che porta ad una bassa omogeneità del film all'interno del dispositivo ed un  $Q$  più basso di quello delle cavità di Nb. Una possibile via potrebbe essere quella di procedere con tecniche elettrochimiche, per ossidare e rimuovere selettivamente lo stagno residuo.

## 2.2 Multilayer e diffusione termica

Una interessante e promettente metodologia di ricerca volta a migliorare le prestazioni delle cavità risonanti superconduttive è rappresentata dalla sintesi di strutture multilayer nanometriche.

Un ricoprimento superficiale può essere ottenuto per interdiffusione attivata termicamente di strati di elementi puri, i quali reagendo formano la fase desiderata.

La tecnica di interdiffusione di multilayer per la sintesi di film sottili di composti, come 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 è necessario per attivare i processi di interdiffusione tra strati e fornire l'energia necessaria per far avvenire la reazione tra i due elementi al fine di formare la fase stechiometrica desiderata.

In linea di principio lo spessore degli strati, in genere dell'ordine delle decine di nm, ha una duplice importanza. In primo luogo, a meno di una costante di proporzionalità dovuta alla diversa densità degli elementi puri, i rapporti tra gli spessori rispecchiano i rapporti stechiometrici del composto desiderato. In secondo luogo l'elevata energia superficiale dei vari strati e la brevità dei percorsi diffusivi, pochi nm, abbassa l'energia di attivazione necessaria a formare la fase.

### 2.2.1 La diffusione termica di multilayer<sup>12</sup>

La tecnica di sintesi di composti A15 per interdiffusione di multilayer è stata applicata da vari gruppi, ma di questi, fu ad inizio anni 80, un gruppo di ricerca del dipartimento di Fisica dell'Università di Napoli ad applicarla con successo nella sintesi del composto superconduttore V<sub>3</sub>Si. Su tale lavoro si è ispirata la prima parte della mia ricerca sperimentale, confermando la relativa facilità ed efficacia del metodo e giungendo ad ottimi risultati.

In questo lavoro si mise a punto una tecnica di deposizione di multilayer di Vanadio e Silicio alternati su substrati di zaffiro chimicamente puliti. Le condizioni operative furono le seguenti:

- Vuoto di base  $\sim 10^{-9}$  mbar
- Evaporazione alternata di V e Si puri ad una pressione  $\sim 10^{-8}$  mbar con deposition rate di 2 nm/s per il Vanadio e 0,5 nm/s per il Silicio con uno spessore per strato di  $\sim 52$  nm per il V e  $\sim 25$  nm per il Si
- Successivo trattamento termico in vuoto da 1 a 4 ore a temperature comprese tra 600 e 900°C, a seconda dei campioni, con rampa di salita di  $\sim 30$  minuti e raffreddamento postannealing.

Per i campioni ottenuti fu misurata la temperatura critica dello stato superconduttivo con la tecnica delle quattro punte, di rapporto tra le resistività residue (Vedi 3.1) e il valore del parametro reticolare attraverso la diffrazione a raggi X, riscontrando valori molto vicini a quelli del materiale bulk. In Figura 2-6 è riportata una transizione dallo stato normalconduttivo allo stato superconduttivo,

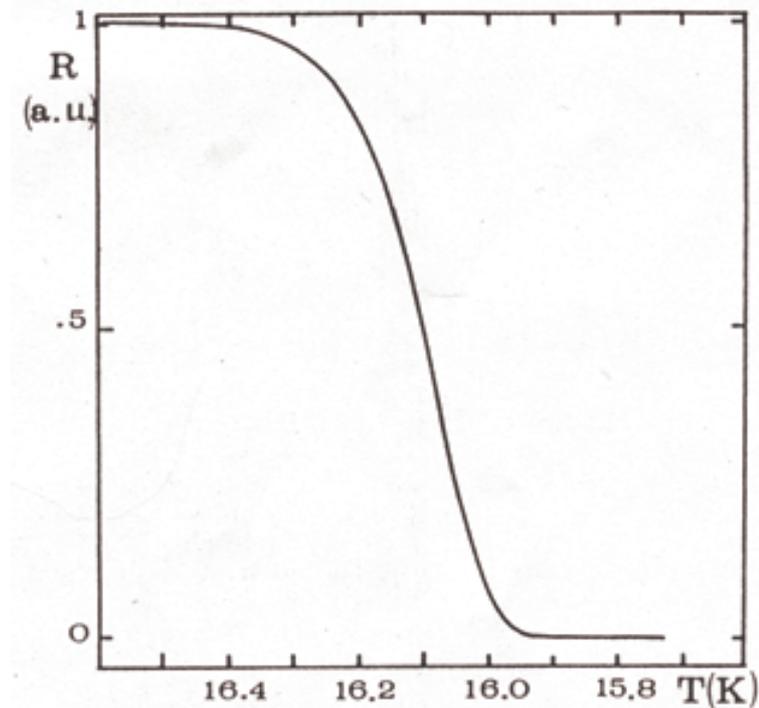


Figura 2-6 Transizione di fase superconduttiva.

si può notare come la transizione sia stretta ( $\Delta T_c \leq 0,1$  K) e con una  $T_c \sim 16,1$  K. In Figura 2-7 è riportato il grafico dell'andamento della  $T_c$  in funzione della temperatura di annealing per un set di campioni provenienti dalla stessa run.

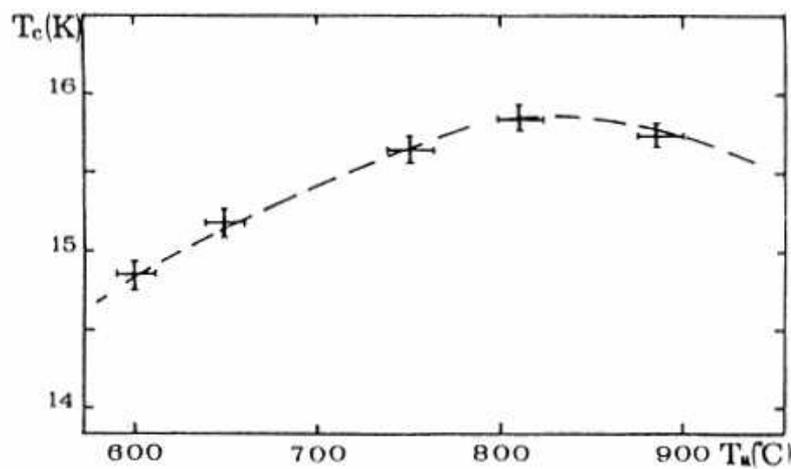


Figura 2-7  $T_c$  in funzione della temperatura di annealing.

In fine in Figura 2-8 è riportato l'andamento del il parametro reticolare in funzione della  $T_c$

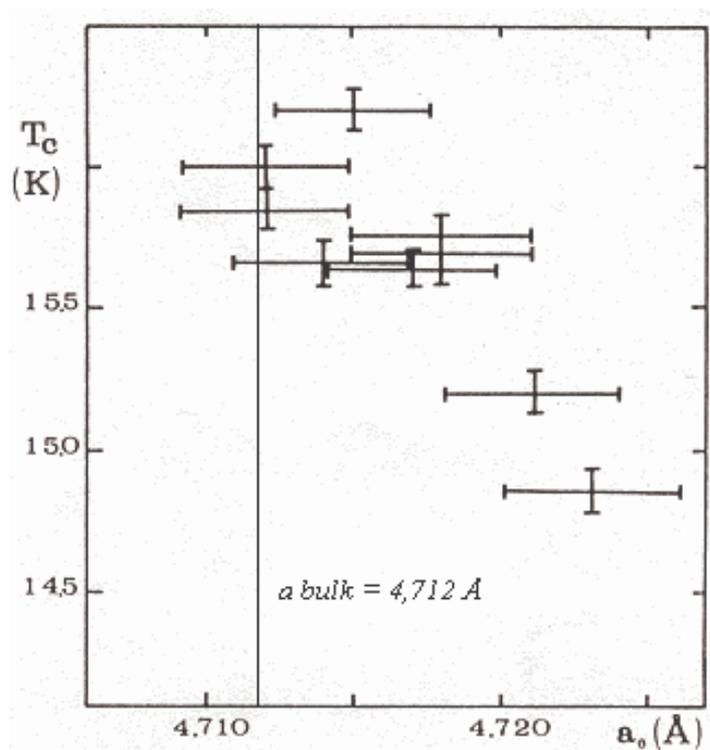


Figura 2-8  $T_c$  in funzione del parametro reticolare.

L'analisi dei dati dimostra che la tecnica di interdiffusione termica di multilayer nanometrici è molto efficace nella sintesi del  $V_3Si$ , e che esistono buoni margini di miglioramento ottimizzando i parametri di crescita, come tempo e rate di deposizione, e tempo e temperatura di trattamento termico del film.

# PARTE SPERIMENTALE



## Capitolo 3

# TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE DI FILM DI Nb<sub>3</sub>Sn

*Il seguente capitolo fornisce al lettore la descrizione degli strumenti di misura utilizzati per la determinazione delle proprietà superconduttive e della fase dei film sottili prodotti. Si parte con la descrizione degli strumenti, totalmente auto prodotti, per la misura della  $T_c$ . Quindi si descrivono le caratteristiche delle misure XRD eseguite attraverso l'utilizzo del diffrattometro e delle misure di spessore dei film eseguite con il profilometro. Infine si descrive il sistema di misura della proprietà RF delle cavità 6 GHz.*

### INTRODUZIONE

Le tecniche di caratterizzazione di film sottili di materiale superconduttore utilizzate in questo lavoro sono la misura con tecnica resistiva e induttiva della temperatura critica  $T_c$  dello stato superconduttivo; la diffrattometria a raggi X per la determinazione della fase cristallina; la profilometria per determinazione dello spessore; la misura delle proprietà RF dei film depositati all'interno di cavità di prova 6 GHz.

Dei due apparati per la determinazione delle  $T_c$  è stato progettato e costruito, con molta perizia, l'intero strumento di misura con l'obiettivo di comprendere appieno le problematiche e i punti critici della misura e di garantirne la massima affidabilità.

Si è scelto di lavorare con cavità 6 GHz piuttosto che con le cavità 1,5 GHz (più grandi) per i seguenti motivi:

- Sono più maneggevoli
- Non richiedono grandi quantità di acido per i trattamenti superficiali
- Non richiedono grandi quantità di elio per la misura RF

- Non richiedono saldature per Electron-Beam delle flangie
- Sono totalmente seamless e richiedono poco tempo per la fabbricazione
- Possono essere ottenute da sfridi provenienti dalla fabbricazione di cavità più grandi.

### 3.1 Misura resistiva della temperatura critica dello stato superconduttivo ( $T_c$ )

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.

Come descritto nel paragrafo 1.2.3, la temperatura critica è la temperatura alla quale il campione effettua la transizione superconduttiva, cioè il punto al di sotto del quale la resistenza elettrica DC scende, idealmente, ad un valore inferiore ai limiti di sensibilità strumentali e quindi può essere assunta come nulla.

Nuovamente, la resistenza elettrica in DC al di sopra della temperatura di transizione è composta dalla somma di due termini secondo la relazione di Matthiessen

$$(3-1) \quad R(T) = R_{ph}(T) + R_{res}$$

dove  $R_{ph}(T)$  è la componente della resistenza totale causata dalle collisioni elettrone – fonone e decresce con la temperatura in quanto le vibrazioni reticolari vengono progressivamente congelate, infatti lo spettro fononico eccitato alle basse temperature consiste di fononi di grande lunghezza d'onda che hanno un piccolo impulso, sufficiente soltanto a deviare di un minimo angolo gli elettroni. Una piccola deviazione angolare dà luogo ad un piccolo contributo di resistenza.

Invece  $R_{res}$  è la resistenza residua indipendente dalla temperatura e causata dallo scattering che gli elettroni subiscono da parte degli atomi di impurezze e dai difetti che disturbano la periodicità del reticolo.

Dal Rapporto di Resistività Residua,  $\beta$ , definito come

$$(3-2) \quad \beta = \frac{R(300K)}{R(20K)}$$

si ottiene una stima immediata della qualità del film SC prodotto. Infatti maggiore è l'*RRR*, minore è la resistenza del film SC a bassa temperatura prima della transizione<sup>i</sup> e quindi migliore è la qualità del cristallo il quale si comporterà come un “buon” SC nello stato superconduttivo.

La misura di resistenza viene effettuata con il metodo voltamperometrico a quattro punte. In riferimento alla Figura 3-1, sul campione sono posizionati quattro contatti metallici, i due esterni iniettano una corrente costante - *I* -, con polarità variabile, prodotta dal generatore di corrente *Keithley 220*, la caduta di tensione - *V* - viene misurata attraverso i contatti interni che sono collegati ad un nanovoltmetro *Keithley 182*. Applicando la legge di Ohm  $R = V/I$  si ottiene la resistenza del campione. Si utilizzano 4 contatti per evitare di tenere in considerazione la resistenza dei fili dato che la resistenza del film è dell'ordine dei  $\mu\Omega$ .

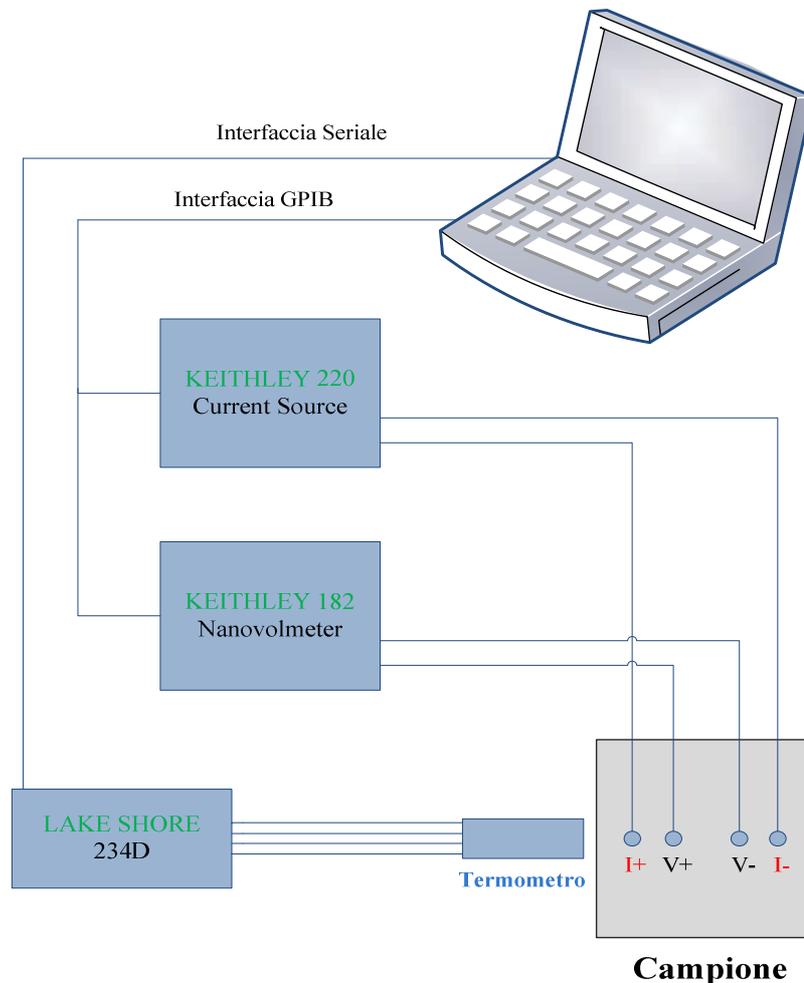


Figura 3-1 Rappresentazione schematica dell'apparato di misura resistiva della  $T_c$ .

<sup>i</sup> Da qui il valore di 20 K per il calcolo dell'*RRR* per il Nb<sub>3</sub>Sn.

La misura della temperatura è di tipo resistivo, ed è affidata allo strumento *LakeShore 234D* che eroga  $10 \mu\text{A}$  in un termometro *Carbon Class*, calibrato da 1,4 K a 325 K e fornito dalla LakeShore, e rileva la tensione corrispondente. L'errore del termometro fornito dalla casa è di 20 centesimi di grado Kelvin.

Dal momento che le quattro punte sono premute sul film sottile, e non saldate, possono verificarsi variazioni delle resistenze di contatto dovute a contrazioni termiche che causano errori sistematici lettura dei valori. Con misure comparative si è visto che l'eventuale errore è comunque minore del centesimo di grado Kelvin. Infatti per evitare tali errori sistematici il generatore *Keithley 220* inverte il segno della corrente iniettata al campione ogni secondo, in modo da ottenere la tensione come media di due valori ed eliminare l'errore sistematico.

Per raffreddare il campione fin oltre la temperatura critica si utilizza una apposita sonda di misura che si introduce in un *dewar* di elio liquido. Vedi Figura 3-2



*Figura 3-2* Dettagli della sonda di misura. A sinistra in basso la testa di rame contenente il campione, le quattro punte, il termometro e la base di l'ancoraggio termico dei cavi, in alto la flangiatura KF 50. A sinistra l'estremità della sonda esterna al dewar.

L'estremità della sonda è costituita da un testa di rame all'interno del quale viene posto il campione e le quattro punte premute su di esso grazie ad un sistema di serraggio a vite.

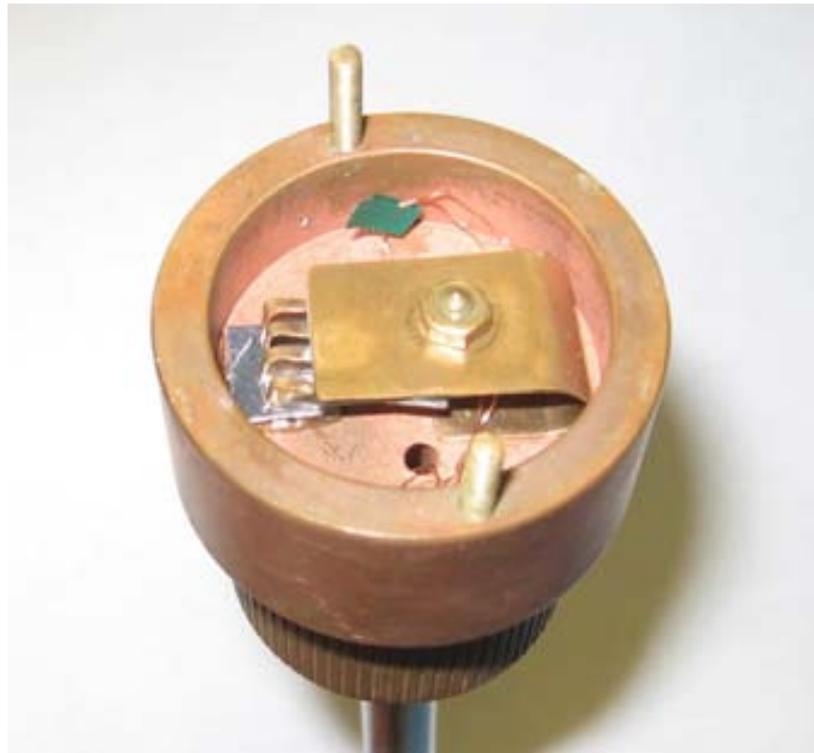


Figura 3-3 Dettaglio della testa della sonda. Si notano le quattro punte, il dado di serraggio, il campione e uno dei tre fori di accesso dei cavi e del termometro.

Il termometro è alloggiato in un foro al centro del campione e la sua estremità è a contatto con esso, tra i due è presente uno sottile strato di grasso per criogenia *Apiezon* in modo da migliorare il contatto termico.

Le connessioni elettriche di termometro e quattro punte con i rispettivi strumenti sono prive di connettori, al fine di evitare resistenze di contatto, possibili fonti di rumore e di errori sistematici. I cavi elettrici isolati di diametro 0,1 mm, quattro per il termometro e quattro per le quattro punte, sono rigorosamente intrecciati a coppie; corrente con corrente e tensione con tensione. Il motivo è di impedire che si formino spire che concatenano eventuali campi magnetici esterni, dando origine a correnti induttive parassite. Le quattro coppie sono avvolte numerose volte attorno alla base della testa di rame e fissate con resina per criogenia in modo da garantire l'ancoraggio termico, necessario per evitare la conduzione di calore attraverso i fili dall'ambiente esterno al termometro.

Il sistema è interfacciato ad un PC equipaggiato con un software realizzato ad hoc in *Visual Basic*, che genera in automatico la curva di resistenza su temperatura e da queste calcola automaticamente la  $T_c$ , la larghezza della transizione  $\Delta T_c$  e  $I'RRR$ . Vedi Figura 3-4.

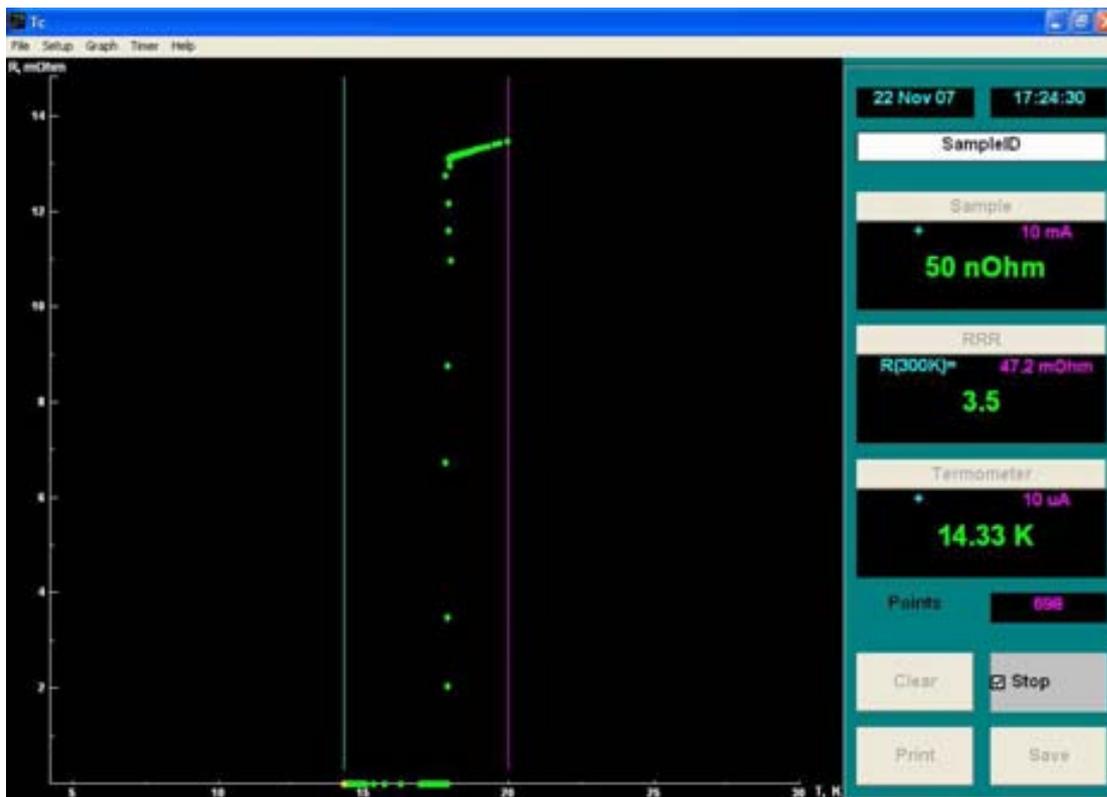


Figura 3-4 Schermata del software TcMeas durante una misura. Si nota il momento in cui il campione transisce dalla fase normalconduttiva alla fase superconduttiva.

La temperatura viene variata manualmente inserendo progressivamente, in parte della sua lunghezza, la sonda nel *dewar* in modo che la testa si trovi a contatto con vapori di elio a temperatura via via più bassa, lasciando il tempo a questa di termalizzarsi.

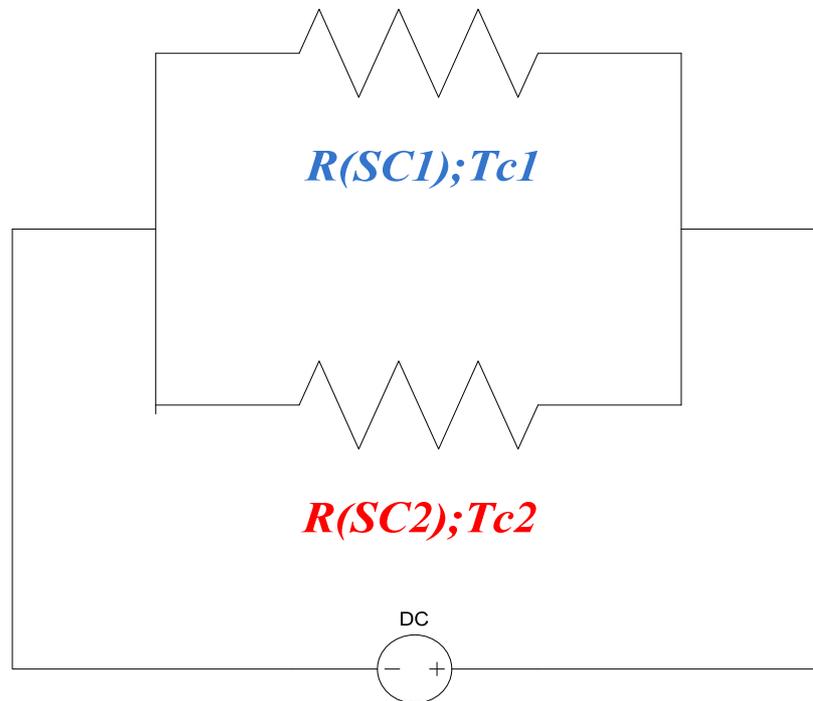
La procedura da seguire è la seguente:

- si monta il campione sulla testa della sonda come si vede in Figura 3-3, stringendo la vite finché il contatto delle punte è buono e si attende poi che la lettura di resistenza a temperatura ambiente, nell'interfaccia grafica, sia stabile. Quindi si avvia l'acquisizione dei dati premendo start nell'interfaccia grafica.
- si inserisce la sonda di misura 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 termalizzarsi lentamente la testa di misura.

Come detto in precedenza, la misura resistiva ci fornisce i valori di  $T_c$ ,  $\Delta T_c$  e  $RRR$ . Dalla forma della transizione si possono ricavare informazioni utili per comprendere la qualità delle proprietà superconduttive del materiale.

La transizione resistiva è tanto netta (a gradino) quanto più il SC è omogeneo in composizione oppure quanto più facilmente la corrente elettrica trova un cammino

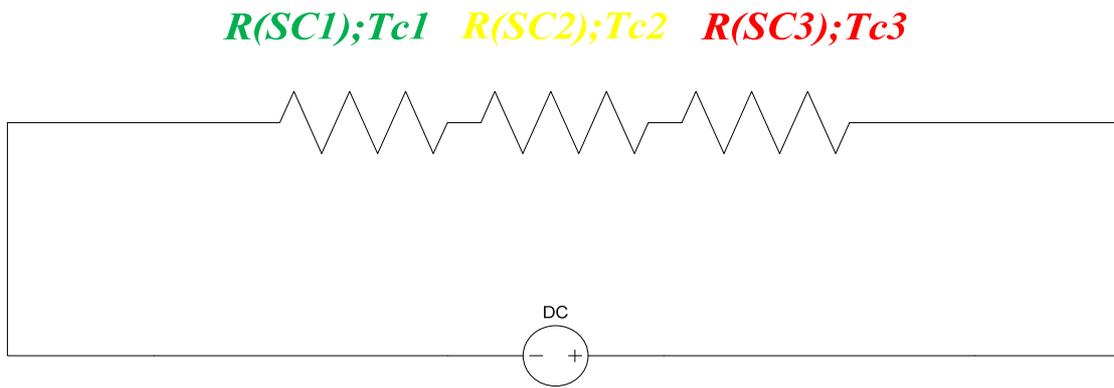
percolativo preferenziale tra aree del film a  $T_c$  minore. Questo concetto può essere schematizzato con un circuito ideale di resistenze in parallelo.



*Figura 3-5 Circuito ideale di un SC eterogeneo composto da due fasi superconduttive SC1 e SC2 aventi  $T_{c1} > T_{c2}$  nel quale la supercorrente può percorrere un cammino percolativo preferenziale. Al calare della temperatura, la prima fase a transire è la fase SC1, la resistenza  $R(SC1)$  diventa nulla, quindi la supercorrente attraversa esclusivamente la fase SC1.*

Nel caso ideale riportato in Figura 3-5 una transizione superconduttiva netta potrebbe celare la presenza di una o più fasi spurie a  $T_c$  minore, pertanto nei casi più estremi il SC potrebbe non essere puro pur presentando una transizione superconduttiva netta. Questa ipotesi può essere confermata o smentita dallo studio dell' $RRR$  ma soprattutto dalla misura induttiva. Infatti, 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 (di questo si parlerà nel prossimo paragrafo).

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.



*Figura 3-6 Circuito ideale di un SC eterogeneo composto da tre fasi superconduttive SC1, SC2 e SC3 aventi  $Tc1 > Tc2 > Tc3$  nel quale la supercorrente ha un unico percorso obbligato. Al calare della temperatura, la prima fase a transire è la fase SC1, la resistenza  $R(SC1)$  diventa nulla, la corrente incontra quindi la resistenza di SC2. Quando questa transisce la corrente incontra la resistenza di SC3. Infine anche quando SC3 transisce la resistenza totale diventa nulla. Il risultato finale è quello di osservare una transizione allargata, non netta.*

Il secondo caso ideale riportato in Figura 3-6 aiuta a capire cosa succede quando la transizione superconduttiva è allargata. Il SC non è un cristallo puro e la supercorrente incontra resistenze che si annullano con la gradualmente diminuzione della temperatura. La natura di queste resistenze può essere varia; fasi superconduttive con diversi parametri reticolari, presenza di impurezze e bordi di grano.

E' chiaro che i due casi appena presentati sono ideali e rappresentano i due estremi del ben più complesso caso reale. Infatti un SC reale, soprattutto un composto, può essere rappresentato come un circuito elettrico di resistenze in parallelo e in serie. Per questo motivo l'analisi della temperatura critica con il metodo resistivo non può bastare da sola per ricavare informazioni esaustive sulla qualità delle proprietà di un SC ma va accompagnata da altre tecniche di analisi come la misura della  $Tc$  con il metodo induttivo, analisi della fase cristallina attraverso XRD o di composizione ad elevata sensibilità come la tecnica SIMS.

## 3.2 Misura induttiva della temperatura critica dello stato superconduttivo

La misura induttiva della temperatura critica dello stato superconduttivo sfrutta l'effetto Meissner-Ochsenfeld. Il SC è posto tra una bobina primaria che genera un campo magnetico oscillante e una bobina secondaria su cui è indotta una corrente AC dal campo oscillante. Alla transizione il SC espelle le linee di campo magnetico che lo attraversano e si misura uno shift di fase nel segnale oscillante tra le due bobine.

In Figura 3-7 è riportato lo schema dell'apparato di misura

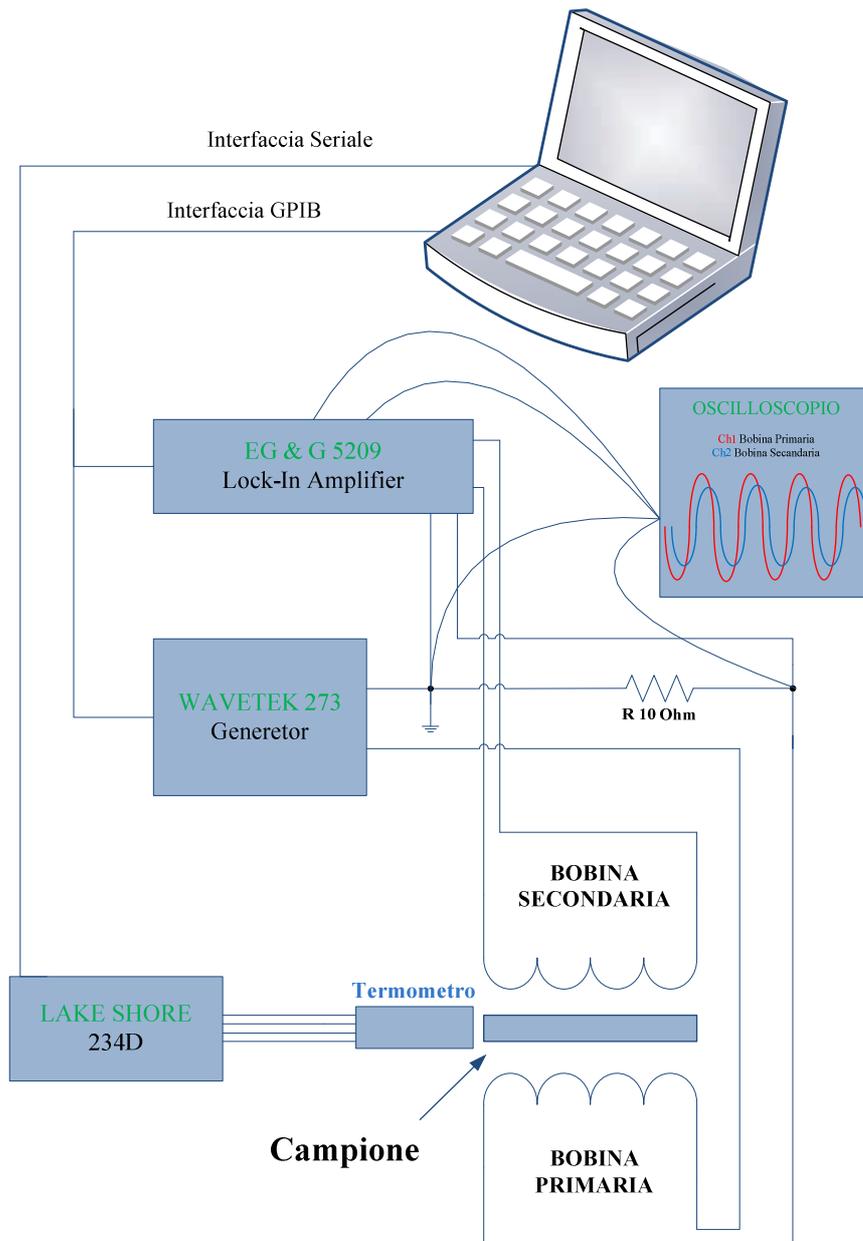


Figura 3-7 Rappresentazione schematica dell'apparato di misura induttiva della  $T_c$ .

In riferimento alla figura precedente, il campione è posizionato tra le due bobine. La bobina primaria è collegata al generatore *Wavetek 273*, che genera un segnale sinusoidale a 5 KHz, la bobina secondaria è collegata al lock-in *EG & G 273* che misura il phase shift ( $PhS$ ) tra il riferimento (bobina primaria) e il segnale della bobina secondaria.

La misura della temperatura è di tipo resistivo, ed è affidata allo strumento *LakeShore 234D* che eroga 10  $\mu$ A in un termometro *Cernox*, calibrato da 0,1 K a 325 K e fornito da LakeShore, e rileva la tensione corrispondente. L'errore del termometro fornito dalla casa è di 20 centesimi di grado Kelvin.

Come per la misura resistiva, per raffreddare il campione fin oltre la temperatura critica si utilizza una seconda sonda di misura che si introduce nel *dewar* di elio liquido. Vedi Figura 3-8.



*Figura 3-8* Dettagli della sonda di misura. A sinistra in basso la testa di rame contenente il campione, le due bobine, il termometro e l'ancoraggio termico dei cavi, in alto la flangiatura KF 50. A sinistra l'estremità della sonda esterna al dewar.

Nuovamente, all'estremità di quella per la misura induttiva si trova una testa di rame all'interno del quale sono alloggiati le due bobine, il campione, il termometro e l'ancoraggio termico dei cavi. In Figura 3-9 sono mostrati dei dettagli della testa dopo le fasi di lavorazione al tornio e all'elettroerosione.



*Figura 3-9* Dettagli della testa di misura.

In Figura 3-10 è mostrata l'intera testa assemblata nelle varie parti. I componenti di rame sono brasati assieme e prigionieri M3 fungono in un caso da guida e per il serraggio della bobina superiore e nell'altro da guida e per il serraggio del cappello.



*Figura 3-10 Testa di misura assemblata. Si notano le due bobine in posizione con il campione tra esse, l'ancoraggio termico dei cavi e la piastrine dei contatti.*

Anche in questo caso, le connessioni elettriche di termometro e bobine con i rispettivi strumenti sono prive di connettori, al fine di evitare resistenze di contatto, possibili fonti di rumore e di errori sistematici. Nuovamente per impedire che si formino spire che concatenano eventuali campi magnetici esterni che danno origine a correnti induttive parassite i cavi elettrici isolati di diametro 0,1 mm, sono intrecciati a coppie nel modo opportuno; corrente con corrente e tensione con tensione. Le quattro coppie sono avvolte numerose volte attorno alla base della testa di rame e fissate con resina per criogenia in

modo da garantire l'ancoraggio termico, necessario per evitare la conduzione di calore attraverso i fili dall'ambiente esterno alla termometro.

Il sistema di sonda e strumenti è interfacciato, attraverso un cavo seriale per il termometro e attraverso cavo GPIB per generatore e lock-in, ad un PC equipaggiato con un secondo software realizzato ad hoc in *Visual Basic*, che genera in automatico la curva di PhS su temperatura e da queste calcola la  $T_c$  e la larghezza della transizione  $\Delta T_c$ . Vedi Figura 3-11.

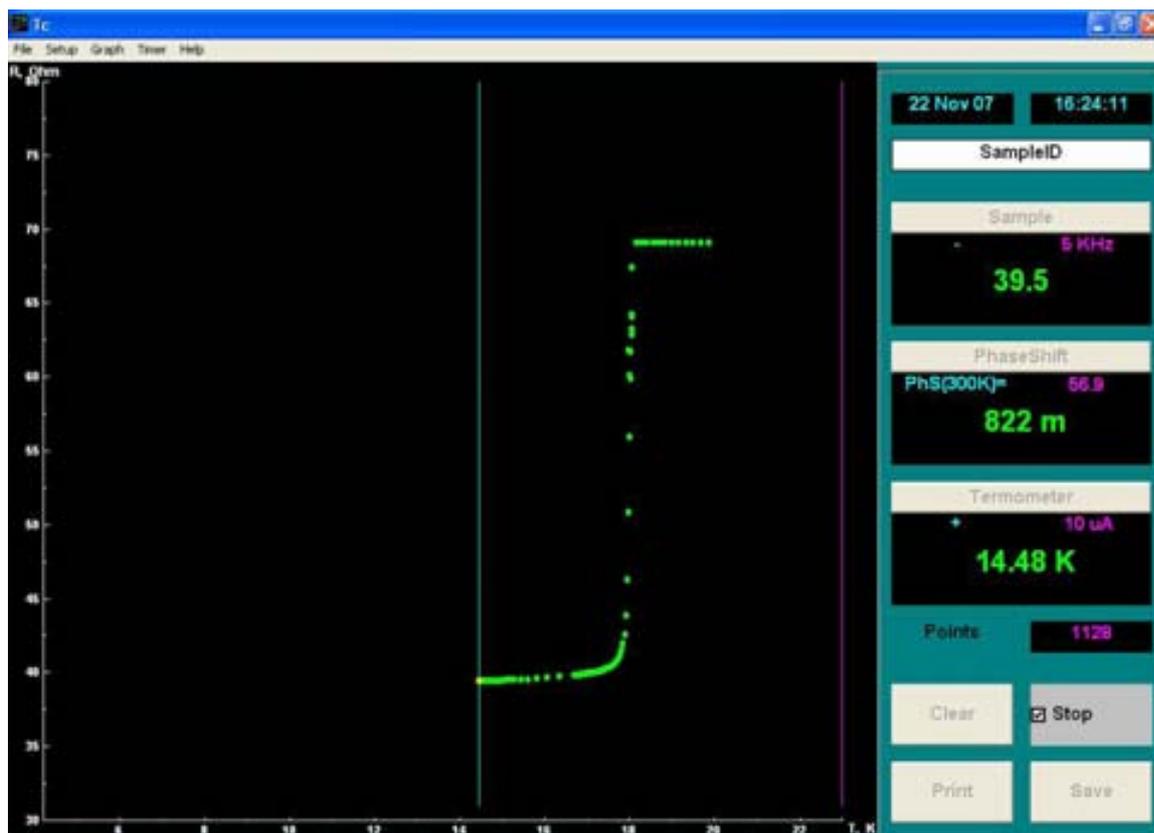


Figura 3-11 Schermata del software TcMeas.

### 3.3 Diffrazione a raggi X

Sfruttando la tecnica di analisi della diffrazione dei raggi X per indagare la struttura e la composizione chimica dei materiali ci si è proposti di determinare e studiare le fasi cristalline presenti nei film sottili prodotti durante le deposizioni PVD.

L'analisi diffrattometrica è una tecnica di grande importanza per ottenere informazioni sul tipo di struttura cristallina che il film possiede. E' infatti possibile avere informazioni riguardo la presenza di fasi cristalline, della dimensione dei grani cristallini, della loro orientazione planare preferenziale e i parametri reticolari delle fasi osservate. In particolare per lo studio dei materiali A15, una delle informazioni più importanti è quella relativa al

grado di disordine a lungo raggio nel film, che influisce direttamente sulle proprietà superconduttive.

Lo strumento impiegato per identificare e caratterizzare i film è stato il diffrattometro di Bragg “X’Pert-Pro” della Philips in configurazione  $\theta$ - $\theta$ : Vedi Figura 3-12.



Figura 3-12 Il diffrattometro di Bragg “Philips X’Pert-Pro” utilizzato per l’analisi dei film sottili.

La teoria della diffrazione dice che, una radiazione di lunghezza d’onda  $\lambda$  incidente con un angolo  $\theta$  su di un piano reticolare, separato da una distanza  $d$  dal piano sottostante, può venire riflessa ad un angolo  $\theta' = \theta$ , rispetto al piano, solamente se sono soddisfatte le condizioni di diffrazione di Bragg (3-3)

$$(3-3) \quad 2d_{(hkl)} \sin \theta = n\lambda$$

dove  $n$  è un numero intero che definisce l’ordine di diffrazione per una data distanza interplanare  $d_{(hkl)}$ . Ad ogni valore di  $d$  sono direttamente associati, in modo univoco, gli indici di Miller ( $h k l$ ), per una cella cubica vale (3-4)

$$(3-4) \quad a = \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \cdot d_{hkl}$$

Uno spettro di diffrazione viene acquisito, nel caso dello studio di film sottili, inviando la radiazione in modo radente sulla superficie, e studiando la riflessione in funzione dell’angolo di campionamento del segnale diffratto. Con questa configurazione, è possibile

approssimare  $\sin\theta \approx \theta$ , per cui, lavorando con  $\lambda$  costante, si ha una immediata proporzionalità fra  $2\theta$  ed il rapporto  $n/d$ .

La misura porta ad ottenere uno spettro di diffrazione, che rappresenta l'intensità rilevata in funzione dell'angolo  $2\theta$ , ed i picchi di diffrazione vengono successivamente interpretati ed attribuiti.

La sorgente di raggi X è un tubo catodico che sfrutta la radiazione  $K\alpha$  del Cu, che ha una lunghezza d'onda di 1,5418 Å (media, pesata sulle intensità tra le lunghezze d'onda delle righe  $K\alpha_1$  e  $K\alpha_2$ ). Questa è montata sul braccio sinistro dello strumento. Il rivelatore è un contatore proporzionale, che misura la corrente generata dalla ionizzazione della miscela di argon e metano presenti al suo interno (Ar e CH<sub>4</sub>) per interazione coi raggi X che lo attraversano, ed è montato sul braccio destro. Nel nostro caso, per la caratterizzazione di film sottili viene montato un collimatore da 0,18° prima del detector. Esso è costituito da un insieme di lamine parallele, atte a limitare la dispersione angolare del fascio in entrata. Durante la scansione, il fascio incidente è fisso e ad angolo radente rispetto alla superficie del campione, mentre il rivelatore ruota secondo i parametri impostati dal software.

### 3.4 Misure RF

Le cavità risonanti vengono caratterizzate misurando il fattore di merito al variare del campo accelerante applicato, cioè al variare dell'energia immagazzinata nel risonatore. Si ottengono così informazioni sia riguardo al rendimento energetico del dispositivo che riguardo al massimo potere accelerante nei confronti di una particella carica.

La cavità eccitata in condizioni di risonanza contiene dell'energia immagazzinata sotto forma di onde elettromagnetiche stazionarie. Queste onde sono la conseguenza di correnti che circolano sulla superficie del materiale, all'interno di uno spessore che dipende dalla penetrazione dei campi.

Attraverso una misura del fattore di merito della cavità è possibile determinare sperimentalmente il valore della resistenza superficiale del materiale. La dipendenza è data dalla relazione (I-5)

$$Q = \frac{G}{R_s}$$

dove  $G$  è il fattore di geometrico della cavità, che dipende esclusivamente dalla geometria e dalla configurazione dei campi.

Per le cavità 6 GHz di Nb, con  $G \approx 270 \text{ Ohm}$ , il  $Q$  teorico è di circa  $6,7 \cdot 10^7$ .

Dopo il raffreddamento della cavità sotto la sua temperatura critica, è possibile procedere alla misura in radiofrequenza. Il primo passo da effettuare è la determinazione della frequenza di risonanza  $\omega_0$ , per mezzo di una scansione in frequenza. La cavità viene alimentata con uno stimolo RF tramite un'antenna (coupler) posta all'interno del risonatore. Una minima parte (trascurabile) di questa energia viene raccolta da una seconda antenna (pickup).

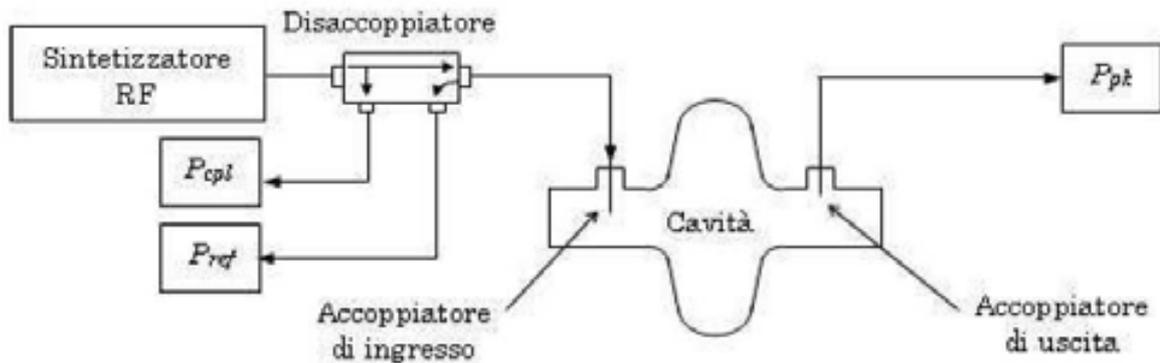


Figura 3-13 Schema del sistema di accoppiamento del segnale RF con la cavità.

Al variare della frequenza di lavoro, l'energia immagazzinata è massima in condizioni di risonanza, e pertanto sul segnale in uscita è possibile ricavare il picco di risonanza e determinarne sperimentalmente la frequenza. Interrompendo l'alimentazione RF in ingresso alla cavità, il segnale in uscita decade in modo esponenziale secondo una costante di tempo  $\tau$ . Da questo valore è possibile ricavare il fattore di merito del risonatore, secondo

$$(3-5) \quad Q_{loaded} = \omega_0 \tau$$

Questo appena ricavato è definito  $Q_{loaded}$  anziché  $Q$  in quanto, al tempo di decadimento così misurato, contribuiscono anche le resistenze di carico del generatore spento, connesso alla cavità attraverso l'antenna del coupler, e le attenuazioni dei cavi. E' quindi necessario tenere conto di queste correzioni misurando il coefficiente di accoppiamento delle antenne verso la cavità ed eseguendo la calibrazione dei cavi.

Il coefficiente di accoppiamento esterno  $\beta$ , per ciascuna delle antenne, vale

$$(3-6) \quad \beta_i = \frac{Q_0}{Q_i} = \frac{P_i}{P}$$

dove  $Q_i$  è il fattore di merito dell'antenna  $i$  in esame, ed è definito dal rapporto tra la potenza uscente dalla cavità  $P_i$  attraverso l'antenna  $i$ -esima e la potenza totale dissipata  $P$  dalla cavità.

Quello che si cerca di ottenere nelle misure è  $\beta_{pickup} \ll 1$ , in modo da non perturbare il funzionamento del risonatore, e  $\beta_{coupler} \approx 1$  (accoppiamento critico), in modo da fornire alla cavità un'energia appena sufficiente per mantenerla completamente carica. In altre parole, in queste condizioni il segnale immesso serve solo a compensare le perdite che avvengono alla superficie.

Il sistema di misura delle cavità è pertanto dotato di un micromanipolatore, con cui è possibile regolare la posizione del coupler, in modo da migliorare l'accoppiamento ed abbassare la potenza riflessa derivante da un eccesso (o difetto) di potenza in ingresso al risonatore.

Sperimentalmente si determina  $P_{coupler}$ ,  $P_{pickup}$  e  $\tau$ . Queste misure vanno eseguite a valori di campo molto bassi, in modo da ricavare  $Q_{loaded}$  da (3-5) e  $\beta_{coupler}$  da (3-6).

Aumentando l'intensità del segnale RF in ingresso, nota  $P_{pickup}$  e calcolata  $P$ , secondo

$$(3-7) \quad P = P_{input} - P_{reflected}$$

si calcola  $Q_0$  dalla

$$(3-8) \quad Q_0 = (1 - \beta)Q_{loaded}$$

e quindi anche  $E_{acc}$  dalla

$$(3-9) \quad E_{acc} = \frac{1}{L} \sqrt{\frac{r}{Q} P_{pickup} Q_{pickup}}$$

dove

$$(3-10) \quad Q_{pickup} = \frac{Q_0}{\beta_{pickup}}$$

La potenza immessa viene aumentata progressivamente. In questa fase il valore di  $Q_0$  viene ricavato senza eseguire una misura di decadimento del segnale, ossia direttamente da

$$(3-11) \quad Q_0 = \frac{Q_{pickup} P_{pickup}}{P}$$

Il massimo valore raggiungibile è determinato dalla potenza generata dall'amplificatore, dal  $Q$  della cavità (cioè dal calore generato per fenomeni resistivi), dalla conducibilità termica del materiale e dalla capacità di smaltimento del calore da parte del bagno di elio.

La cavità che deve essere misurata proviene da una serie di lavaggi necessari per avere una superficie interna il più pulita possibile dai residui dei trattamenti di deposizione ed annealing.

La procedura per l'assemblaggio sul sistema di misura è estremamente delicata, in quanto è ad elevato rischio di contaminazione. Per questa ragione, la cavità viene trasferita nella camera bianca di classe 1000 ancora all'interno del recipiente di lavaggio. L'accesso alla camera avviene previa vestizione con una apposita tuta integrale, con dei copri-scarpe, con una mascherina e con due paia di guanti, il primo in acrilio-nitrile e il secondo in polietilene.

Durante l'assemblaggio, la cavità viene estratta dal bagno di etanolo, risciacquata ancora internamente con alcool e assemblata al sistema di misura. Questo è costituito da due parti distinte, ognuna delle quali è provvista di condotto di pompaggio e monta un'antenna in rame OFHC collegata a dei passanti RF da vuoto.

La parte principale monta l'antenna coupler, su di un soffiutto che ne permette un'escursione di circa 50 mm all'interno della cavità; la parte più piccola monta il pickup, e contiene il condotto di pompaggio per evacuare il sistema; quest'ultimo viene collegato alla parte principale mediante una connessione VCR. La cavità viene introdotta tra le due parti, chiudendo così il circuito da vuoto. La tenuta alle estremità avviene per mezzo di un filo di Indio, che viene posto alle flangie e che va in battuta sui due elementi del sistema di misura. Quindi l'applicazione ad ogni flangia di quattro mezze lune forate permette di fissare completamente la cavità, mentre la tenuta da vuoto è assicurata dall'In deformato tra le flangie ed il sistema di misura.

A questo punto il sistema viene evacuato, in modo da limitare la formazione di ossido sul Nb, collegandolo alle pompe (turbomolecolare Varian V70 e Varian TriScroll) mediante un soffiutto, quindi vengono ripristinate tutte le connessioni RF, e viene installato uno schermo metallico attorno alla cavità, in modo da evitare l'intrappolamento delle linee di flusso del campo magnetico terrestre, che porterebbero alla generazione di aree normalconduttive.



Figura 3-14 Il sistema di pompaggio per le misure in radiofrequenza, con lo schermo magnetico. A destra, particolare dell'assemblaggio della cavità.

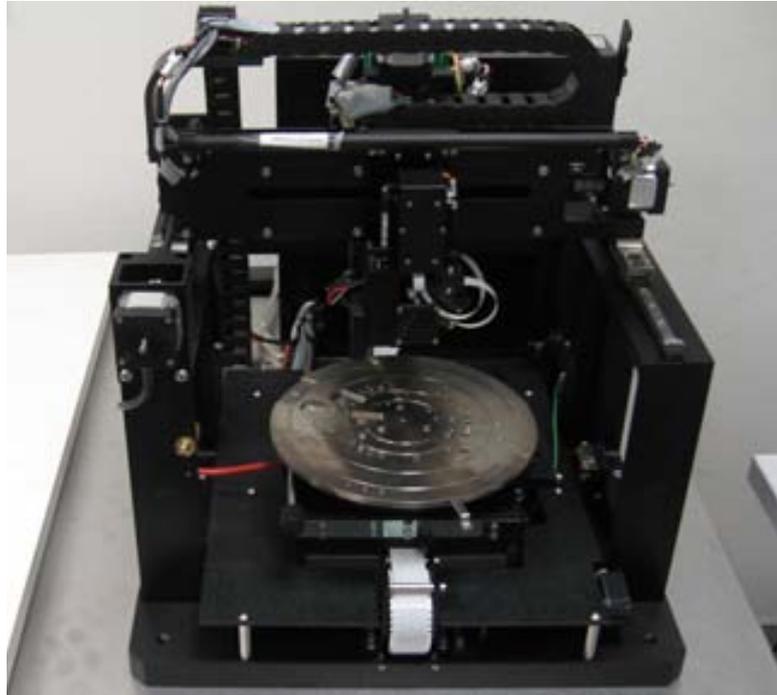
Raggiunto un vuoto stabile, che per questo sistema -considerandone la complessità e la bassa conduttanza- è tipicamente di  $7-9 \cdot 10^{-7}$  mbar, se le operazioni di taratura e di misura a caldo sono state effettuate è possibile raffreddare la cavità. Questa operazione viene effettuata immergendo completamente il sistema di misura all'interno del dewar di He liquido, per cui le misure di  $Q$  ( $E_{acc}$ ) saranno tutte relative a 4,2 K. Una volta raffreddata la cavità si effettua la misura in RF.

### 3.5 Profilometria

Per verificare lo spessore dei film depositati è stato utilizzato un profilometro Veeco modello Dektat 8. Lo strumento è costituito da una punta di diamante che scorre sul campione da misurare premendo su di esso con una forza costante (fissata a 10 mg nelle nostre analisi). Le asperità della superficie si riflettono in un movimento verticale della punta e del cantilever in cui è fissata. Il cantilever è collegato ad un condensatore, e il movimento verticale della punta si traduce in una variazione della capacità di questo condensatore, che il sistema converte in un profilo visualizzato sullo schermo del pc (al quale il profilometro è collegato).

Il campione da misurare deve essere piano e sufficientemente duro da non venire scalfito dalla punta, inoltre deve avere una zona non depositata in modo tale da poter misurare la differenza di altezza tra questa e la zona rivestita dal film. La zona non depositata è ottenuta mascherando parte del substrato di zaffiro con un secondo zaffiro che

genera un'ombra con un profilo netto permettendo l'analisi al profilometro. La scansione viene effettuata dalla zona non depositata a quella con il film, per impedire che un errore nella selezione della lunghezza di scansione, faccia uscire la punta dal campione, danneggiandola seriamente.



*Figura 3-15 Foto del profilometro Veeco modello Dektak 8*

La misura sui campioni viene effettuata eseguendo 6 diverse scansioni di 3 mm, su 3 punti diversi dello scalino; 2 per ogni deposizione.



## Capitolo 4

# TECNICHE DI DEPOSIZIONE DI FILM DI Nb<sub>3</sub>Sn

*Questo capitolo fornisce al lettore una descrizione quanto più possibile completa del lavoro di ricerca svolto durante la tesi finalizzato alla sintesi del composto A15. Si inizia con la descrizione dell'esperimento che, attraverso l'utilizzo di un sistema di deposizione planare e annealing dei multilayer, ha portato alla realizzazione di film di Nb<sub>3</sub>Sn di ottima qualità con T<sub>c</sub> prossime ai 18K. Quindi si descrive il lungo e complesso lavoro di concezione, di progettazione e realizzazione di una sistema da sputtering in cavità 6GHz. E infine si descrivono, l'esperimento che ha portato alla deposizione in cavità e i risultati ottenuti dalle misure rf delle cavità prodotte.*

### **Cenni sulla tecnica dello sputtering**

Lo *sputtering* è un processo in cui atomi di un materiale sono emessi dalla superficie di un solido (o di un liquido) attraverso il trasferimento di momento causato dal bombardamento di particelle energetiche, solitamente ioni positivi di un gas inerte.

I fenomeni che avvengono sulla superficie di un materiale soggetto a bombardamento dipendono largamente dall'energia cinetica delle particelle incidenti e quando questa supera l'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  $4H_{Sub}$ , dove  $H_{Sub}$  è il calore di sublimazione del materiale bersaglio, si assiste

ad un forte aumento del numero degli atomi espulsi dalla superficie del solido, cioè ad un processo di *sputtering*.

L'emissione di un atomo per *sputtering* è il risultato di una catena di urti binari che trasferiscono momento dalla particella incidente all'atomo emesso. Il materiale passa in fase gassosa attraverso un processo meccanico invece che termico o chimico come in altre tecniche di deposizione di film sottili. Ciò rende possibile depositare per *sputtering* virtualmente qualsiasi tipo di materiale con rese molto simili fra loro.

Come si può vedere dalla Tabella 4-1, lo *sputtering* è un processo che coinvolge energie relativamente alte rispetto ad altri fenomeni superficiali.

PROCESSO FISICO	ENERGIE COINVOLTE
Bombardamento ionico	100 – 1000 eV
Energia di sublimazione degli atomi del target	2 – 10 eV
Energia cinetica degli atomi emessi per <i>sputtering</i>	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

Tabella 4-1 Energie in gioco in diversi processi superficiali.

Il bombardamento di ioni, quali l' $\text{Ar}^+$  sulla superficie causa anche emissione di elettroni secondari, attraverso due meccanismi:

- Gli ioni una volta giunti in prossimità della superficie vengono neutralizzati da elettroni emessi per effetto di campo; l'energia rilasciata può essere trasferita agli elettroni reticolari attraverso processi non radiativi di tipo Auger e causare l'emissione di elettroni secondari.
- Quando gli ioni incidenti raggiungono una certa velocità possono causare emissione cinetica di elettroni secondari che si sovrappone a quella di tipo Auger.

L'emissione di elettroni secondari è fondamentale per il sostentamento della scarica nel caso gli ioni energetici per lo *sputtering* siano generati attraverso un plasma.

## Magnetron Sputtering

Una sorgente magnetron sputtering è un dispositivo in grado di produrre un grande *sputtering yield*, cioè un gran numero di atomi dal target emessi per ione incidente, a parità di condizioni rispetto ad un dispositivo a diodo, utilizzando il confinamento magnetico degli elettroni.

E' possibile ottenere una resa di sputtering migliore aumentando il numero di ioni prodotti da un singolo elettrone. Questo può essere reso possibile aumentando la lunghezza del percorso che l'elettrone compie prima di collidere con l'elettrodo positivo del sistema. Un metodo per realizzare ciò è applicare un campo magnetico di confinamento parallelo alla superficie del catodo, affinché solo le linee di campo nascano sul target e muoiano sul target.

Un sistema *magnetron sputtering* consiste essenzialmente in un sistema a diodo in cui un campo magnetico esterno agisce in modo da aumentare l'efficienza di ionizzazione degli elettroni. Il campo applicato causa due effetti:

- aumenta drasticamente la lunghezza del percorso degli ioni e quindi il numero di collisioni ionizzanti
- impedisce la diffusione degli elettroni al di fuori del plasma riducendo fortemente le perdite.

L'effetto netto dell'applicazione di un campo magnetico è quello di effettuare lo *sputtering* a pressioni più basse o, analogamente, di ottenere correnti più elevate (e quindi *deposition rate* maggiori) a parità di pressione rispetto ad un sistema a diodo ed evita il bombardamento elettronico dell'anodo/substrato. Per contro questo causa un forte riscaldamento del target che deve essere scrupolosamente raffreddato, anche nell'ottica di un possibile superamento della temperatura di Curie che renderebbe inefficaci i magneti. È possibile disegnare sistemi di *magnetron sputtering* virtualmente di qualsiasi geometria, ma i più utilizzati sono *magnetron* planari di forma circolare oppure *magnetron* cilindrici.

Nella parte iniziale di questo lavoro di tesi sono stati utilizzati due magnetron planari, equipaggiati con target circolari, di diametro 2 pollici, rispettivamente di Nb e di Sn. In Figura 4-1 sono fotografati i due magnetron 2 pollici utilizzati in questa prima parte di lavoro di tesi.

I magnetron vengono prodotti in serie presso il laboratorio di superconduttività. Si parte dalla progettazione tramite software 3D e si simula la distribuzione del campo magnetico in modo da cercare di ottenere un profilo di erosione del target il più uniforme possibile al fine di ottenere una deposizione omogenea.



*Figura 4-1 Dettaglio dei due magnetron. Quello di sinistra monta un target di Nb, quello di destra monta un target di Sn.*

Poiché queste sorgenti sono progettate, costruite e assemblate direttamente presso il laboratorio garantisco delle performance elevate e riproducibili nel tempo da deposizione a deposizione.

## 4.1 Deposizione da magnetron planare

### 4.1.1 Configurazione di deposizione planare

La tecnica di deposizione di multilayer di Nb e Sn scelta è basata sull'utilizzo di sorgenti magnetron sputtering planari due pollici montate su un sistema da UHV.

La deposizione di multilayer di Nb e Sn è stata effettuata su substrati di zaffiro 10x10 mm planari fissanti ad un porta campioni rotante equidistante dalle due sorgenti affacciate, rispettivamente equipaggiate con target di Sn e Nb. In Figura 4-2 si mostra una rappresentazione schematica dell'intero sistema.

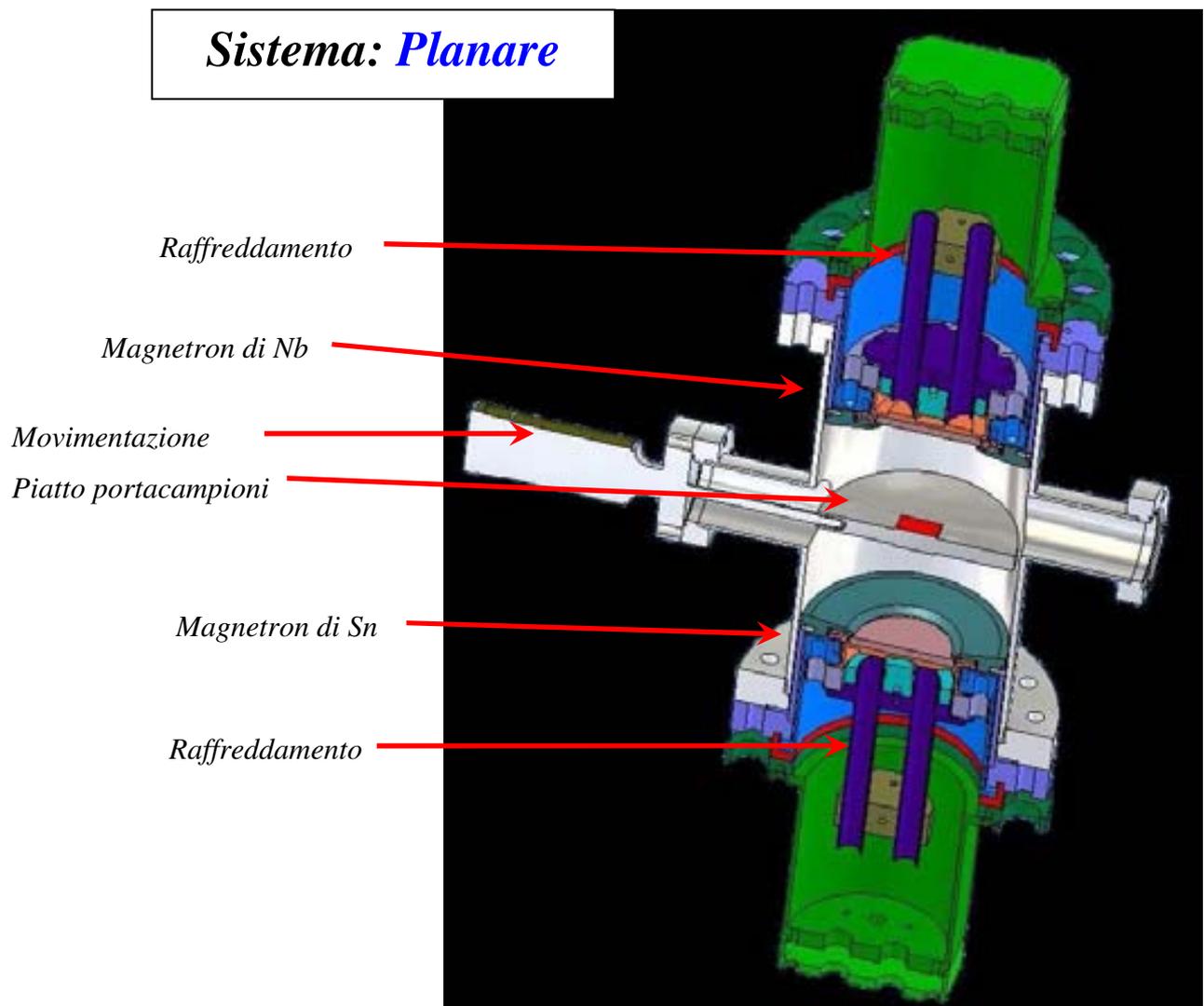


Figura 4-2 Rappresentazione schematica del sistema Planare per depositare multilayer di Nb e Sn su campioni.

Il sistema *Planare*, costituito dai due magnetron planari di Nb e Sn e il passante rotante motorizzato, è stato assemblato sul sistema da UHV denominato *sistema quattro camere*, in quanto costituito da 4 diversi sistemi da vuoto pompati centralmente da una unica pompa turbomolecolare descritto da un precedente lavoro di tesi<sup>13</sup> ed ampliato e modificato dal sottoscritto. Il *sistema quattro camere* consiste in una croce centrale di distribuzione alla quale sono collegate, attraverso valvole all-metal, quattro diverse camere da sputtering. Il gruppo di pompaggio consiste in una pompa da UHV turbomolecolare da 60 litri al secondo e una pompa da rotativa da 20 metricubi / ora. Tutte le flangie e le connessioni del sistema sono da UHV di tipo Conflat o Cajon con guarnizione in rame. Il sensore da vuoto è un doppio sensore, un sensore a ionizzazione e un Bayerd-Alpert.

Dopo le fase di allestimento e test dei componenti installati nel sistema quattro camere, si è decisa una *linea guida* ed applicata una *linea di azione*, per la sintesi del composto  $Nb_3Sn$ .

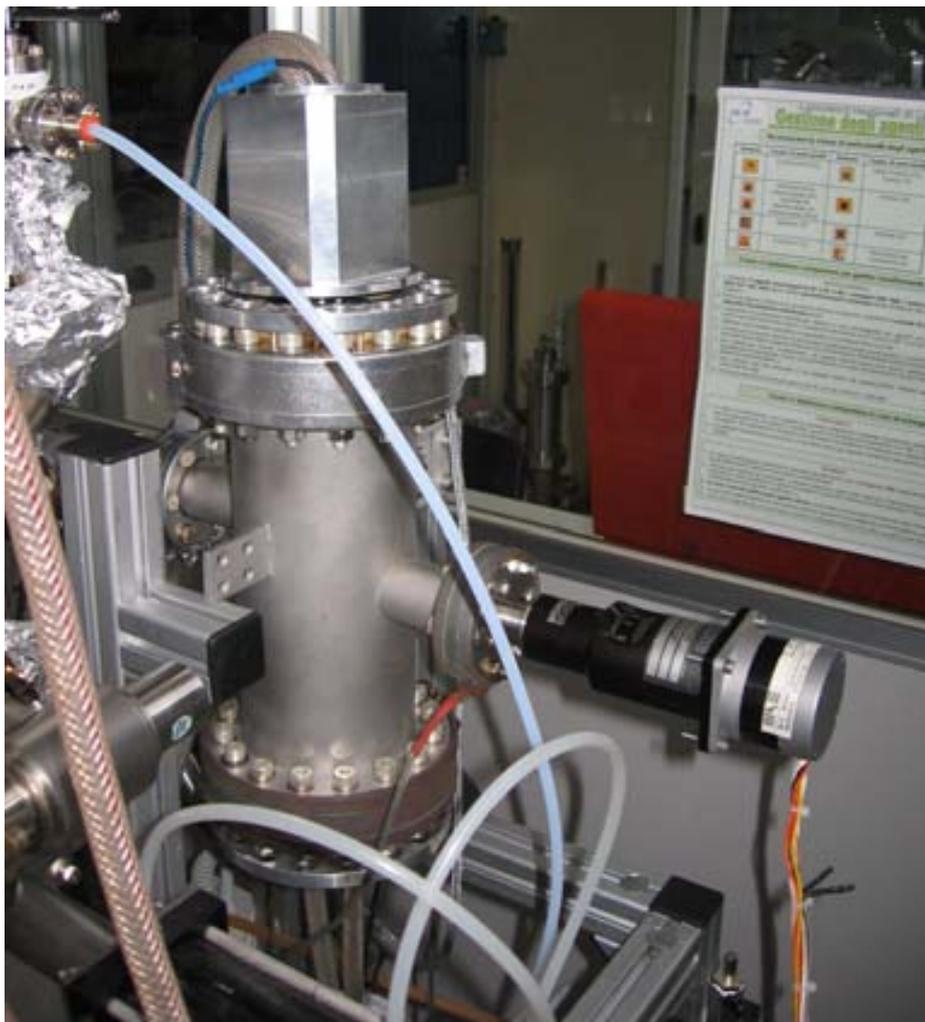


Figura 4-3 Il sistema di deposizione planare.

## L'esperimento

La linea guida scelta è stata quella di creare campioni multilayer di Nb e Sn contenenti concentrazioni di Nb variabili da campione a campione cambiando il passo del superreticolo attraverso la variazione di spessore degli strati di Nb al fine di ottenere la giusta stechiometria del composto. Quindi i campioni di diverse sessioni di sputtering, aventi passo variabile, sono stati trattati termicamente (annealing) a diverse temperature. Infine si è effettuata la caratterizzazione sul prodotto.

La linea di azione scelta è stata la seguente:

### ➤ Pulizia dei substrati

Tutti i film sono stati depositati su substrati di zaffiro (10x10x0,8 mm) puliti con la medesima procedura; sgrassatura e lavaggio con acqua deionizzata e sapone Rodaclean della NGL in ultrasuoni a 45°C per un'ora, risciacquo in acqua deionizzata per qualche minuto e infine secondo risciacquo con etanolo. (tempo di esecuzione 1h30')

### ➤ Montaggio dei campioni e del portacampioni

Il portacampioni consiste in un disco di alluminio, di 8 cm di diametro e 8 mm di spessore, con un foro filettato M5 sul bordo circolare lungo l'asse longitudinale, necessario per il fissaggio al passante rotante da vuoto. Per ogni sessione di sputtering, indipendente dalle altre sessioni, sono stati fissati 4 zaffiri puliti sulla stessa faccia del disco nella parte centrale utilizzando una piccola goccia di pasta d'argento. Passato il tempo di asciugatura del solvente presente nella pasta d'argento, il portacampioni è stato montato al passante rotante nella camera da vuoto. Quindi la camera è stata chiusa e pompata ad un vuoto di  $\sim 10^{-9}$  mbar. (tempo di esecuzione del montaggio dei campioni 1h30', tempo di raggiungimento attraverso 50 h di baking, nei migliori casi, di un vuoto dell'ordine di  $10^{-10}$  mbar)

### ➤ Sessione di sputtering

Raggiunto un vuoto base di  $\sim 10^{-9}$  mbar si procede alla deposizione del film.

Una volta collegati ai due magnetron a due alimentatori MDX 1,5 e lo *step-motor*, che equipaggia il passante rotante, con il controller interfacciato al pc portatile, e raggiunta in camera la pressione di gas di processo (Argon) desiderata, si è pronti per la fase di sputtering.

L'unico parametro di deposizione che si è scelto di modificare da sessione a sessione è la corrente di alimentazione del magnetron di Nb *-I(Nb)-* variandola da 0,8 A a 2 A con un intervallo di 0,2 A da sessione a sessione. Gli altri parametri in gioco sono stati mantenuti

costanti: corrente magnetron di Sn 0,22 A, pressione di Argon di  $5 \cdot 10^{-3}$  mbar, tempo di rotazione del portacampioni ~13 sec e vuoto di base sempre  $<3 \cdot 10^{-9}$  mbar.

Di seguito è riportata la scaletta in ordine temporale delle azioni eseguite per ogni sessione di sputtering. E' importante sottolineare che ogni sessione di deposizione, è indipendente dalle altre, e produce 4 campioni identici.

**STEP 1** Deposizione di uno strato cuscinetto di Nb dello spessore inferiore a 100 nm ( per 4' di tempo di deposizione)

$$I(Nb) = 1,24 \text{ A}$$

**STEP 2** Deposizione di multilayer di Sn e Nb con spessori di strato dell'ordine dei nm ( per 30' minuti di tempo di deposizione)

$$I(Sn) = 0,22 \text{ A}$$

$$I(Nb) = \text{variabile}^*$$

**STEP 3** Deposizione di overlayer di Nb dello spessore inferiore a 100 nm (per 4' di tempo di deposizione)

$$I(Nb) = 1,24 \text{ A}$$

Portacampioni  
sempre in rotazione  
con  $T = 13$  secondi

\*Variabile da sessione a sessione:

Di seguito è riportato il dettaglio delle sessioni di sputtering eseguite:

Sessione	1 <sup>A</sup>	2 <sup>A</sup>	3 <sup>A</sup>	4 <sup>A</sup>	5 <sup>A</sup>	6 <sup>A</sup>	7 <sup>A</sup>
$I(Nb)$ [A]	0,8	1	1,2	1,4	1,6	1,8	2
$I(Sn)$ [A]	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22

Tabella 4-2 Dettaglio delle sessioni di sputtering eseguite. Per ogni sessione si mantiene costante lo spessore degli strati di Sn, mantenendo costante la corrente del magnetron di Sn, viceversa si aumenta lo spessore degli strati di Nb aumentando ad ogni sessione la corrente del magnetron di Nb.

La predeposizione di uno strato cuscinetto prima di realizzare il super-reticolo si è rivelata utile per prevenire la delaminazione del film durante il trattamento termico, fenomeno che comunque si è verificato in alcuni casi.

La deposizione di un overlayer di Nb è stata eseguita per prevenire il probabile depauperamento in Sn, del film, durante il trattamento termico di annealing.

(tempo totale di deposizione 38', tempo totale di esecuzione della sessione 2h)

➤ Annealing dei campioni

Una volta effettuate con successo tutte e sette le sessioni di sputtering si sono ottenuti 7 gruppi di campioni (tra loro cambia il passo del super-reticolo) ognuno dei quali formato da 4 campioni identici. Quindi i 7 gruppi sono stati divisi e raggruppati trasversalmente in quattro set identici, cioè ogni set è composto dai sette campioni aventi passo del super-reticolo variabile, quindi stechiometria variabile. Questi quattro set sono stati trattati termicamente a quattro temperature diverse per lo stesso tempo.

L'annealing è stato effettuato in una seconda camera da vuoto, del sistema quattro camere, sfruttando un fornello da UHV riscaldato da una lampada IR. Il fornello consiste in una piastra riscaldante di 5 cm di diametro capace di raggiungere i 1000°C, con una rampa temporale minore di 2h. Variando l'intensità di corrente erogata alla lampada, con un variatore collegato attraverso due passanti elettrici da vuoto, si può impostare la temperatura desiderata rilevata da una termocoppia interna al piatto.

Di seguito è riportata la scaletta degli annealing dei quattro set, composti da sette campioni:

<i>Set</i>	<i>1°</i>	<i>2°</i>	<i>3°</i>	<i>4°</i>
<i>T [°C] Annealing</i>	<i>600</i>	<i>700</i>	<i>800</i>	<i>930</i>
<i>t [h] Annealing</i>	<i>3</i>	<i>3</i>	<i>3</i>	<i>3</i>
<i>Rampa di salita* da 150°C in [min]</i>	<i>30</i>	<i>35</i>	<i>40</i>	<i>60</i>

*Tabella 4-3 Dettaglio dei trattamenti termici di annealing dei quattro identici set di campioni a stechiometria variabile.*

Per garantire il miglior contatto termico tra il film di multilayer depositato sullo zaffiro e il piatto riscaldato del fornello si è utilizzata pasta d'argento.



*Figura 4-4 Dettaglio del fornello con campioni fissati con pasta d'argento sul piatto riscaldato.*

Fissati i sette campioni sul fornello e fissato il fornello alla camera si è fatto il vuoto in camera. Una volta raggiunto il vuoto desiderato,  $\sim 10^{-7}$  mbar, si è acceso il fornello a  $150^{\circ}\text{C}$  per 1h, per incentivare il desorbimento dei gas della superficie dei metalli, quindi si raggiunta la temperatura di annealing con un rampa termica variabile\* da caso a caso per raggiungere gradualmente la temperatura di annealing per evitare gradienti termici troppo elevati al film. La temperatura desiderata, una volta raggiunta, si è mantenuta per 3h e quindi si è spento il fornello e lasciato raffreddare in vuoto.

(tempo totale di annealing  $\sim 4\text{h}$ , tempo totale di esecuzione della sessione  $\sim 5\text{h}$ )

### 4.1.2 Risultati configurazione planare

Le analisi eseguite sui campioni dopo il trattamento termico sono state la seguenti:

➤ **Determinazione della  $T_c$ ,  $\Delta T$  e  $RRR$  utilizzando i metodi resistivo e induttivo**

La misura resistiva della temperatura critica dello stato superconduttivo ha dato subito i primi riscontri sulla bontà del metodo di sintesi della fase superconduttiva cercata. In Figura 4-5 sono riportate le transizioni superconduttive dei 4 campioni della settima sessione di deposizione trattati rispettivamente a  $600^{\circ}\text{C}$ ,  $700^{\circ}\text{C}$ ,  $800^{\circ}\text{C}$  e  $930^{\circ}\text{C}$  per 3 ore.

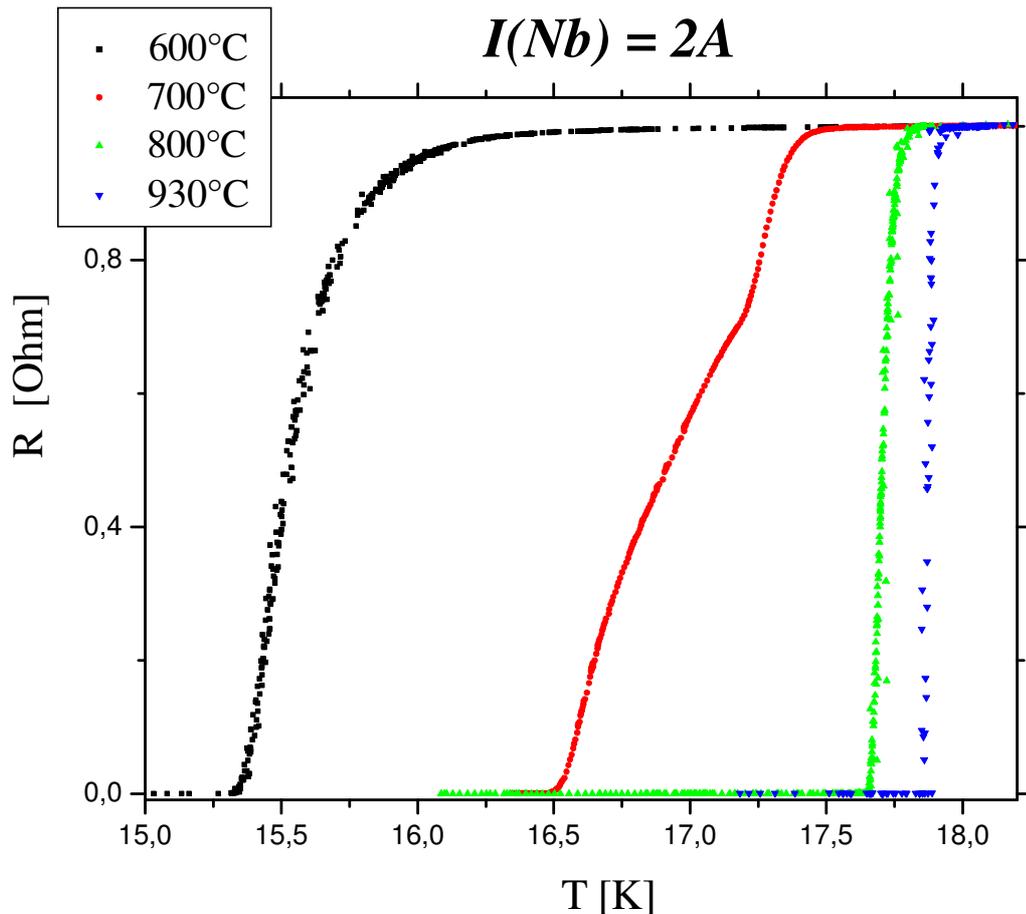


Figura 4-5 Le quattro transizioni superconduttive dei quattro campioni depositati nella settima sessione e ricotti rispettivamente a quattro temperature diverse. Si nota chiaramente come aumentando la temperatura di trattamento termico la transizione si stringe e la  $T_c$  diventa maggiore evidenza del fatto della bontà della fase superconduttiva.

Figura 4-6 è riportato il grafico delle  $T_c$  dei vari campioni trattati alle varie temperature contro il rapporto delle correnti dei magnetron di Nb e Sn. Il valore della temperatura di transizione  $T_c \pm (\Delta T_c)$  viene calcolata attraverso le formule

$$(4-1) \quad T_c = \frac{T_{(90\%)} + T_{(10\%)}}{2}$$

$$\Delta T_c = \frac{T_{(90\%)} - T_{(10\%)}}{2}$$

dove  $T_{(90\%)}$  è la temperatura alla quale la resistenza ha un valore pari al 90% di quella prima dell'inizio della transizione,  $T_{(10\%)}$  è la temperatura alla quale la resistenza è il 10% di quella sopra la transizione, mentre  $\Delta T_c$  rappresenta la semilunghezza di transizione.

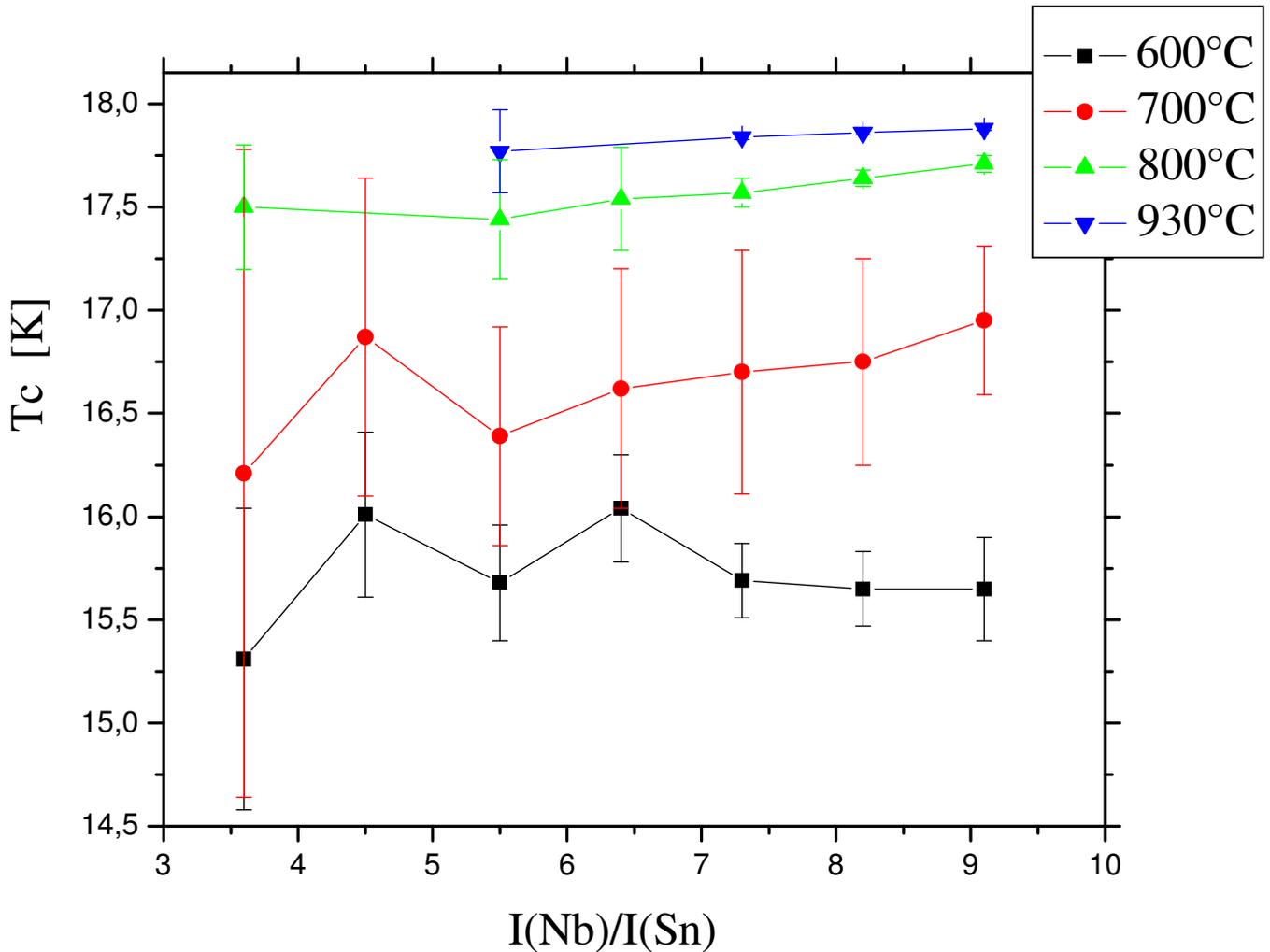


Figura 4-6 Grafico dell'andamento della  $T_c$  in funzione del rapporto tra le correnti dei magnetron di Nb e Sn per tutti e quattro i set di campioni trattati secondo la procedura precedentemente descritta. La barra di errore della  $T_c$  è il  $\Delta T_c$ . Appare chiaro che, aumentando la concentrazione di Nb e aumentando la temperatura di trattamento termico, le temperature critiche di transizione superconduttiva aumentano (avvicinandosi ai 18 K della fase  $Nb_3Sn$ ) e che la larghezza della transizione diminuisca. Infatti il campione con  $T_c$  più alta, 17,88 K, e con il  $\Delta T_c$  più piccolo, 0,02 K è stato ottenuto con il massimo rapporto tra correnti di Nb e Sn e dopo un annealing a 930°C per 1h.

Durante l'annealing a 930°C e 800°C alcuni campioni si sono delaminati senza possibilità di recupero, di conseguenza mancano i relativi punti sperimentali nella Figura 4-6. Le motivazioni di questo fatto non sono chiare, si può ragionevolmente escludere che la causa sia la non ottimale pulizia del substrato di zaffiro in quanto più volte è stato tentato di ripetere l'annealing di nuovi campioni depositati alle stesse condizioni ma sempre con esito negativo. L'ipotesi più probabile sembra essere quella che salendo con la temperatura di annealing la struttura del film sia stressata, in compressione o trazione, a tal punto da causare la delaminazione dello stesso.

Nelle pagine seguenti sono riportati i grafici che mettono in relazione gli andamenti di  $RRR$  e  $\Delta T_c$  in funzione del rapporto tra le correnti dei magnetron.

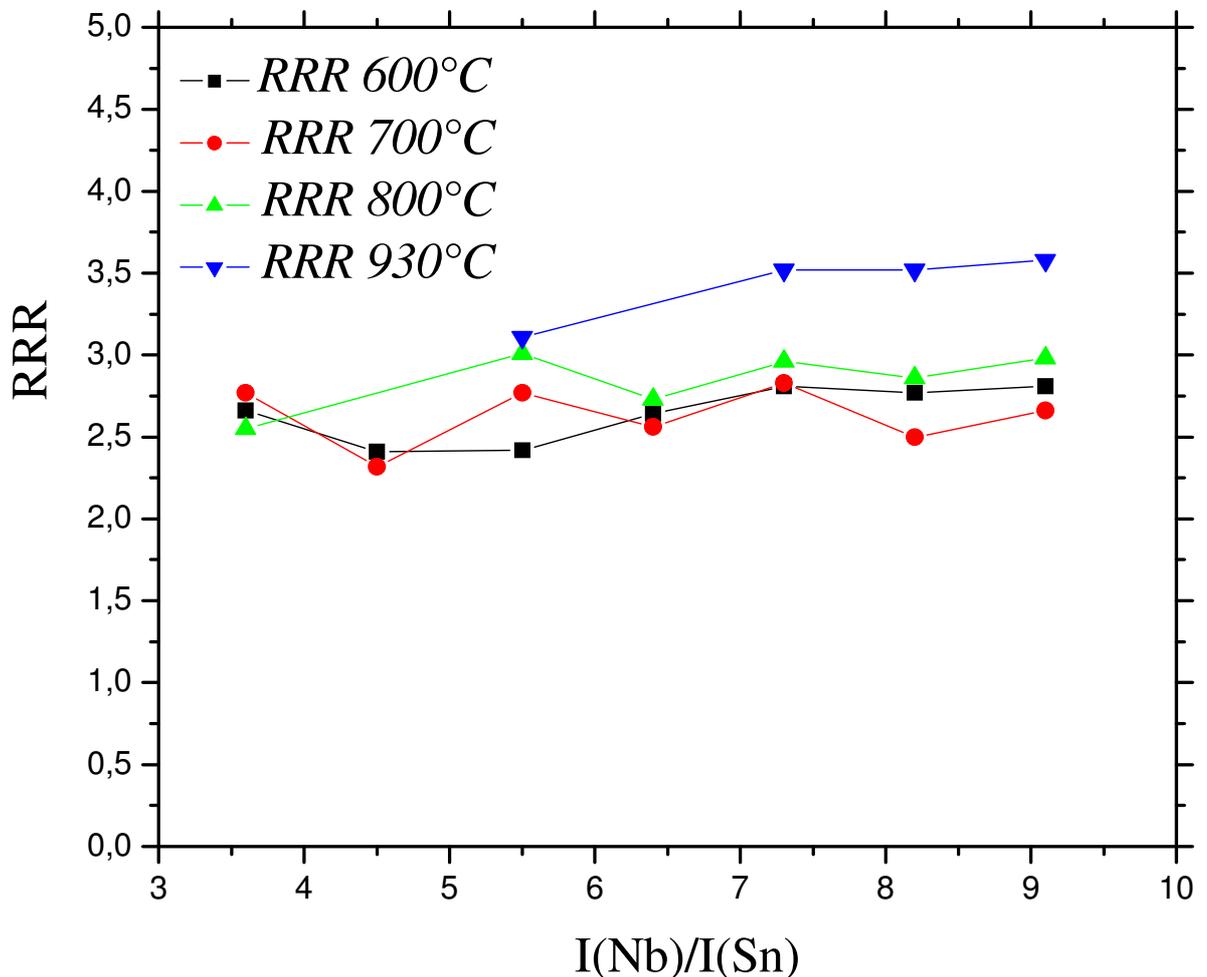


Figura 4-7 Andamento degli  $RRR$  per i quattro set di campioni trattati alle diverse temperature in funzione del rapporto tra le correnti dei magnetron. L'errore sull' $RRR$  non è visibile in figura.

Anche in questo grafico si nota come aumentando la concentrazione di Nb e alzando la temperatura di trattamento termico l' $RRR$  aumenti fino ad un massimo di 3,58 per il campione ottenuto con il massimo rapporto tra correnti di Nb e Sn e dopo un annealing a 930°C per 1h. Il significativo aumento di  $RRR$  per i campioni trattati a 930°C rispetto a quelli trattati a temperature più basse dimostra come sia fondamentale il ruolo della temperatura nella sintesi della fase Nb<sub>3</sub>Sn e non in fasi spurie frutto di parziale reazione tra Nb e Sn come nel caso degli annealing a 800, 700 e 600°C.

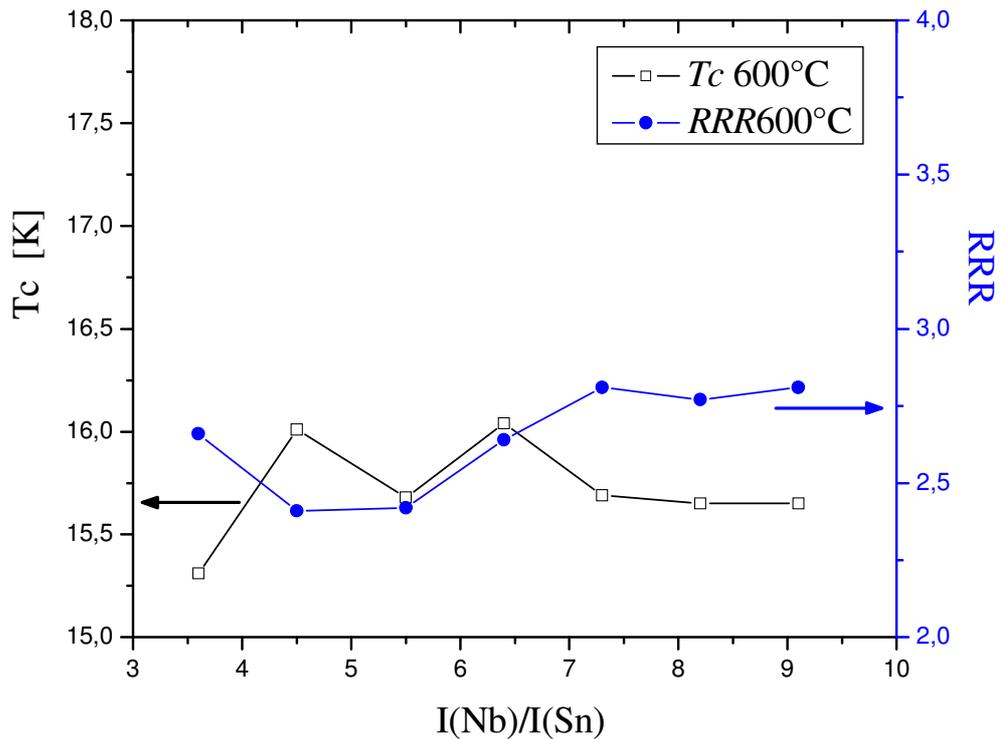


Figura 4-8 Grafico comparativo tra la  $T_c$  dei campioni trattati a  $600^\circ\text{C}$  e i rispettivi RRR in funzione del rapporto tra le correnti dei magnetron. Da questo grafico non appare una chiara relazione tra la  $T_c$  e l'RRR dei campioni.

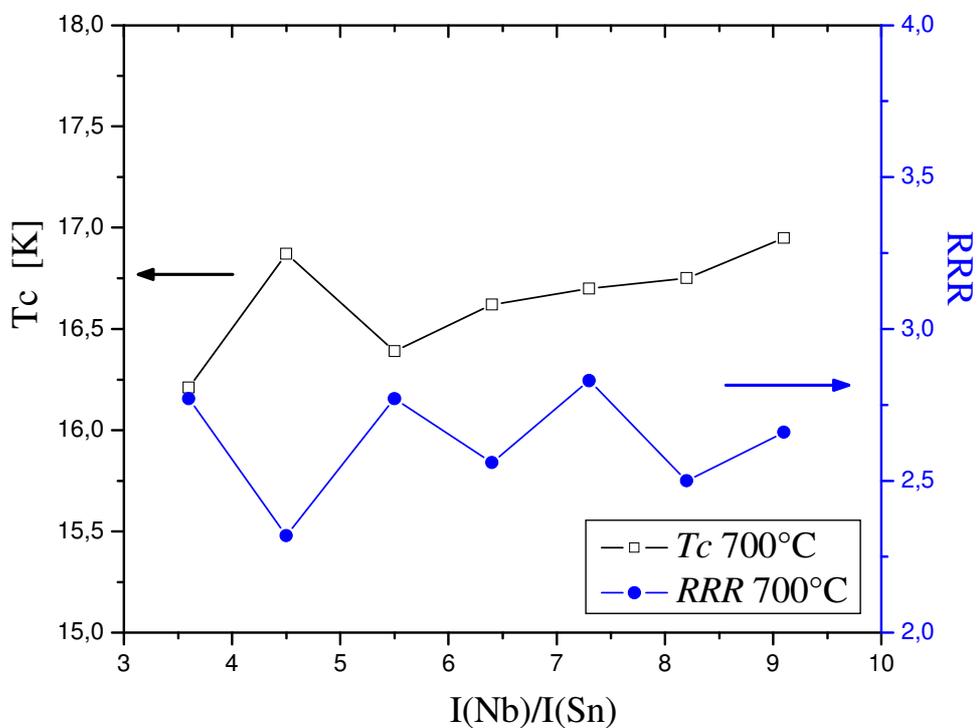


Figura 4-9 Grafico comparativo tra la  $T_c$  dei campioni trattati a  $700^\circ\text{C}$  e i rispettivi RRR in funzione del rapporto tra le correnti dei magnetron.

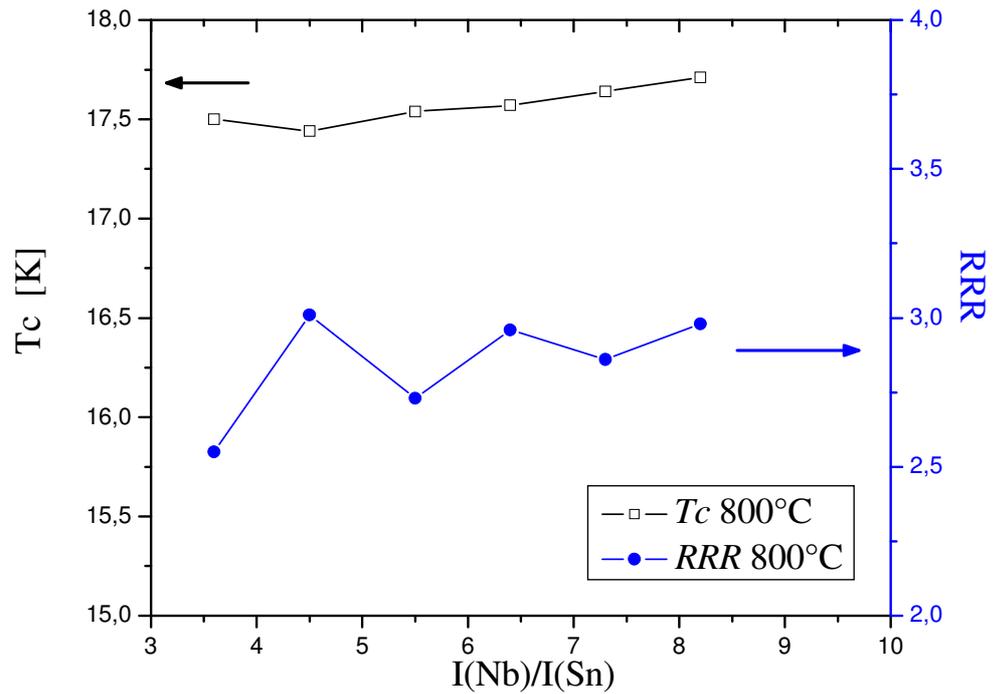


Figura 4-10 Grafico comparativo tra la  $T_c$  dei campioni trattati a  $800^\circ\text{C}$  e i rispettivi RRR in funzione del rapporto tra le correnti dei magnetron.

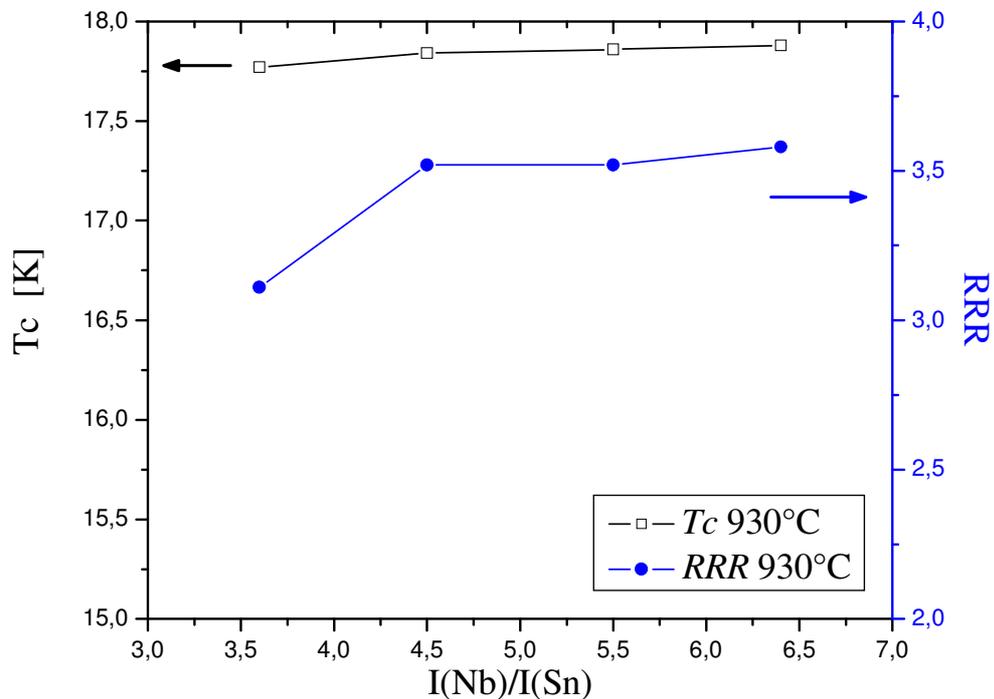


Figura 4-11 Grafico comparativo tra la  $T_c$  dei campioni trattati a  $930^\circ\text{C}$  e i rispettivi RRR in funzione del rapporto tra le correnti dei magnetron. In questo grafico invece appare una chiara relazione tra la  $T_c$  e l'RRR. All'aumentare della  $T_c$ , fino a valori prossimi a quelli della fase Nb<sub>3</sub>Sn, l'RRR aumenta con lo stesso trend fino a raggiungere il suo massimo per la massima  $T_c$ :  $T_c = 17,88\text{ K}$ ;  $RRR = 3,58$ .

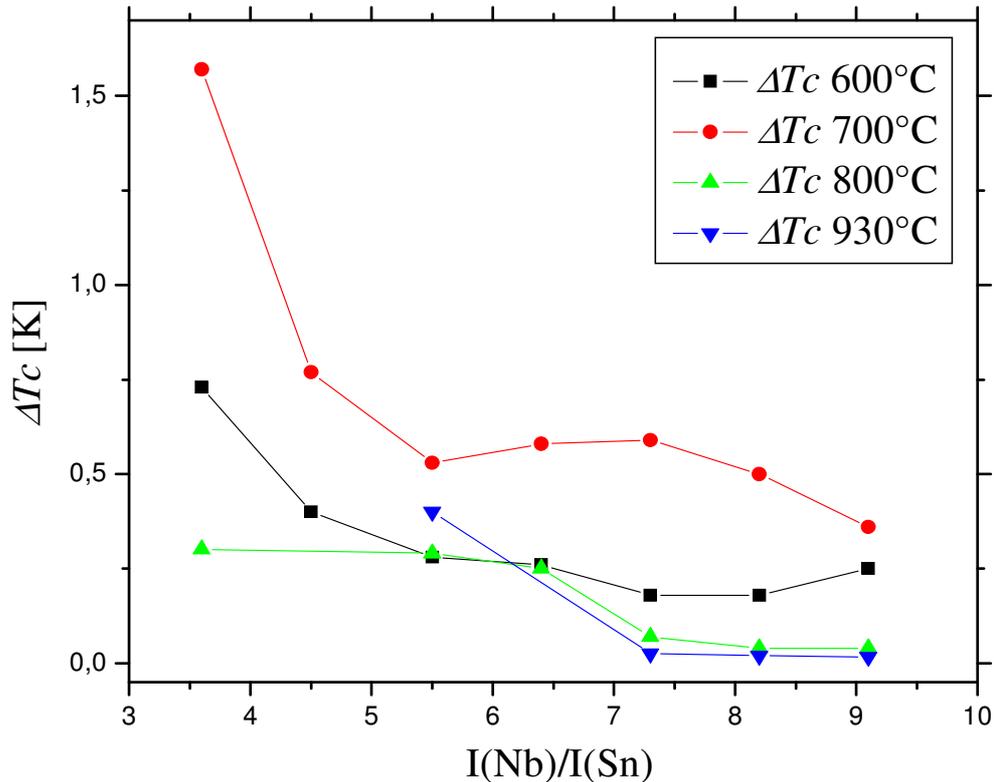


Figura 4-12 Grafico dell'andamento del  $\Delta T_c$  in funzione del rapporto tra le correnti dei magnetron. Nuovamente si nota come l'andamento della larghezza della transizione diminuisca all'aumentare della concentrazione di  $Nb_3Sn$  e all'aumentare della temperatura di annealing.

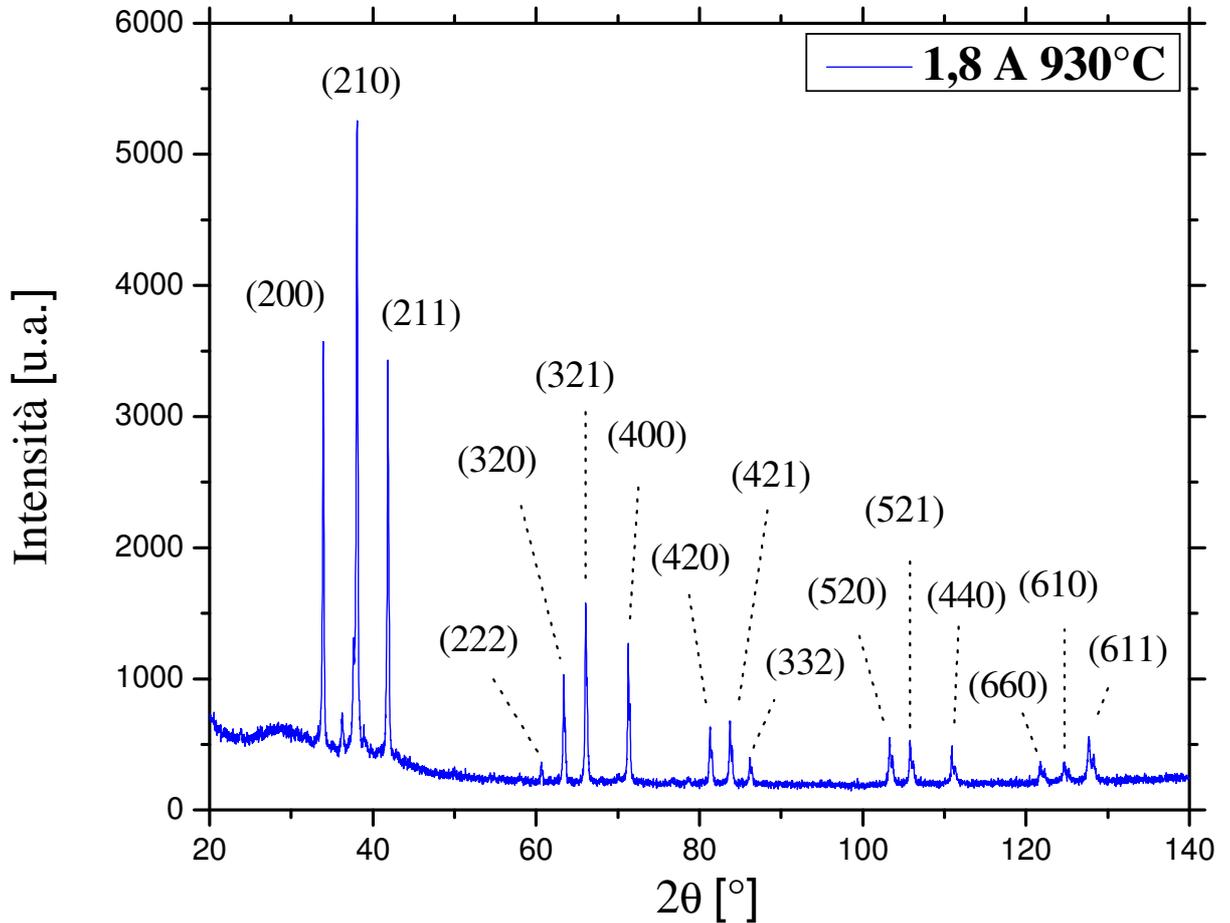
Dai dati appena presentati appare chiaro che, aumentando la concentrazione di Nb nei multilayer e trattando termicamente i campioni a  $930^\circ\text{C}$ , temperatura alla quale si ha la formazione della fase A15 di  $Nb_3Sn$ , ci si avvicina di molto alla sintesi della fase cercata.

Questo è dimostrato in primo luogo dai valori elevati di  $T_c$ , quindi dalla strettezza delle transizioni e infine dall'elevato  $RRR$ . Dall'analisi dei dati si può anche dire che aumentando la temperatura di annealing ci si può permettere di "sbagliare" la composizione ovvero si ha un range più ampio nel rapporto tra corrente di niobio e corrente di stagno, e quindi nella composizione, per formare una fase di Nb/Sn con buone proprietà superconduttive.

La determinazione della temperatura critica con il metodo induttivo ha confermato con un buon accordo i dati ottenuti con il metodo resistivo. Inoltre non sono state osservate ulteriori transizioni evidenza del fatto che, almeno fino a 4,2 K, non esistono altre fasi superconduttive aventi  $T_c$  minori di quelle osservate con il metodo resistivo. Però c'è da dire anche che la presenza di eventuali fasi spurie, poco probabili, come  $Nb_6Sn_5$  o  $NbSn_2$ , aventi rispettivamente  $T_c < 2,8$  K e  $T_c < 2,68$  K, non può essere stata appurata.

➤ **Acquisizione del diffrattogramma XRD e trattamento dei dati**

Nelle due figure seguenti sono riportati due diffrattogrammi rappresentativi dei campioni prodotti.



*Figura 4-13 Diffrattogramma di uno dei migliori campioni ottenuti, depositato a  $I(Nb) = 1,8$  A e annilato a  $930^{\circ}C$ . I piani segnati in corrispondenza dei picchi sono quelli caratteristici della fase Nb<sub>3</sub>Sn. Dal diffrattogramma si nota, appunto, la presenza esclusiva di picchi corrispondenti alle riflessioni dei piani della fase Nb<sub>3</sub>Sn. I picchi del substrato di zaffiro non sono visibili in incidenza radente del fascio.*

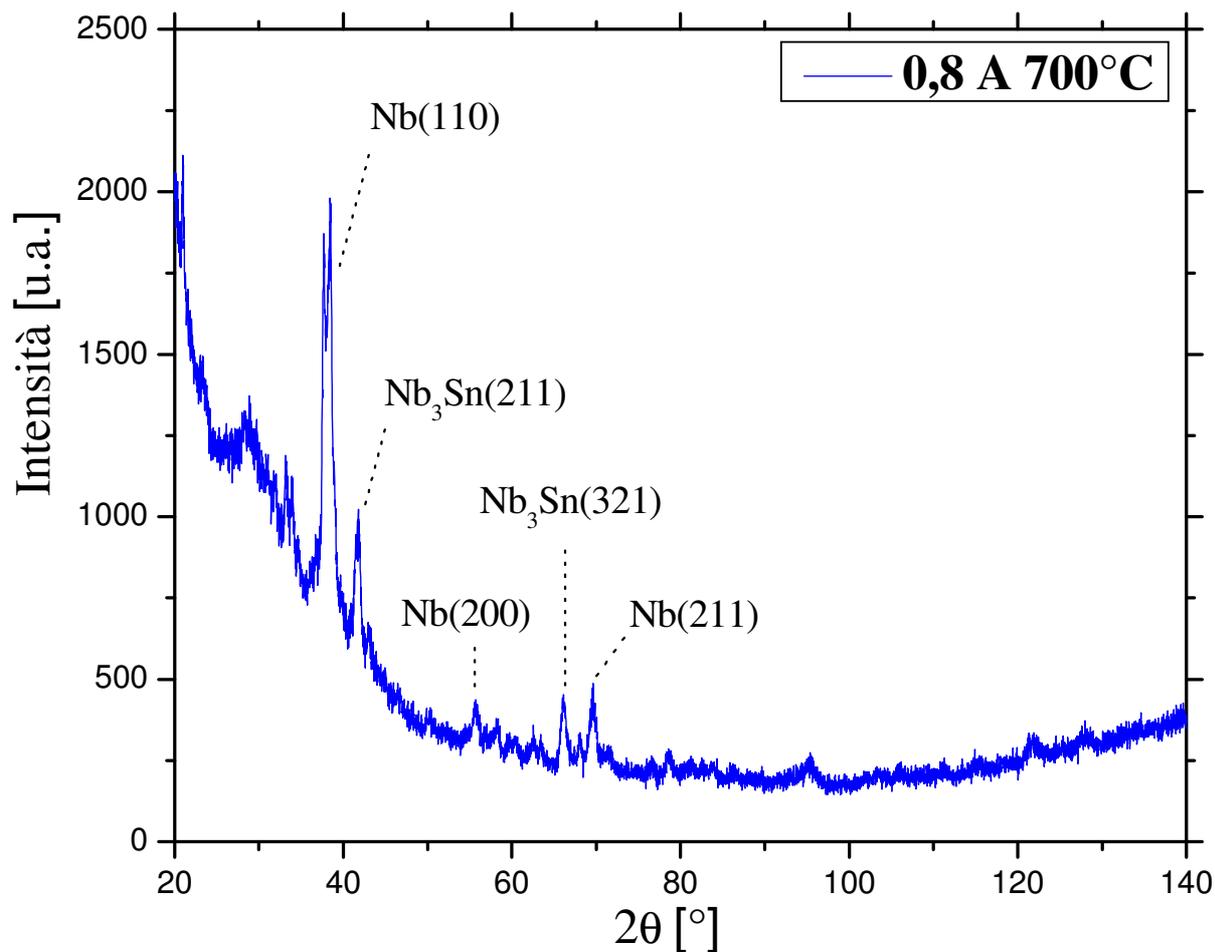


Figura 4-14 Diffratogramma di uno dei campioni avvente  $T_c$  minore, depositato a  $I(Nb) = 0,8 A$  e annilato a  $700^\circ C$ . I piani segnati in corrispondenza dei picchi sono pochi e caratteristici del Nb e del  $Nb_3Sn$ . Da questo diffratogramma si nota la presenza sporadica di picchi di Nb e  $Nb_3Sn$  non sufficienti ad identificare una fase ben definita. In più appare che il film sia in parte amorfo evidenziato dal fatto dall'andamento dei conteggi a bassi angoli.

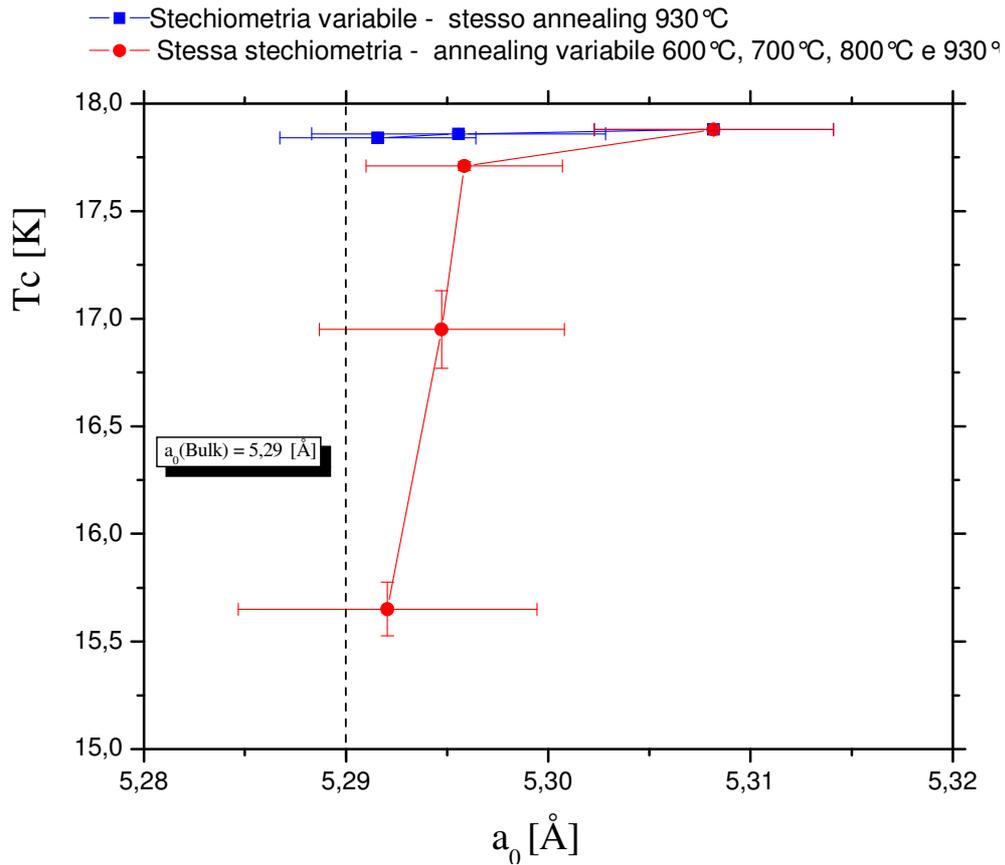


Figura 4-15 Grafico dell'andamento del parametro reticolare, calcolato dal picco più intenso relativo alla riflessione del piano (210), in funzione della  $T_c$  per due set di campioni. La curva rossa è relativa ai quattro campioni depositati con  $I(\text{Nb}) = 2\text{A}$  e trattati rispettivamente a 600, 700, 800 e 930°C. La curva blu è relativa ai campioni depositati con corrente di Nb rispettivamente di 1,6 A, 1,8 A e 2 A e trattati a 930°C. Le barre di errore nella  $T_c$  sono il  $\Delta T_c$  mentre nella parametro reticolare sono ottenute attraverso la propagazione degli errori dalla larghezza a mezza altezza (FWHM) del picco di diffrazione. Da questo grafico si nota un andamento del parametro reticolare in funzione della bontà dei campioni. All'aumentare della  $T_c$  è confermato da tutti i campioni un allontanamento del valore del parametro reticolare del film dal valore del parametro reticolare bulk. Sembra che una cella cubica più grande abbia una influenza positiva sui valori di  $T_c$  dei film rispetto al bulk.

## 4.2 Deposizione in configurazione cilindrica

### 4.2.1 Le cavità risonanti 6 GHz

Le cavità a 6 GHz (vedi Figura 4-16) sono dei prototipi fabbricati allo scopo di avere un banco di prova per le prestazioni in radiofrequenza del materiale di cui sono fatte o ricoperte internamente.

Il vantaggio intrinseco delle cavità prototipo è che, oltre a permettere lo studio del materiale in regime di radiofrequenza con un metodo veloce ed economico, danno anche la possibilità di confrontarsi con tutte le problematiche legate all'applicazione del processo al substrato di interesse, che ha una geometria completamente differente rispetto ai campioni planari. In questo modo le tecniche di trattamento superficiale e deposizione, come nel nostro caso di  $Nb_3Sn$ , possono venire ottimizzate e fungere da base di partenza per l'eventuale estensione del processo alle cavità acceleratrici vere e proprie.

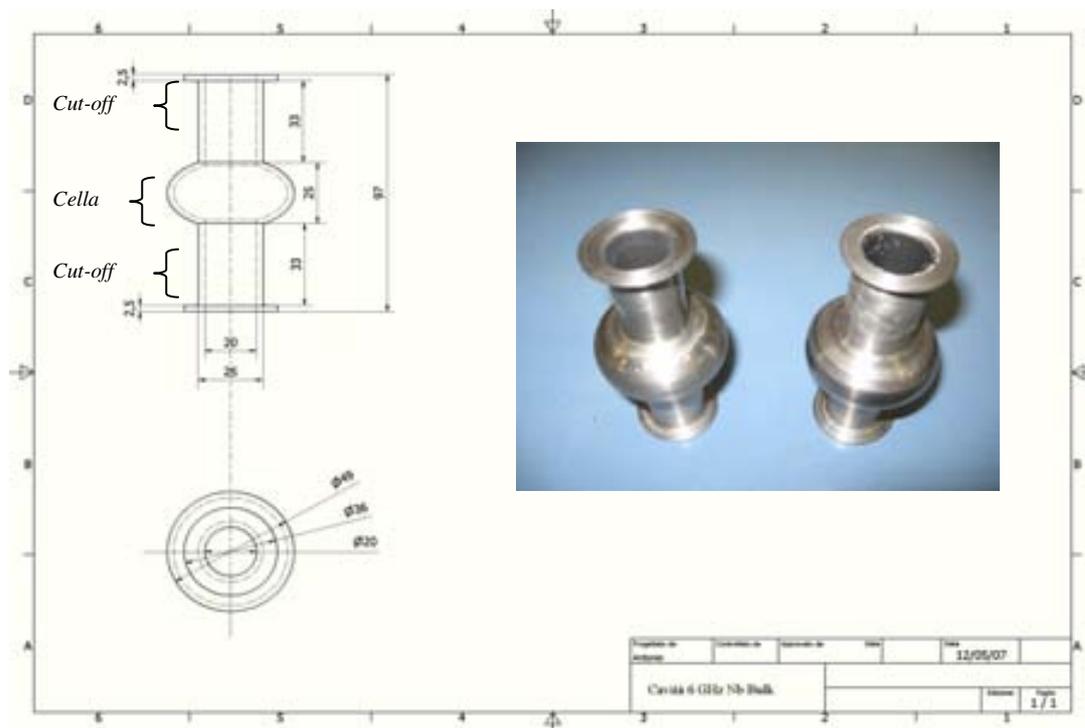


Figura 4-16 Tavola di una cavità 6GHz e fotografia di due cavità in Nb.

La tecnica di fabbricazione delle cavità è coperta da brevetto INFN e consiste nella formatura a freddo per tornitura in lastra, ovvero nella deformazione plastica di un disco su di un apposito stampo rotante (spinning). Tale tecnica porta ad innumerevoli vantaggi, primo tra i quali l'assenza di saldature. In questo modo è garantita l'uniformità delle

proprietà elettriche e termiche, che potrebbero altrimenti essere mantenute solo con l'impiego di saldature non convenzionali come quella per fascio elettronico (che presenta costi elevati, richiede condizioni di ultra-alto vuoto, oltre ad essere scarsamente diffusa sul territorio).

Altro e non ultimo vantaggio della produzione di cavità per spinning è un costo di lavorazione basso, soprattutto nel caso delle cavità 6 GHz che vengono prodotte a partire da ritagli di lamiera di 12-15 centimetri di diametro, scarti o residui di altre lavorazioni.

Esistono anche degli inconvenienti: un processo artigianale porta a risultati non sempre riproducibili in termini di finitura interna, in quanto la storia di fabbricazione di ogni cavità è differente, e strettamente legata alla sensibilità manuale e all'esperienza del tornitore. Se consideriamo inoltre che questi prototipi hanno dimensioni molto piccole (lunghezza circa 100 mm, diametro massimo circa 50 mm), i difetti hanno un effetto di distorsione di campo applicato maggiore che nelle cavità più grandi.

In sostanza, cavità così piccole sono più difficilmente riproducibili delle sorelle di dimensioni maggiori, ed i difetti sono maggiormente evidenti ed influenti sulle proprietà RF. Inoltre le dimensioni ridotte limitano fortemente molti tipi di trattamenti superficiali, così come la pulizia per abrasione meccanica e la deposizione per sputtering, restringendo la cerchia delle tecniche impiegabili.

Tuttavia nel nostro caso le cavità 6GHz in Nb sono adatte allo scopo di testare le proprietà rf del composto  $Nb_3Sn$  prodotto per diffusione termica di multilayer di Nb e Sn depositati per sputtering al loro interno.

## 4.2.2 Magnetron cilindrico

La necessità di realizzare in film sottile per sputtering all'interno di una cavità 6 GHz impone di orientare gli sforzi verso lo studio di una tecnica di deposizione con geometria cilindrica.

I dispositivi magnetron sputtering con geometria cilindrica consistono di un catodo centrale (target) sagomato con forma cilindrica e, parallelo ad esso in direzione assiale, linee di campo magnetico che aumentano la densità del plasma rispetto ai dispositivi a diodo. Esistono varie tecniche e geometrie per creare un campo magnetico parallelo alla superficie utilizzando magneti permanenti piuttosto che solenoidi.

Una configurazione magnetron sputtering di successo, ideata dal Dr Benvenuti del Cern, è rappresentata dal cosiddetto sistema CERN standard, con la quale sono state rivestite di Nb tutte le cavità del LEP al CERN. Tale tecnica può essere considerata a

tutt'oggi lo stato dell'arte nella produzione di cavità niobio su rame per la semplicità di costruzione e utilizzo e la riproducibilità dei risultati. Nella sua essenza, il catodo, il sistema è composto da un tubo in acciaio sul quale viene accoppiato il target garantendo un contatto termico ed elettrico. All'interno del tubo di acciaio scorre un magnete permanente, raffreddato, le cui linee di campo confinano il plasma e producono una erosione del target localizzata alla posizione del magnete. La forma circolare del catodo e la movimentazione del magnete permettono il ricoprimento dell'intera geometria cilindrica della cavità.

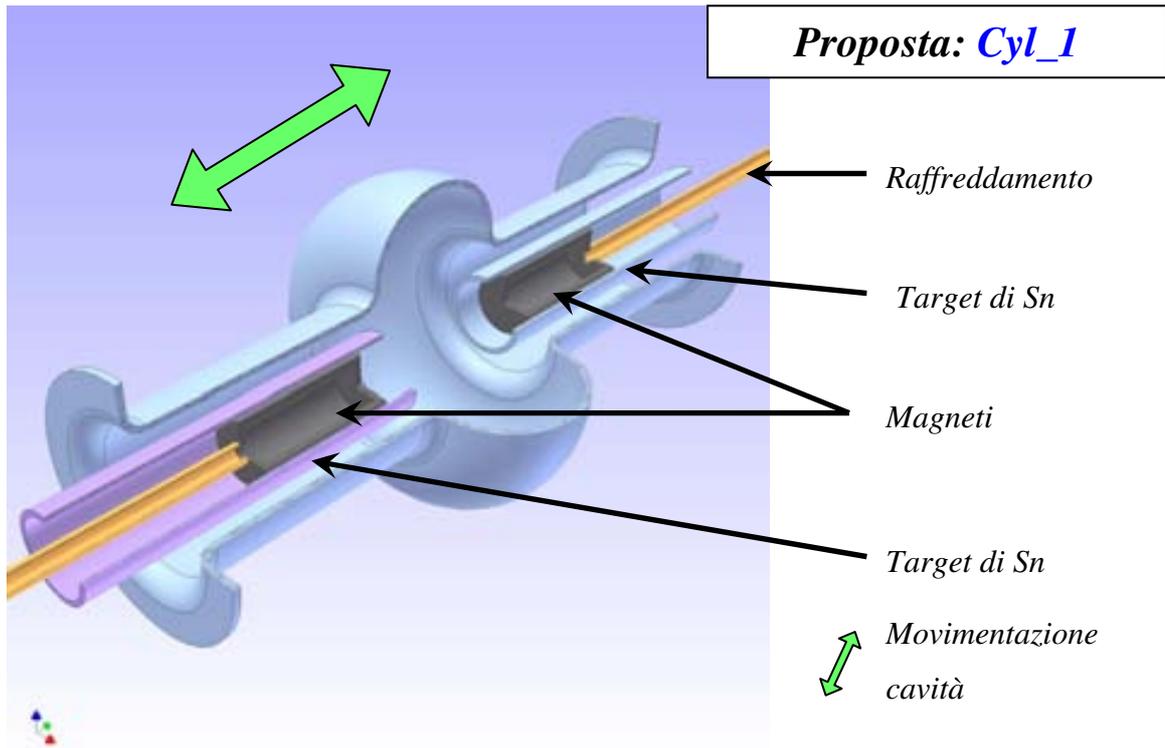
Una seconda interessante configurazione per lo sputtering in geometria cilindrica è rappresentata dalla configurazione chiamata *post-magnetron cilindrico*. Essa è costituita da un catodo centrale di materiale da depositare e da un intenso campo in direzione assiale prodotto o da un arrangiamento di magneti permanenti o da un solenoide esterno al sistema. In tal modo il moto degli elettroni è confinato lungo il catodo centrale dove si forma un plasma che si estende in direzione radiale per una distanza  $W$ . Per evitare che gli elettroni – liberi di muoversi lungo le linee di campo, cioè parallelamente al catodo – vengano persi agli estremi del sistema, il catodo possiede due alette in corrispondenza delle basi che, essendo a potenziale negativo, fungono da schermo elettrostatico riflettendo gli elettroni avanti e indietro lungo l'estensione del catodo e quindi aumentando ulteriormente l'efficienza di ionizzazione.

### 4.2.3 Valutazione della configurazione migliore

Per realizzare un film multilayer contenente Nb e Sn nei ristretti spazi all'interno di una cavità 6 GHz si è inizialmente proceduto studiando, sulla carta e al calcolatore, quale potesse essere la tecnica di sputtering più versatile e al contempo più efficace. Quindi, tra le varie proposte, si è fatta una scelta a seguito della quale si è avviata la fase di progettazione. Al termine del lungo, e non semplice, lavoro di progettazione è iniziata la realizzazione del prototipo quindi la fase di collaudo e infine la messa in esercizio.

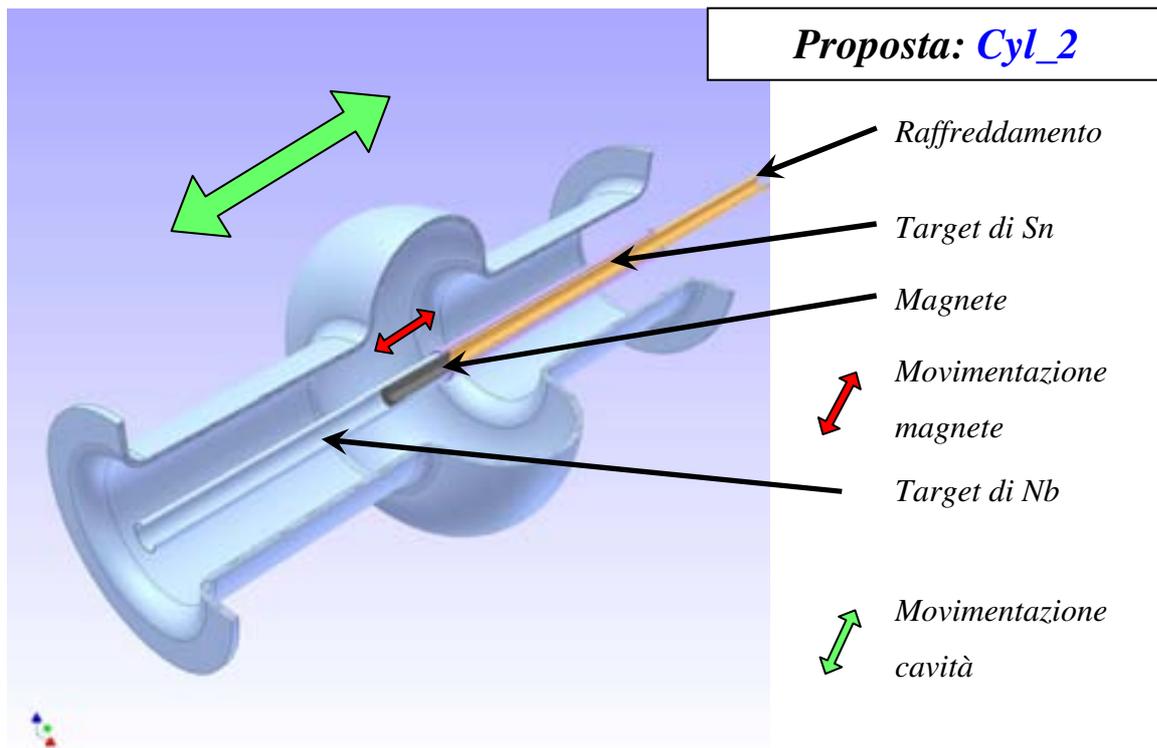
Sfruttando le potenzialità del programma Cad-3D *Autodesk Inventor Professional* sono stati elaborati svariati modelli concettuali di potenziali tecniche di sputtering in geometria cilindrica all'interno di cavità.

Di seguito sono riportati i più rappresentativi modelli, tra i quali si è effettuata la scelta, corredati di commento su vantaggi e svantaggi di ogni modello:



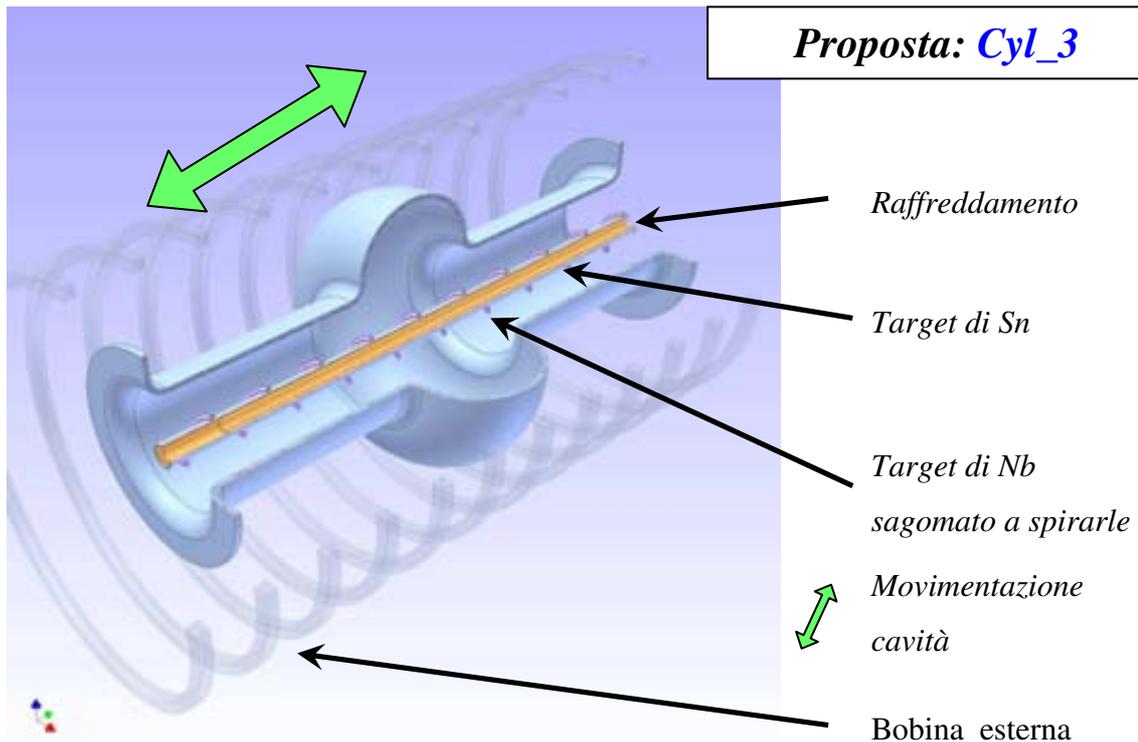
**Cyl\_1** è una configurazione che prevede l'impiego di due magnetron cilindrici, corredati l'uno di un target cilindrico di Sn e l'altro di un target cilindrico di Nb. Il campo magnetico è originato da due magneti permanenti raffreddati con acqua. Il completo ricoprimento interno di Nb e Sn è garantito dalla movimentazione della cavità nella direzione assiale dei magnetron.

<i>Vantaggi</i>	<i>Svantaggi</i>
Interfaccia netta tra i multilayer	Lunga escursione lineare della cavità Possibile arco tra i due magnetron



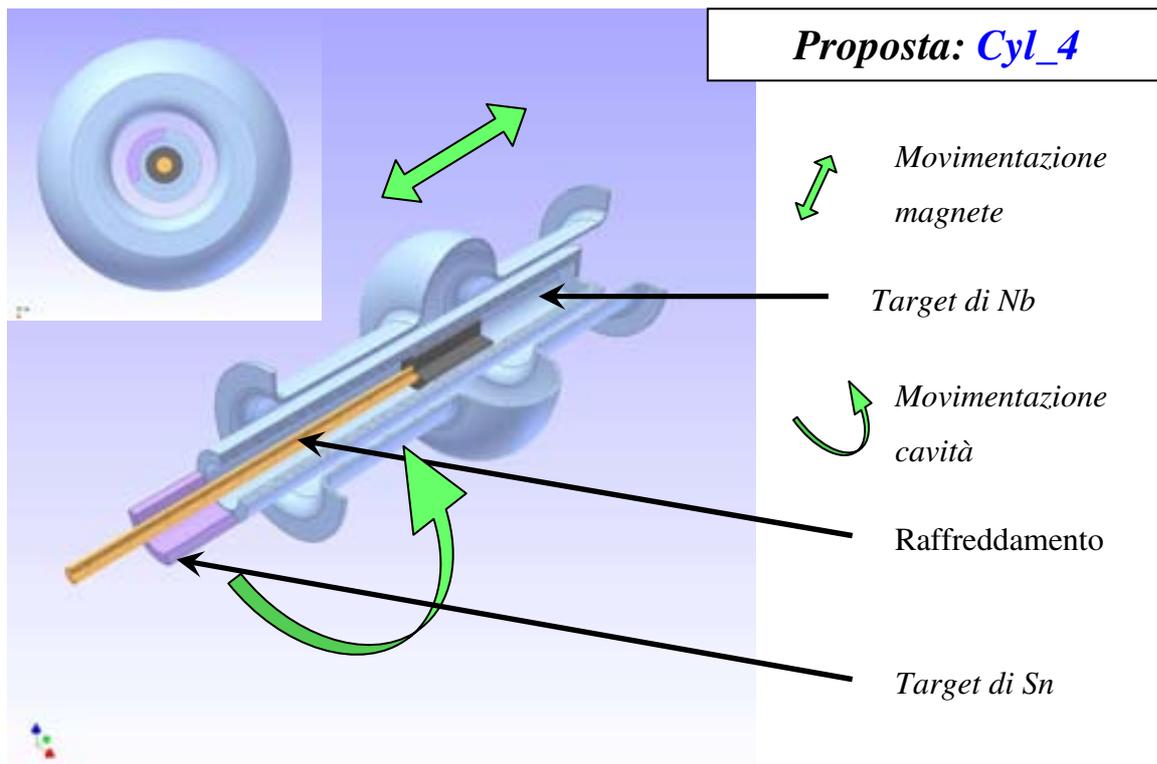
*Cyl\_2* è una configurazione che prevede l'impiego di un singolo magnetron cilindrico corredato di un lungo target di Nb e un secondo target, più corto, di Sn accoppiato esternamente a quello di Nb. Il campo magnetico è generato da un magnete cilindrico raffreddato. Il completo ed omogeneo ricoprimento interno di Nb e Sn è garantito dalla doppia movimentazione della cavità e del magnete nella direzione assiale del magnetron.

<i>Vantaggi</i>	<i>Svantaggi</i>
Semplicità costruttiva	Lunga escursione cavità Movimentazione sincrona di magnete e cavità



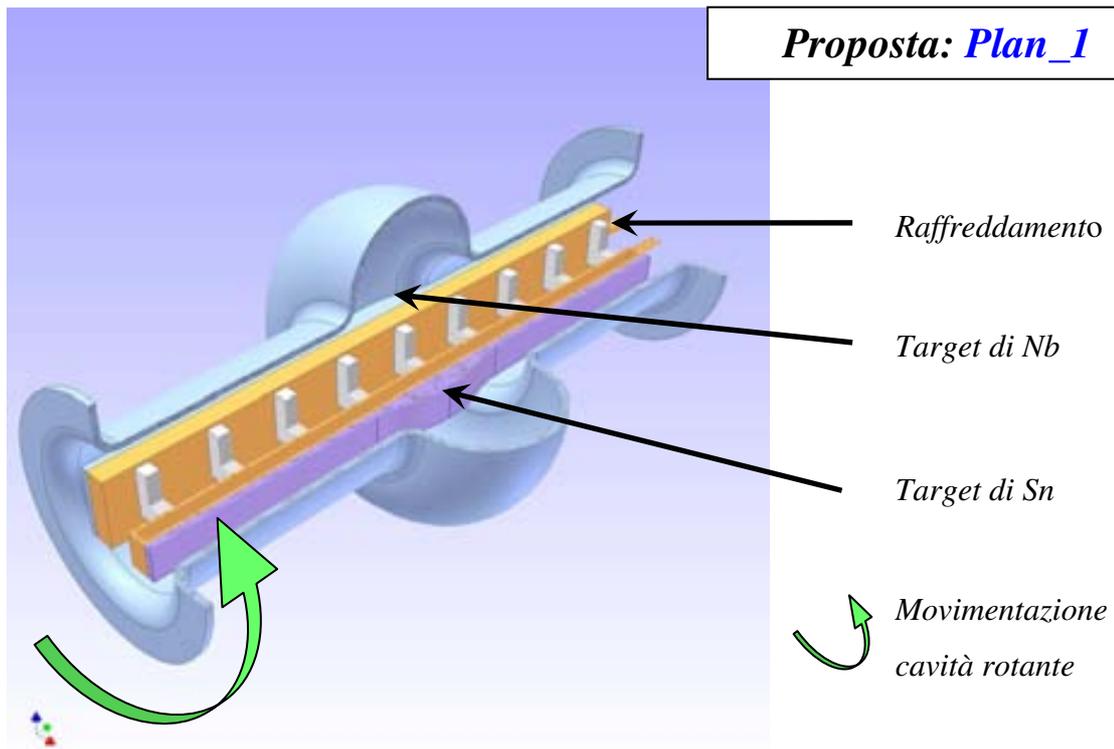
**Cyl\_3** è una configurazione, come la precedente, che prevede l'impiego di un singolo magnetron cilindrico corredato di un lungo target di Sn sagomato a forma di cilindro e un secondo target di Nb accoppiato esternamente a quello di Sn e sagomato a spirale. Il campo magnetico è generato da una bobina esterna. Il completo ed omogeneo ricoprimento interno di Nb e Sn è garantito dalla doppia movimentazione della cavità e del magnete nella direzione assiale del magnetron.

<i>Vantaggi</i>	<i>Svantaggi</i>
Uniformità deposizione Assenza magneti mobili in vuoto	Complessità della sagomatura target Nb



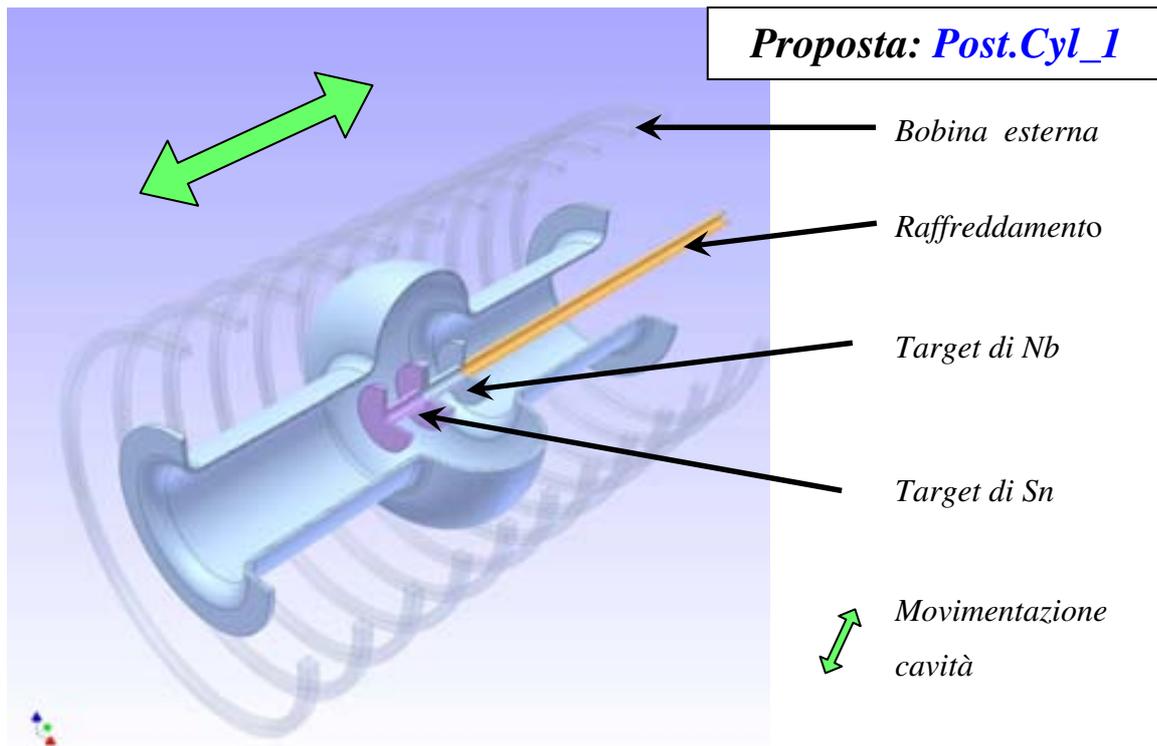
*Cyl\_4* è una configurazione che prevede sempre l'impiego di un singolo magnetron cilindrico corredato di un lungo target di Nb sagomato a forma cilindrica e avente una scanalatura, di opportuna dimensione, occupata da un target di Sn che completa il cilindro. Il campo magnetico è generato da un magnete cilindrico raffreddato. Il completo ed omogeneo ricoprimento interno di Nb e Sn è garantito dalla movimentazione del magnete nella direzione assiale del magnetron e della rotazione sullo stesso asse della cavità.

<i>Vantaggi</i>	<i>Svantaggi</i>
Uniformità di deposizione	Difficoltà di scavare il target di Nb Nuovo target per variare la stechiometria



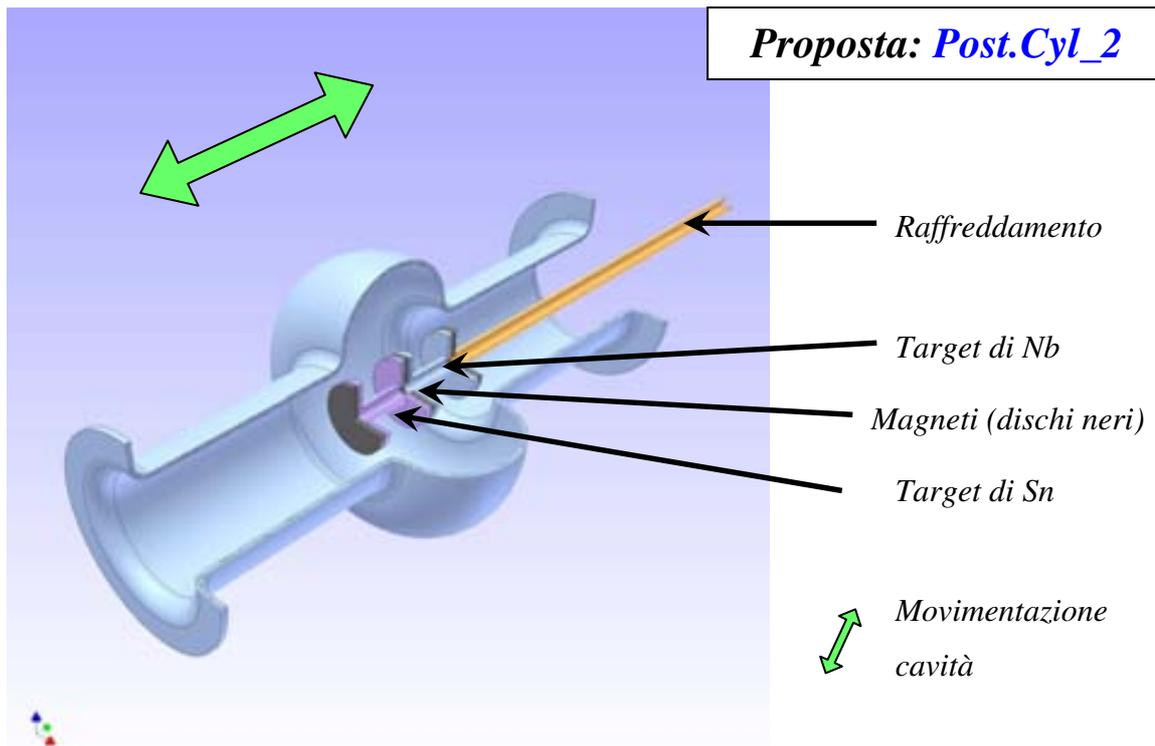
*Plan\_1* è una configurazione utile per una deposizione in geometria cilindrica ma completamente diversa dalle precedenti. *Plan\_1* prevede l'impiego di due magnetron planari rettangolari “rigonfiati” nella parte centrale in corrispondenza della cella della cavità. I due magnetron montano rispettivamente un target di Nb e un di Sn. Il campo magnetico è generato da un arrangiamento di magneti che garantisce uniformità di erosione dei target. Il completo ed omogeneo ricoprimento interno di Nb e Sn è assicurato dalla rotazione della cavità sul suo asse principale.

<i>Vantaggi</i>	<i>Svantaggi</i>
Segue il profilo della cavità	Difficoltà progettuale e realizzativa



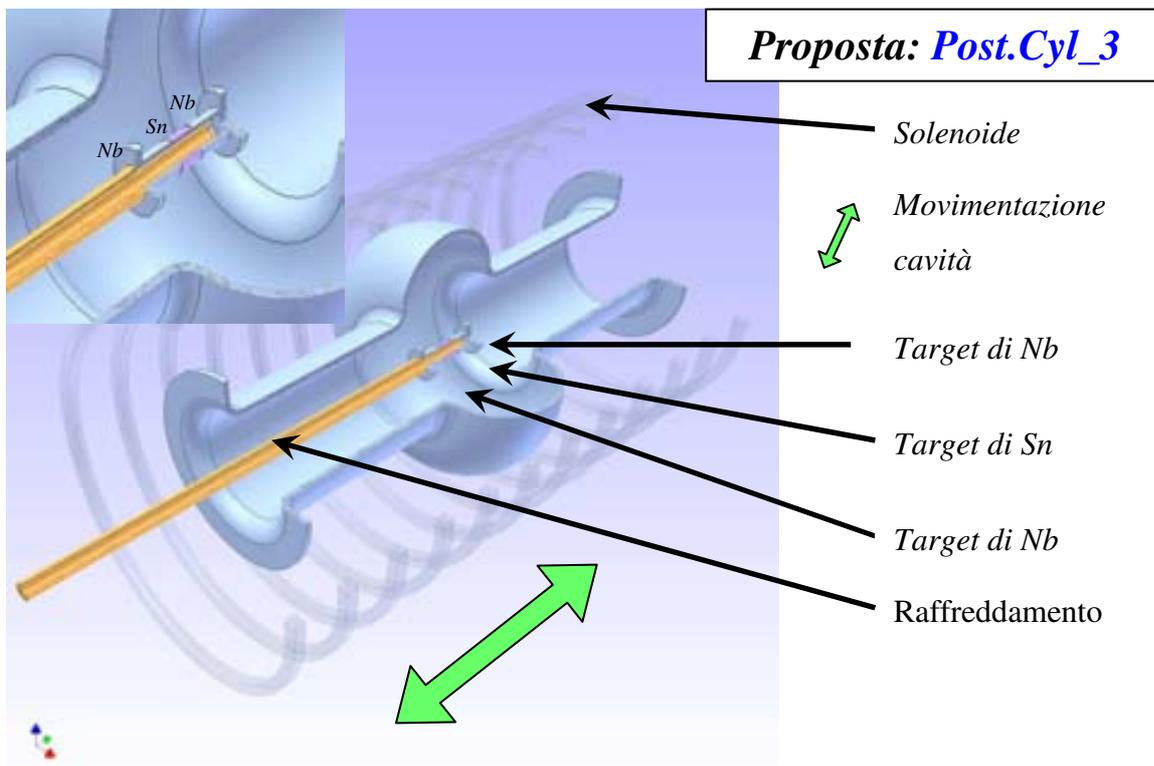
*Post.Cyl\_1* è una configurazione che prevede l'impiego di due post-magnetron cilindrici, uno con target e wings di Nb e uno con target e wings di Sn, fissati allo stesso supporto ed entrambi raffreddati. Il campo magnetico è generato da una bobina esterna. Il completo ed omogeneo ricoprimento interno di Nb e Sn è assicurato dalla movimentazione della cavità lungo l'asse del post-magnetron.

<i>Vantaggi</i>	<i>Svantaggi</i>
Semplicità realizzativa	Stringente necessità di ben raffreddare il target di Sn
Assenza magneti mobili in vuoto	Probabile effetto di schermo delle wings
Multistrato già parzialmente interdiffuso	Unico potenziale



*Post.Cyl\_1* è una configurazione che prevede l'impiego di due post-magnetron cilindrici, uno con target e wings di Nb e uno con target e wings di Sn, fissati allo stesso supporto ed entrambi raffreddati. In questo caso il campo magnetico è generato, non più da una bobina esterna, ma da magneti permanenti circolari opportunamente arrangiati. Il completo ed omogeneo ricoprimento interno di Nb e Sn è assicurato dalla movimentazione della cavità lungo l'asse del post-magnetron.

<i>Vantaggi</i>	<i>Svantaggi</i>
Semplicità realizzativa	Stringente necessità raffreddare adeguatamente il target di Sn Probabile effetto di schermo delle wings Unico potenziale



*Post.Cyl\_2* è una configurazione che prevede l'impiego di un unico post-magnetron cilindrico che adotta un target di Nb separato in due parti, che fungono anche da wings, e uno di Sn tra esse. L'intero catodo è raffreddato. Il campo magnetico è generato da una bobina esterna. Il completo ed omogeneo ricoprimento interno di Nb e Sn è assicurato dalla movimentazione della cavità lungo l'asse del post-magnetron.

<i>Vantaggi</i>	<i>Svantaggi</i>
Semplicità realizzativa Assenza magneti mobili in vuoto Multistrato già parzialmente interdiffuso Variazione stechiometria attraverso variazione rapporto tra le aree dei target	Unico potenziale ai due target

## 4.2.4 Realizzazione del post-magnetron sputtering su cavità 6GHz

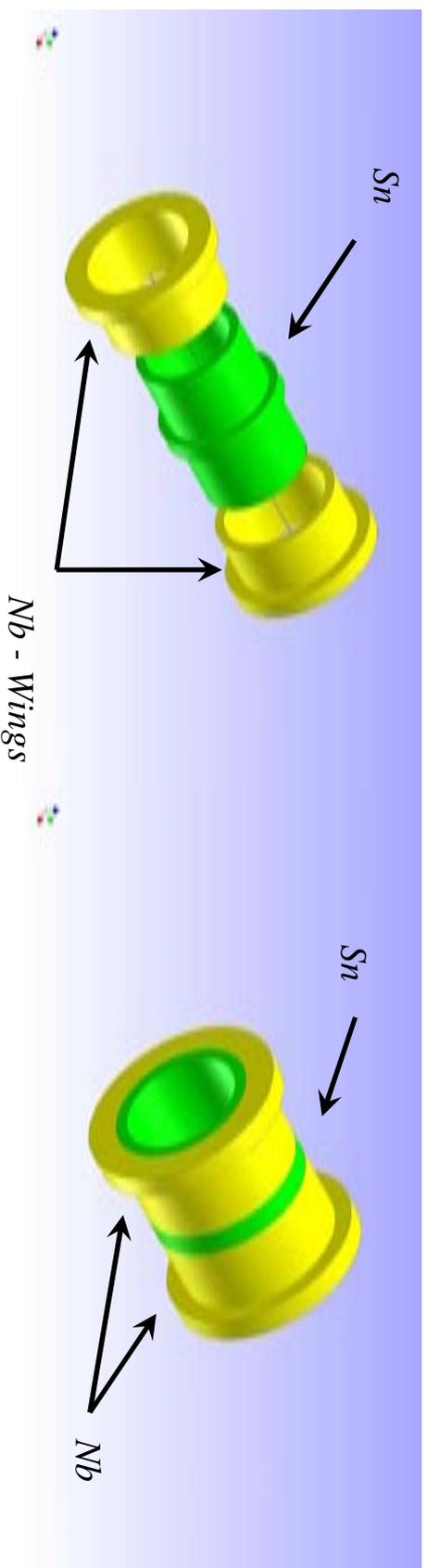
Tra le 8 proposte presentate, è stata scelta la configurazione *Post.Cyl\_3*. Il rapporto vantaggi/svantaggi è risultato il migliore, e soprattutto nell'economia della scelta hanno giocato a favore i ridotti tempi di lavorazione meccanica, i ridotti costi dei materiali e la facilità di reperibilità di questi.

Una volta effettuata la scelta, è iniziata la fase di progettazione. Si è partiti dalla parte più importante cioè il post magnetron, quindi si è progettata una bobina per generare il campo magnetico esterno, infine si è progettato il sistema motorizzato di movimentazione della cavità attraverso il passante lineare da vuoto già in dotazione.

### IL POST MAGNETRON

Il post magnetron consiste in una asta cilindrica di acciaio a potenziale, con tenuta da vuoto, quasi totalmente schermata da un secondo cilindro esterno in acciaio a massa con la camera. All'estremità dell'asta a potenziale si trova la sede sulla quale è accoppiato il target misto di Nb e Sn. Il raffreddamento dell'asta è affidato a un terzo tubo concentrico ai due che garantisce un flusso di acqua costante (~5 l/min alla temperatura di 14°C) fino alla testa dell'asta nella regione del target. L'ottimale contatto termico ed elettrico tra acciaio e target è garantito dallo stesso target di Sn che è sagomato in modo da massimizzare l'area di contatto con l'asta. I due target di Nb, che fungono anche da wings, sono a contatto solo con lo Sn che garantisce anche in questo caso un buon contatto termico e quindi un buon raffreddamento del Nb. L'accoppiamento tra niobio, stagno e acciaio è ottenuto per interferenza.

Il magnetron è isolato elettricamente dalla camera attraverso un passante ceramico CF 35. L'intero catodo è saldato ad una flangia CF 35, avvitata all'isolatore elettrico ceramico, dalla quale escono le connessioni *fast* per il raffreddamento. Nella Figura 4-18 è riportato l'intero spaccato del post-magnetron.



*Figura 4-17 Dettaglio del target misto. A sinistra lo spaccato: le due wings di Nb e l'anima di Sn. A destra il target assemblato.*

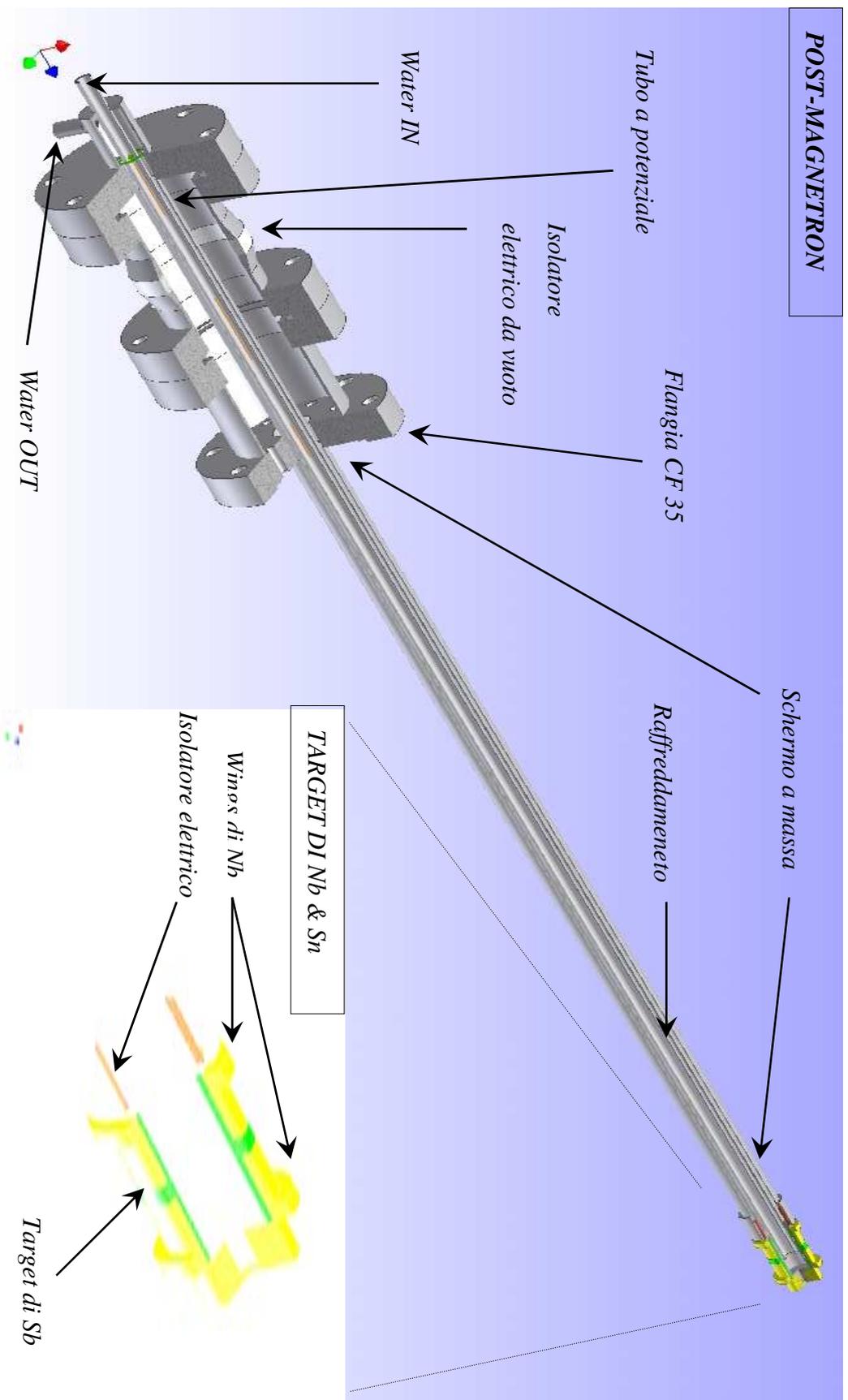
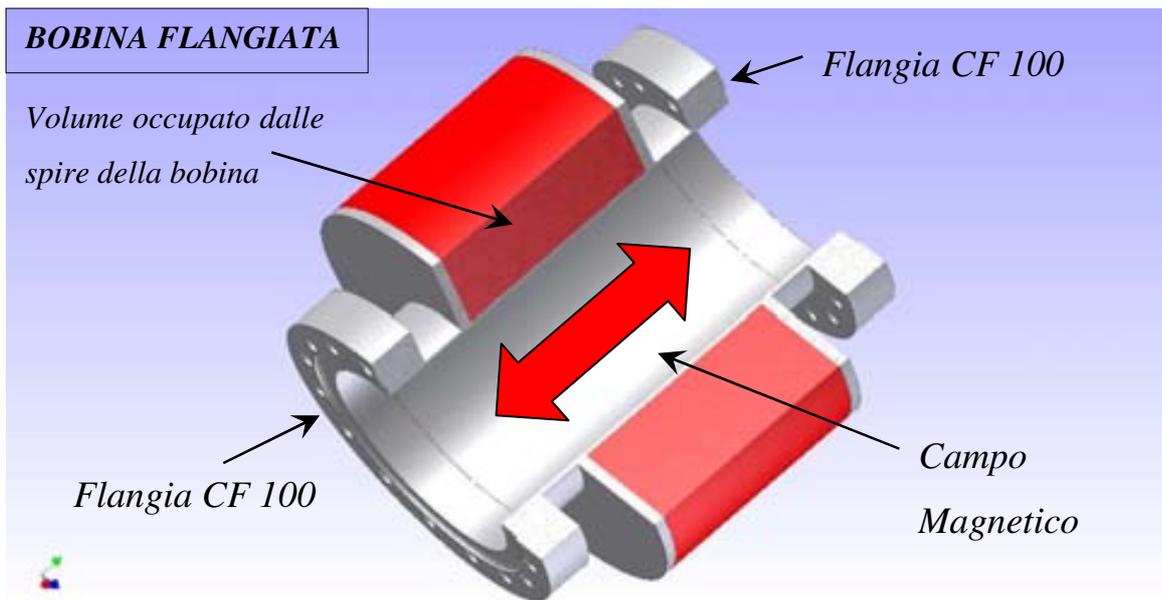


Figura 4-18 Dettagli del post-magnetron in 3D.

## LA BOBINA



*Figura 4-19 Dettaglio 3D della bobina flangiata. La freccia rossa indica la direzione del campo magnetico che si genera al passaggio della corrente. Il verso del campo dipende dal verso di circolazione della corrente.*

## IL PASSANTE LINEARE E IL PORTA CAVITA'

La movimentazione del passante lineare è composta da una serie di supporti in alluminio, progettati e realizzati ad hoc per questo passante, la cui funzione è quella di ancorare una asta filetta, di 1 metro circa di lunghezza, al passante e al manipolatore permettendo, a quest'ultimo, il movimento attraverso uno step motor montato su un castelletto che fa ruotare la vite senza fine. (non presente in figura).

E' stato anche progettato e realizzato il porta cavità la cui immagine 3D è riportata nel dettaglio nella pagina successiva assieme all'intero passante. Il motivo per cui si è deciso di sviluppare un sistema di movimentazione così lungo, rispetto alle dimensioni delle cavità 6 GHz e alla loro escursione, deriva dalla possibilità di poter utilizzare in futuro lo stesso passante lineare per movimentare cavità più grandi come le 1,5 GHz.

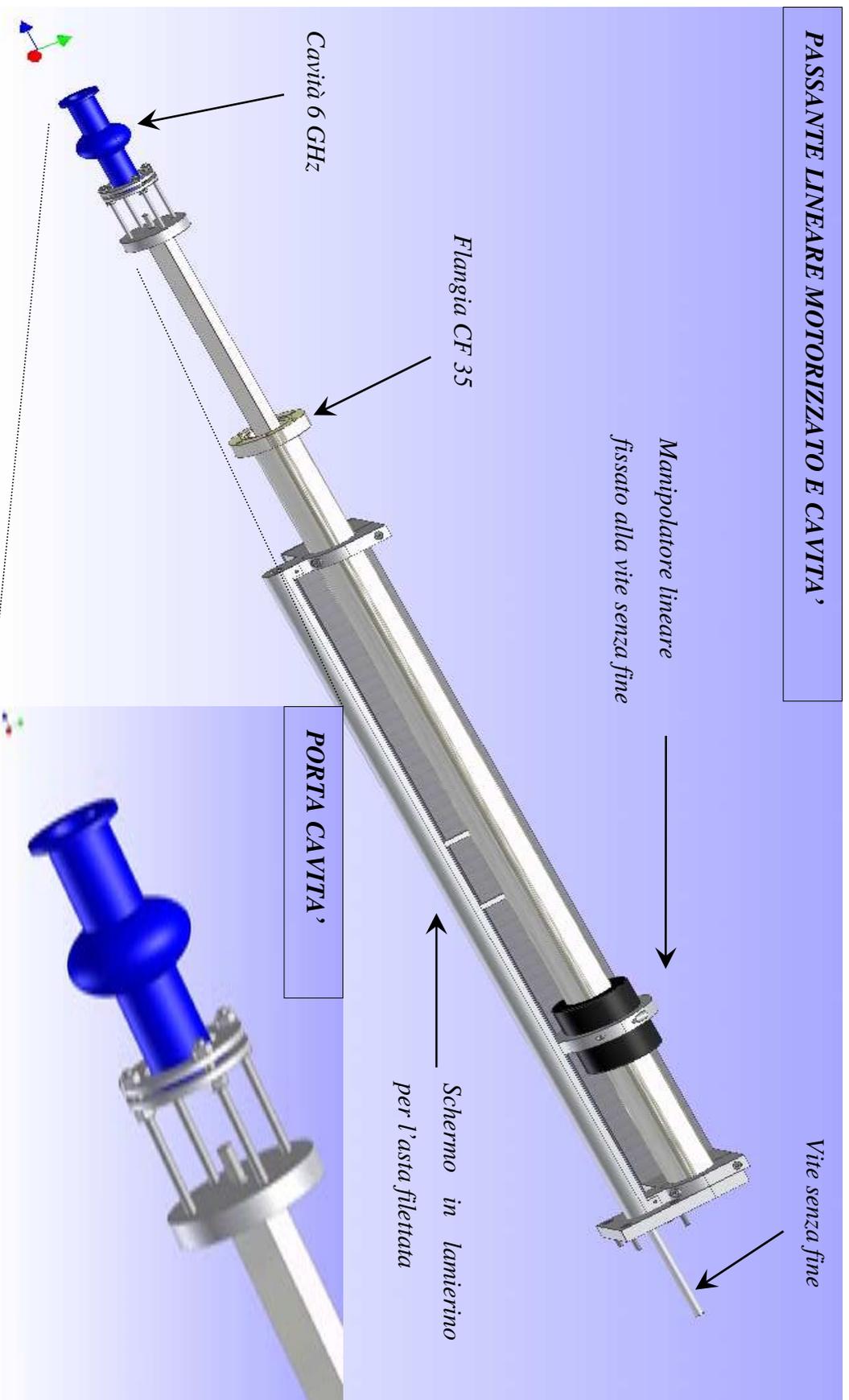


Figura 4-20 Dettaglio 3D dell'intero passante con una cavità 6 GHz montata

**SISTEMA CILINDRICO**

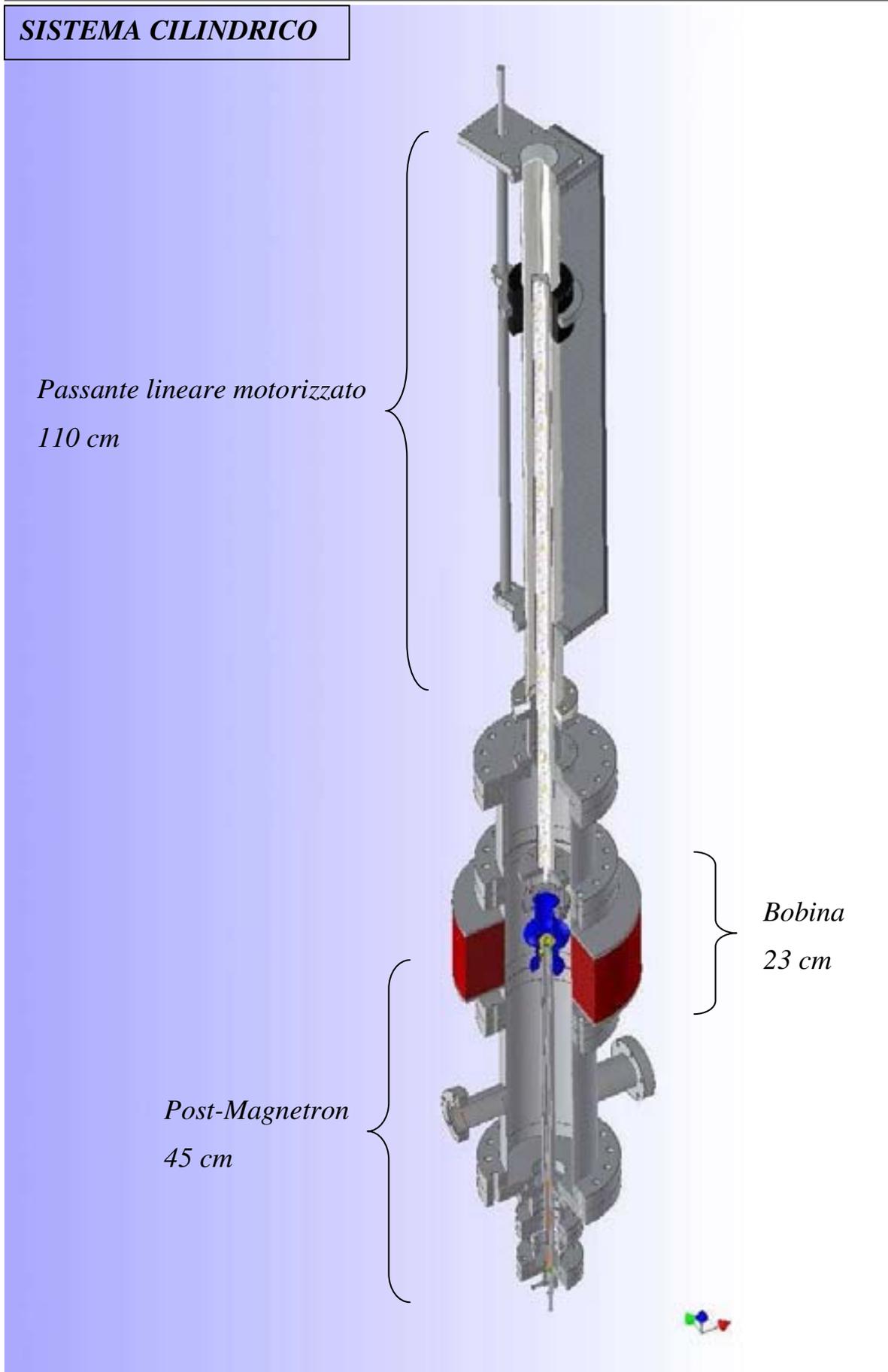


Figura 4-21 L'intero sistema cilindrico assemblato nelle sue parti.

Le fotografie che seguono mostrano i componenti, del sistema di deposizione in cavità 6 GHz con post-magnetron, costruiti e montati in una seconda camera del *sistema 4 camere*.

### **IL TARGET E IL POST-MAGNETRON**

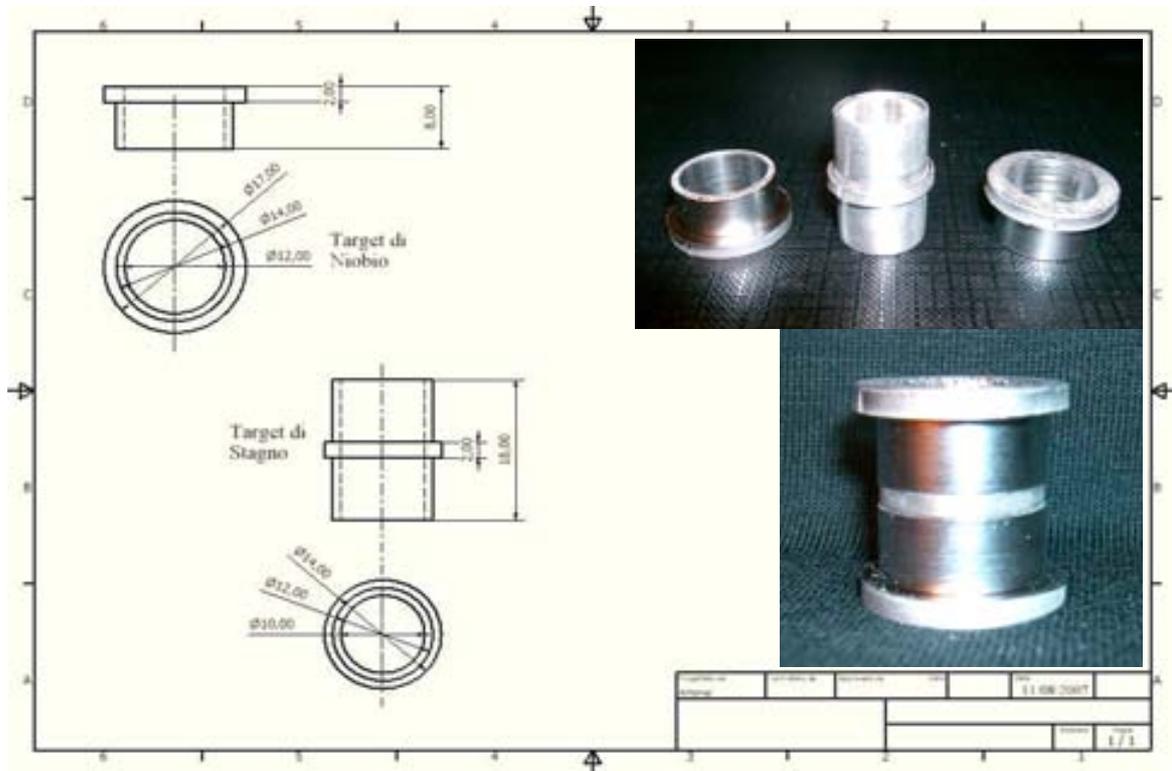


Figura 4-22 In figura sono riportati la tavola, con le dimensioni millimetriche dei componenti del target, e le fotografie dei componenti reali e del target assemblato. Le wing sono state ricavate per elettro-erosione e tornitura da lastre di Nb di elevata purezza. Il target di stagno è stato ricavato da un lingotto per elettro-erosione e tornitura. Il lingotto è stato ottenuto per fusione, in UHV in crogiolo di INCONEL<sup>®</sup>, di barrette di stagno puro 6N. Si può facilmente capire, dai ridotti spessori (pochi millimetri), quanto sia critico lavorare lo stagno da un cilindro pieno a causa delle sue pessime proprietà meccaniche. Tuttavia, grazie all'abilità tecnica e alla sensibilità manuale del meccanico a cui mi sono affidato per la lavorazione al tornio, le difficoltà sono state brillantemente superate e più pezzi sono stati prodotti anche con rapporti di aree diversi. Figura seguente.



La diversità tra le aree superficiali nei target di Nb e Sn deriva da calcoli basati sulla resa totale di sputtering  $Y_{tot}$  (o sputtering yield) dei due elementi.  $Y_{tot}$  è il numero di atomi evaporati dal target per ione incidente (*atomi/ione*). Questo valore dipende dalla massa dello ione, dal potenziale con cui è accelerato e dall'angolo di incidenza alla superficie del target.

Se si utilizza come gas di processo argon, accelerato da un potenziale di 500 V e assumendo una incidenza normale sul target:

$$Y_{tot}(Nb) = 0,7 \text{ atomi/ione}$$

$$Y_{tot}(Sn) = 1,2 \text{ atomi/ione}$$

Quindi per un target composito di Nb e Sn si può assumere che il rapporto tra atomi di Nb e atomi di Sn prodotti, a parità di superficie, sia dato da

$$Y_{tot}(Nb)/Y_{tot}(Sn) \approx 0,58$$

Dal momento che la stechiometria del composto è 3 atomi di Nb e 1 di Sn il rapporto di atomi sputterati di Nb su atomi di Sn deve essere 3. Quindi per ricavare il rapporto tra le aree di Nb e Sn si può scrivere la seguente proporzione

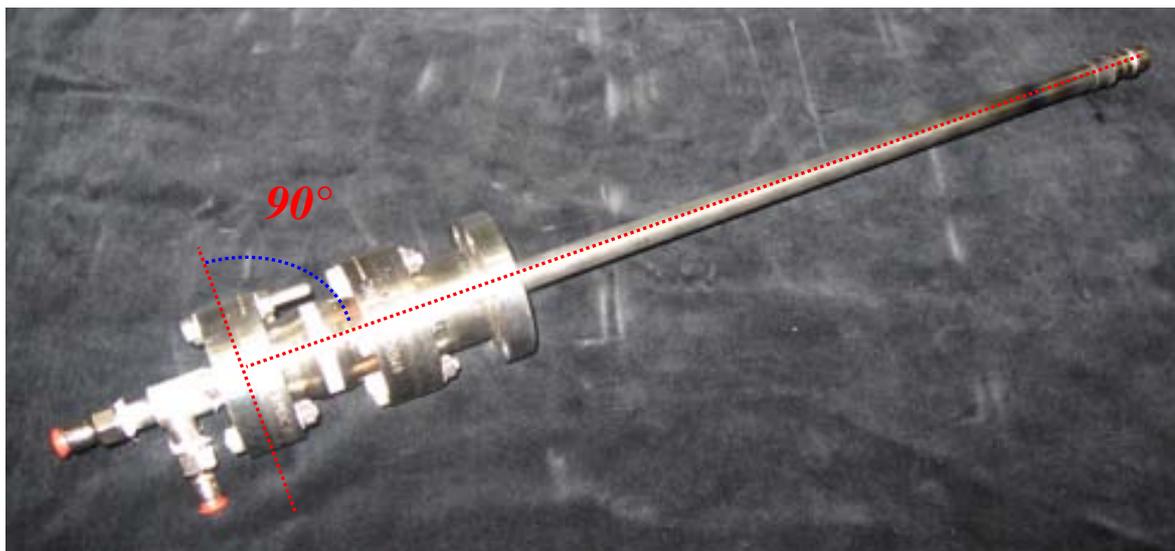
$$0,58 : \left( \frac{A^{Nb}}{A^{Sn}} = 1 \right) = 3 : \left( \frac{A^{Nb}}{A^{Sn}} \right)$$

da cui si ricava che  $\left( \frac{A^{Nb}}{A^{Sn}} \right) \approx 5,2$ . In riferimento alla Figura 4-22 si vede che

$$A^{Nb} = 2\pi r \cdot h \cdot 2 \approx 528 \text{ mm}^2$$

$$A^{Sn} = 2\pi r \cdot h \approx 88 \text{ mm}^2$$

il cui rapporto è 6. Si è scelto di approssimare il rapporto da 5,2 a 6 riducendo l'area dello Sn dal momento che la resa di sputtering in prossimità delle wing di Nb non è ottimale ma è minore.

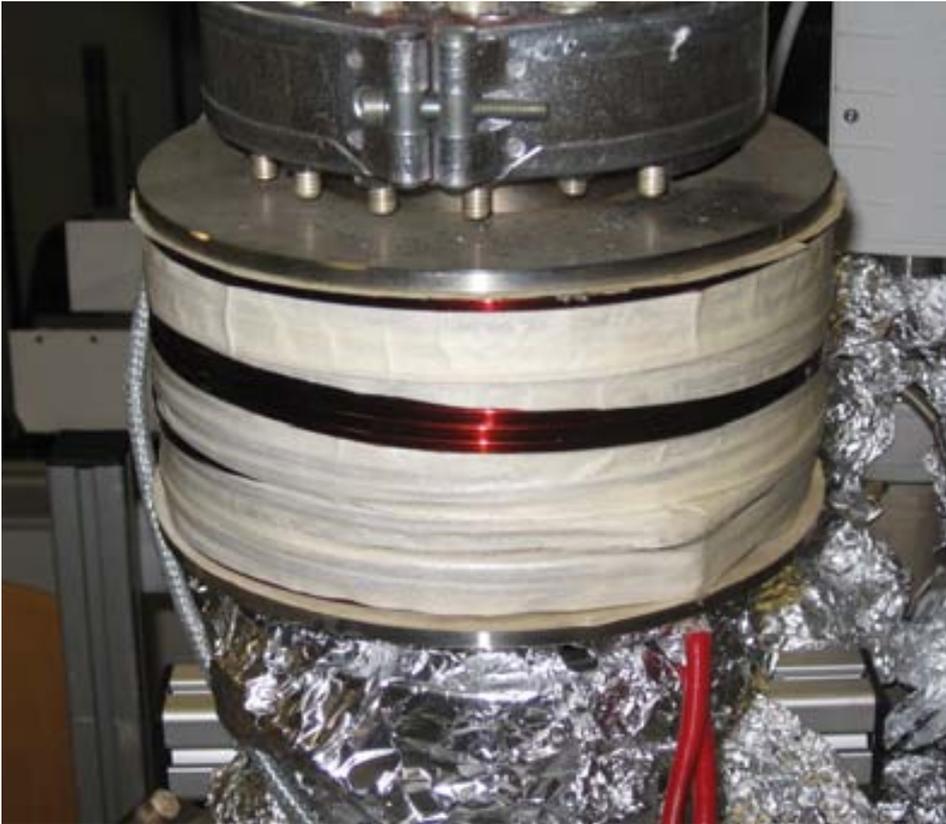


*Figura 4-23 Fotografia dell'intero catodo e del post-magnetron (in testa). In questo caso sono state riscontrate difficoltà nel garantire, in fase di saldatura, la perpendicolarità tra l'asse del catodo ed il piano della flangia CF 35 a potenziale, e inoltre difficoltà nel mantenere una stretta tolleranza di parallelismo col detto asse (pochi decimi di grado su una lunghezza di oltre 40 cm) dell'intero tubo a potenziale e dello schermo a massa. Tali stringenti condizioni di tolleranza si sono rese necessarie per evitare il contatto tra il post-magnetron e la cavità. Basti pensare, infatti, che il diametro esterno delle wing di Nb è di 17 mm, mentre il diametro interno della cavità è di 20 mm, quindi si ha un gioco di meno di 1,5 mm tra cavità e post-magnetron. Ma anche in questo caso l'abilità del meccanico, che ha utilizzato delle maschere calibrate per effettuare le saldature, ha ridotto di molto i punti critici che avrebbero potuto compromettere l'allineamento alla cavità. Il resto è stato compensato dagli accorgimenti tecnici, come il serraggio asimmetrico delle flangie unito all'utilizzo del tester per evidenziare il contatto cavità-magnetron, adottati dall'operatore durante il collaudo e la messa in opera.*



*Figura 4-24 Fotografia del target montato ed eroso dopo 6 ore di sputtering.*

### LA BOBINA

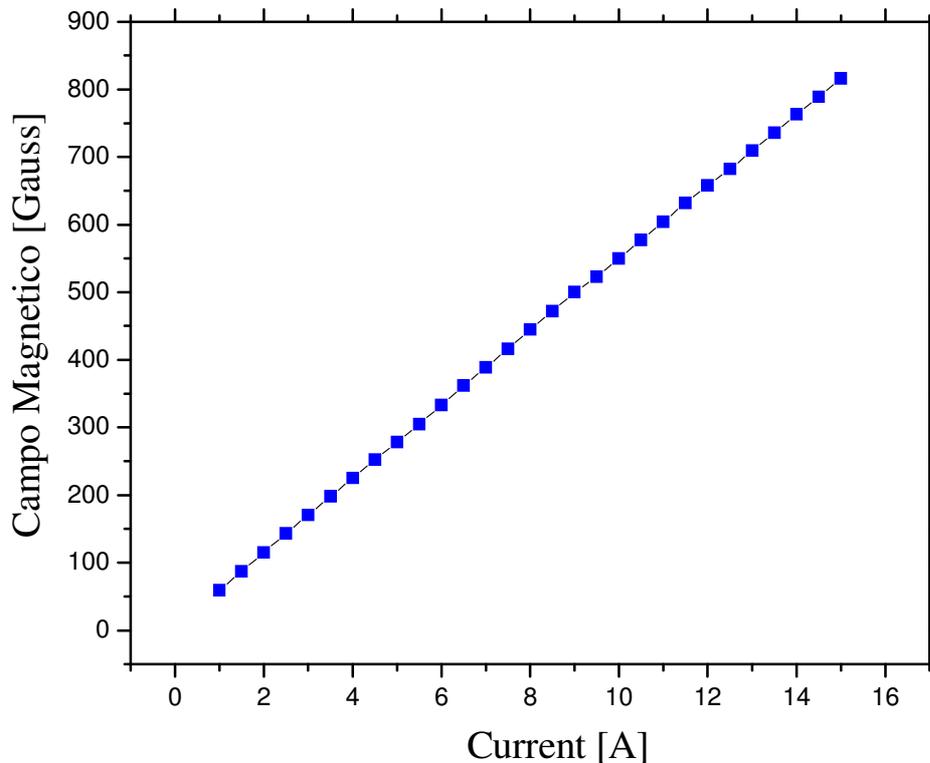


*Figura 4-25 La bobina montata nel sistema da sputtering. La realizzazione della bobina è stata affidata alle sapienti mani di un avvolgitore di lunghissima esperienza. La gestione iniziale della bobina ha destato un po' di preoccupazione per via del riscaldamento per effetto Joule del filo di rame e il rischio di fusione dell'isolamento dello stesso, tuttavia nel tempo si è rivelata molto affidabile anche dopo diverse ore di esercizio ad alta intensità di corrente.*

La bobina, Figura 4-25, è costituita da 720 avvolgimenti, eseguiti direttamente su una cilindro di acciaio, per camere da vuoto, munito di due flangie CF 100 alle estremità, di una piattina di rame a sezione rettangolare di 1×4 mm, smaltata con poliestere e amidimide in grado di sopportare temperature fino a 200°C e con tensione di rottura del dielettrico di 1,5 KV ad alte temperature.

Il campo magnetico generato è funzione dell'intensità di corrente che scorre nelle spire, in Figura 4-26 è riportata la curva sperimentale dell'intensità del campo magnetico in funzione dell'intensità di corrente per la nostra bobina. Il campo è misurato al centro della bobina, dove è massimo. Per precauzione, durante il test, l'intensità della corrente non è stata aumentata oltre i 16 A per evitare di fondere l'isolamento del filo. Infatti a correnti molto elevate il riscaldamento per effetto Joule della piattina è notevole, anche per pochi

minuti di esercizio. Tuttavia per pochi secondi si è aumentata la corrente fino a 25 A misurando un campo di 0,12 Tesla.

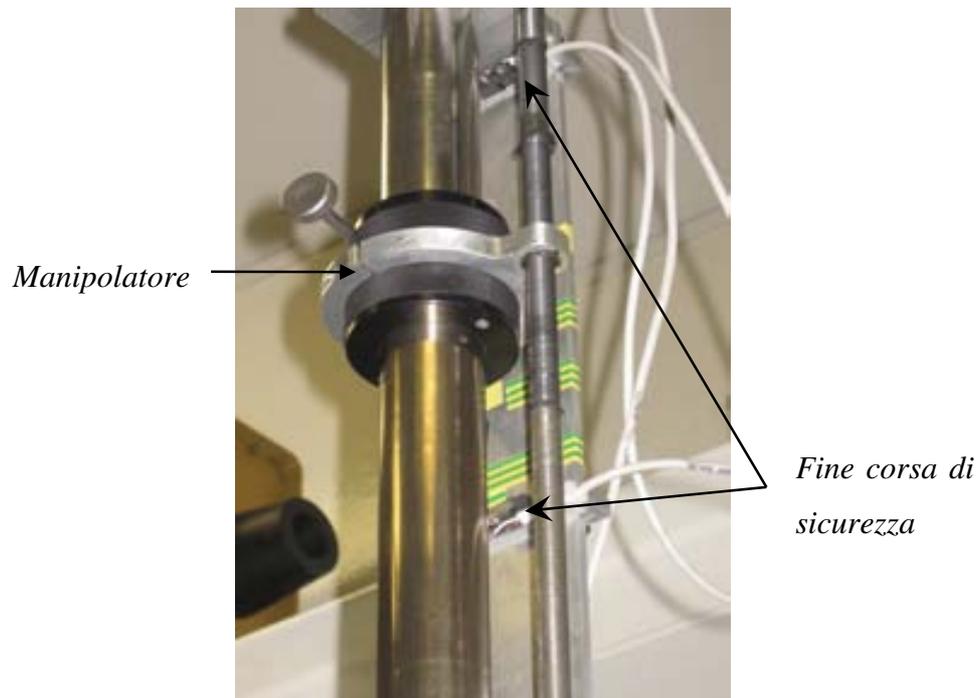


*Figura 4-26 Grafico sperimentale dell'intensità del campo magnetico contro l'intensità della corrente per la nostra bobina.*

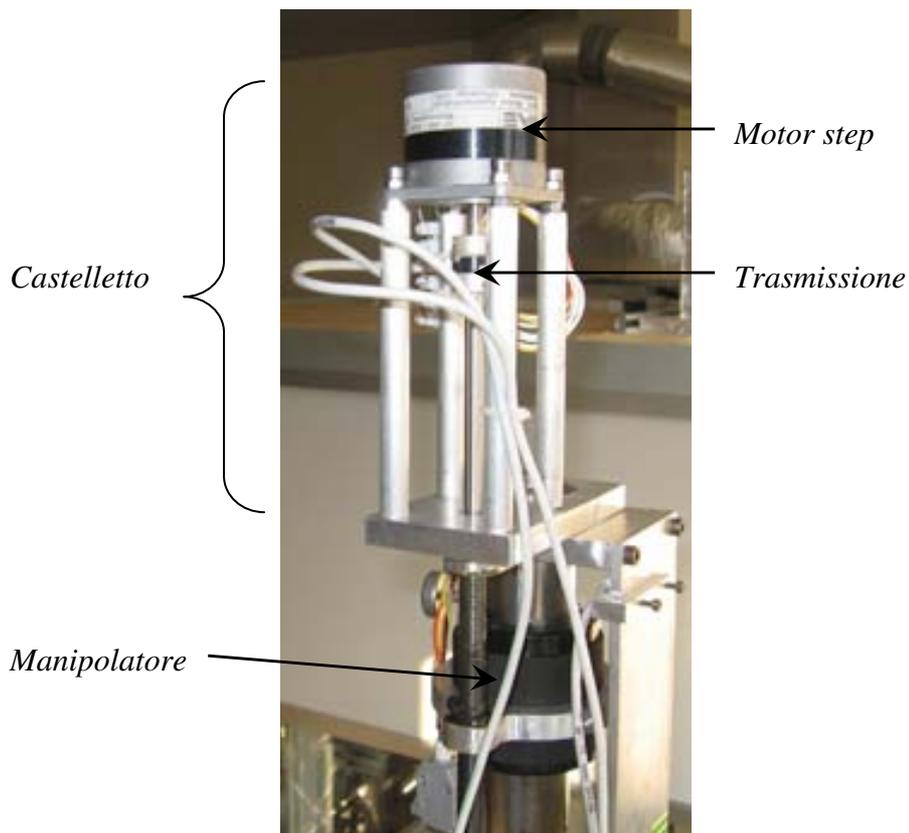
### **IL PASSANTE LINEARE**



*Figura 4-27 Fotografia del passante lineare motorizzato durante una fase di montaggio della cavità all'estremità sinistra dell'asta. Il sistema di fissaggio lascia all'operatore un, seppur piccolo, grado di correzione dell'allineamento cavità – catodo.*



*Figura 4-28 Dettaglio del manipolatore fissato all'asta filettata attraverso un anello di alluminio.*



*Figura 4-29 Dettaglio del castelletto sul quale è fissato il motor step che trasmette la rotazione all'asta filettata muovendo il manipolatore.*

L'assemblaggio di tutti i componenti è avvenuto in una seconda camera da vuoto del sistema 4 camere, mostrato in Figura 4-30. Ad una terza camera è stata sostituita con il sistema di ricottura delle cavità 6 GHz. Tale sistema consiste in una fornace di INCONEL<sup>®</sup>, corredata di una flangia CF 100 raffreddata, e un riscaldatore esterno che funge anche da supporto per la fornace.

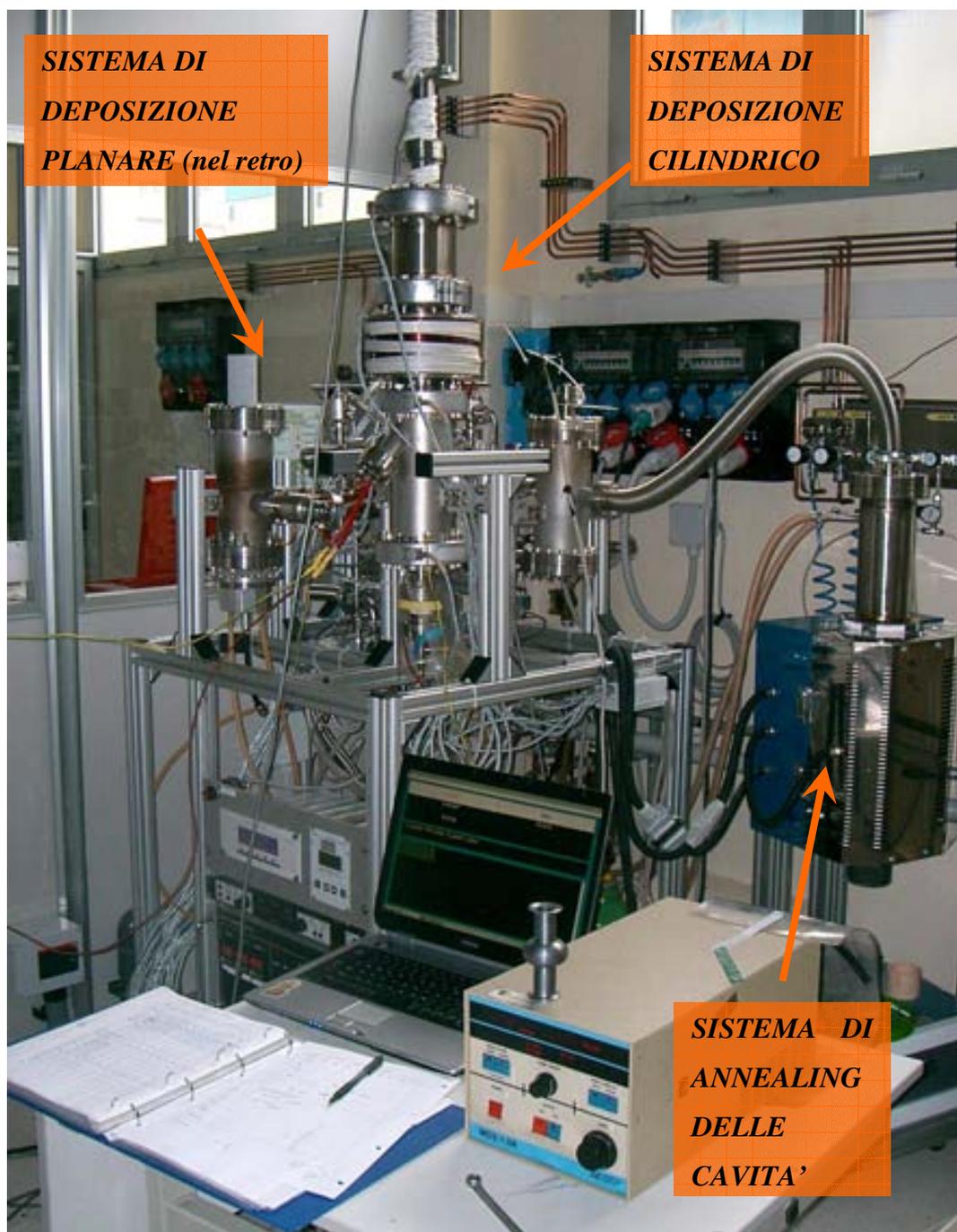


Figura 4-30 Il sistema 4 camere fotografato in un momento operativo. Si notano il PC per il controllo della movimentazione della cavità e l'alimentatore MDX.

Durante i primi collaudi sono stati riscontrati due punti critici nella gestione del sistema del sistema da sputtering in cavità. Il primo, già anticipato in precedenza, riguarda l'allineamento tra il post magnetron e la cavità che, se non ottimale porta al contatto tra i due rendendo vani i tentativi di deposizione. Il secondo riguarda il concreto rischio di fusione del target di Sn durante lo sputtering, dal momento che la sua temperatura di fusione è di 231,93 °C. Entrambe le problematiche sono state affrontate e superate con successo con la pratica e accorgimenti tecnici.

Il problema di allineamento è stato affrontato, a monte, realizzando il post magnetron e il porta cavità (fissato al passante) con tolleranze di parallelismo molto strette. Analogamente, in fase di montaggio, non potendo vedere direttamente all'interno della camera da vuoto si è utilizzata una telecamera intraorale, generalmente utilizzata dai dentisti, per avere una visione dell'eventuale punto di contatto segnato dal suono del tester che chiude il circuito esterno tra catodo e camera. Una volta evidenziato il contatto la sola cosa da fare era stringere in modo asimmetrico la flangia che collega il catodo alla camera ristabilendo la giusta distanza tra post-magnetron e cavità.

Il problema di fusione del target di stagno, il cui effetto è mostrato in Figura 4-31, si è affrontato, a monte, realizzando un efficiente raffreddamento della testa del catodo su cui è accoppiato il target e poi cercando in modo empirico quale fosse la potenza critica di sputtering che potesse supportare il post magnetron prima di fondere.



*Figura 4-31 Il target di Sn fuso e colato sul Nb e sullo schermo a massa.*

La fase di progettazione, realizzazione, assemblaggio e collaudo dei componenti appena presentati ha rappresentato la parte centrale del lavoro di tesi, di circa 4 mesi, la parte finale invece è stata spesa alla messa a punto dell'intero sistema e alla realizzazione delle deposizioni su porta campioni e cavità in Nb.

## L'esperimento

La *linea guida* scelta per la realizzazione una cavità depositata con multilayer di Nb e Sn con il post magnetron si è basata sulla movimentazione lineare della cavità al fine di creare un ricoprimento omogeneo al suo interno. Quindi si è effettuato l'annealing della cavità per formare la fase Nb<sub>3</sub>Sn.

La *linea di azione* scelta è stata la seguente:

➤ Trattamento superficiale delle cavità di Nb fungenti da substrato

Buratto con media sferiche di carburo di silicio

Primo trattamento chimico BCP 1h

Trattamento termico 900°C 4h

Elettrolucidatura 4h

Secondo trattamento chimico 2h

Risciacquo ad ultrasuoni in acqua deionizzata.



*Figura 4-32 Finitura interna della cavità di Nb dopo l'elettrolucidatura. Si notano i grani cristallini.*

La procedura utilizzata è stata sempre la medesima per tutte e tre le cavità e per i campioni di Nb montati nel porta campioni.

➤ Montaggio della cavità e del porta campioni al passante

Il fissaggio consiste in due semicerchi di acciaio che stringono il bordo estremo ripiegato della cavità ad un piattello circolare forato fissato al passante lineare attraverso 4 viti M8.

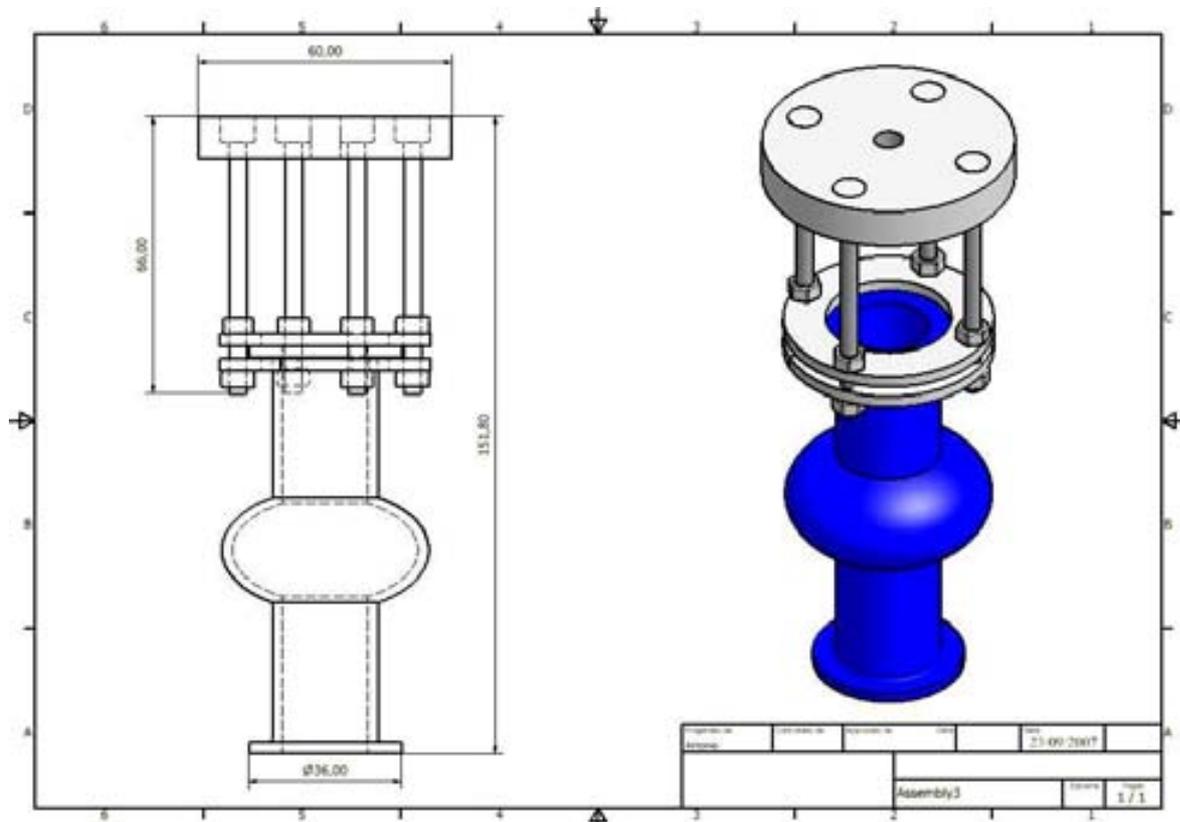


Figura 4-33 Tavola e immagine del porta cavità.

Di come si è effettuata la regolazione fine dell'allineamento cavità-catodo è stato già parlato. Oltre alla deposizione in cavità è stato realizzato un portacampioni di acciaio che potesse supportare campioni, a forma di barretta, di Nb che simulassero la superficie della cavità alla giusta distanza dal post magnetron. In Figura 4-34 si vede fotografato il porta campioni, si notano le barrette di Nb a due distanze differenti rispetto l'asse del cilindro.

La barretta più lontana simula la superficie della cella della cavità mentre la barretta più vicina simula la distanza del cutoff della cavità dal post magnetron. Il porta campioni si fissa allo stesso modo della cavità.

Quindi, terminata questa fase, si è chiusa la camera e si è fatto il vuoto.

(tempo di esecuzione 30', tempo di raggiungimento, attraverso baking, del vuoto desiderato ~50h)



<i>Substrato</i>	<i>Tipo di moto</i>	<i>Velocità per singolo passaggio [s]</i>	<i>Tempo di deposizione [min]</i>	<i>Spessore stimato [nm]</i>	<i>Temperatura di annealing [°C]</i>	<i>Tempo di annealing [min]</i>
<b>Zaffiro</b>	Costante	10	30	500	850	60
<b>Niobio</b>	Variabile	5 cutoff 10 cella 5 cutoff	60	~1000	950	60
<b>Cavità – 1</b>	Costante	12	50	~7/800	850	60
<b>Cavità – 2</b>	Variabile	7 cutoff 12 cella 7 cutoff	90	~1400	850	60
<b>Cavità – 3</b>	Variabile	12 cutoff 20 cella 12 cutoff	140	~2000	950	120

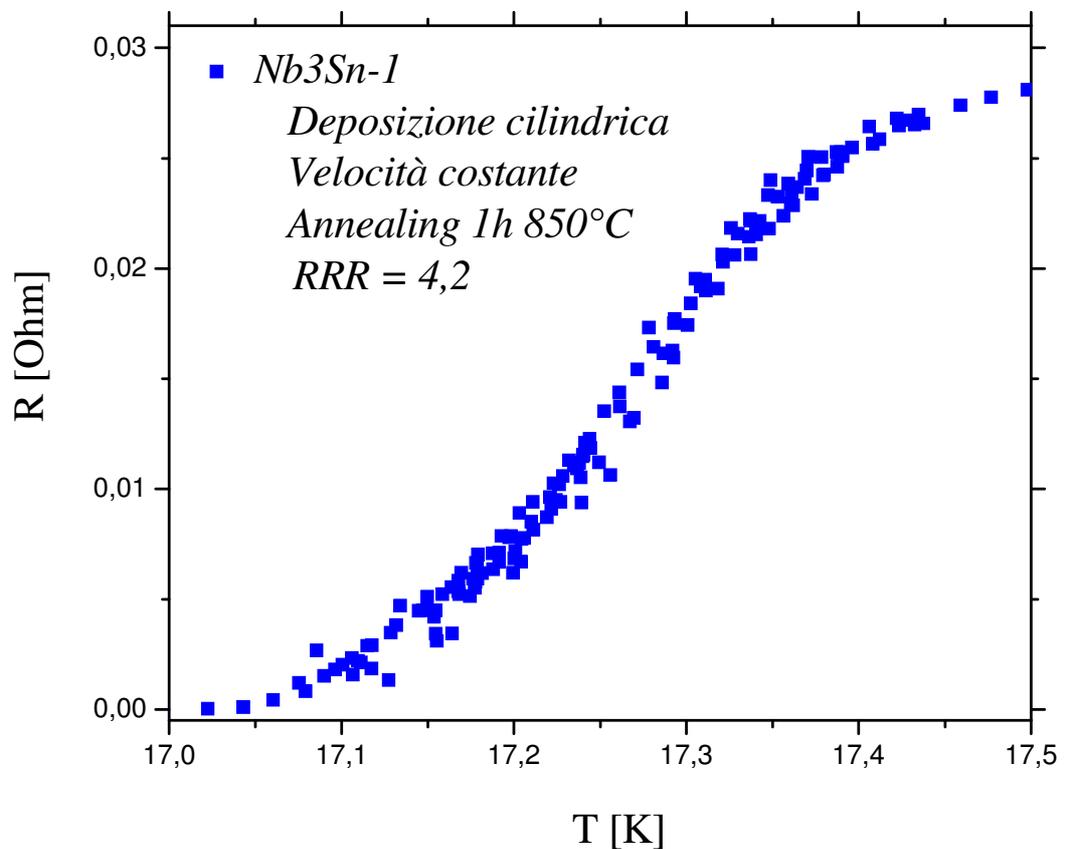
*Tabella 4-4 Tabella riassuntiva delle deposizioni effettuate. Sono indicati il tipo di moto dato alla cavità, costante o variabile in velocità, quindi la velocità di movimento per ogni segmento (divisi in cut-off e cella). Sono indicati anche il tempo totale di deposizione, una spessore stimato del film depositato quindi la temperatura e il tempo di annealing di campioni e cavità nella fornace.*

Per tutte le varie deposizioni sono state effettuate le caratterizzazioni. Per la deposizione su zaffiro si è misurato lo spessore del film e la  $T_c$ , per i film depositati su Nb si è effettuata una analisi XRD mentre l'attenzione maggiore è stata posta nella misura RF delle tre cavità prodotte.

## 4.2.5 Risultati configurazione cilindrica

### ► Deposizione su zaffiro

E' stata una delle prime prove eseguite ed è consistita in una deposizione a velocità costante di circa 1 cm/s per una escursione di 10 cm (lunghezza della cavità), il substrato si trovava alla distanza della superficie della cella dal post magnetron. Lo spessore del film misurato dopo la deposizione è risultato di circa 500 nm e la sua temperatura critica di 17,27 K con  $\Delta T_c = 0,13$  K. In Figura 4-35 è mostrata la transizione superconduttiva del campione.



*Figura 4-35 Transizione superconduttiva del primo campione depositato su zaffiro. Il campione ha una buona  $T_c$  e presenta una transizione abbastanza stretta in aggiunta il suo RRR è più alto rispetto a quello dei migliori campioni planari.*

Purtroppo anche per questi campioni depositati su zaffiro si è riscontrato lo stesso problema notato per i campioni prodotti in configurazione di deposizione planare. La mancanza dello strato cuscinetto di Nb compromette la stabilità del film depositato durante il trattamento termico il quale si delamina irreparabilmente. Al problema non si può porre rimedio dato che con questo sistema non è possibile depositare singolarmente niobio.

## ► Deposizione su Nb

La deposizione su campioni di Nb è avvenuta grazie al portacampioni descritto in precedenza. I segmenti di Nb corrispondenti alla cella e al cut-off della cavità sono stati trattati termicamente a 950°C per 1h, quindi si sono acquisiti i diffrattogrammi XRD riportati in seguito per i due campioni.

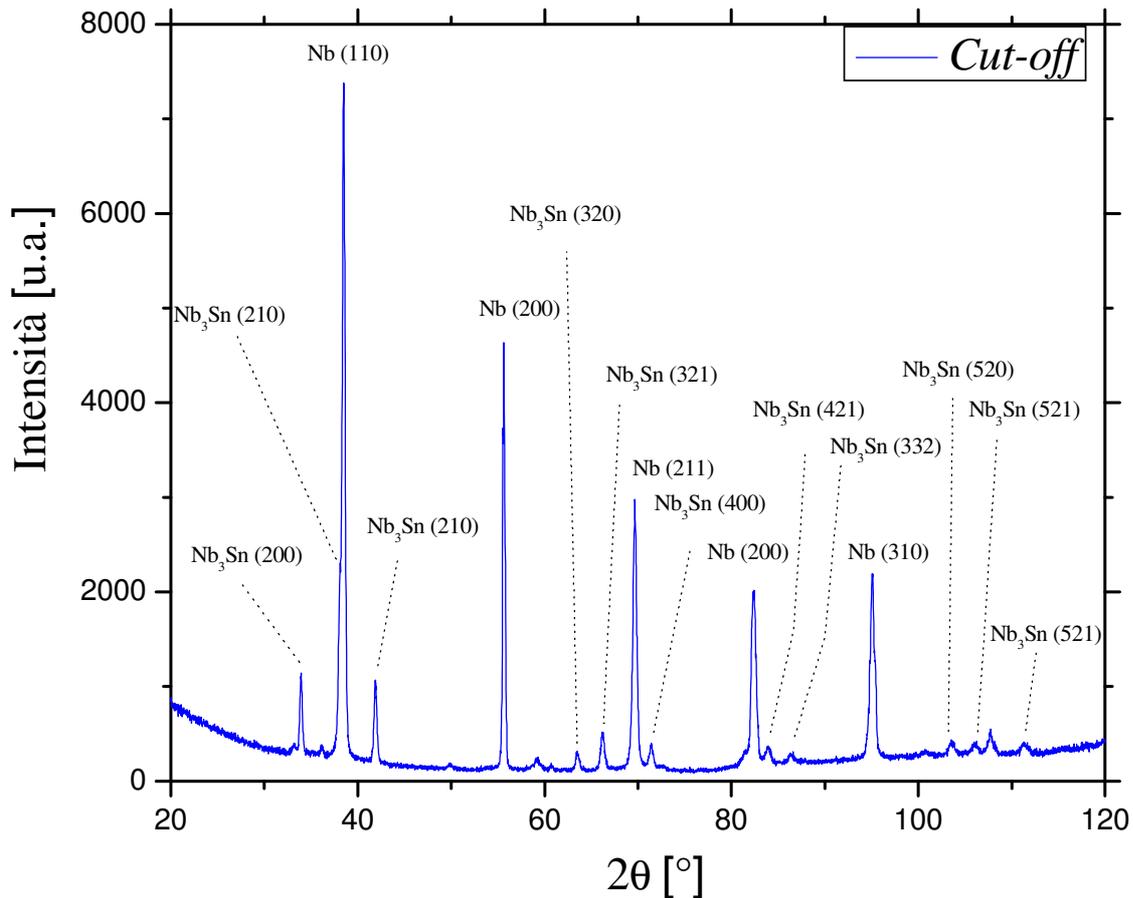


Figura 4-36 Diffrattogramma del campione relativo alla posizione del cut-off. L'incidenza del fascio al solito è radente, si notano i picchi più intensi relativi al Nb del substrato e i picchi relativi al Nb<sub>3</sub>Sn del film formato.

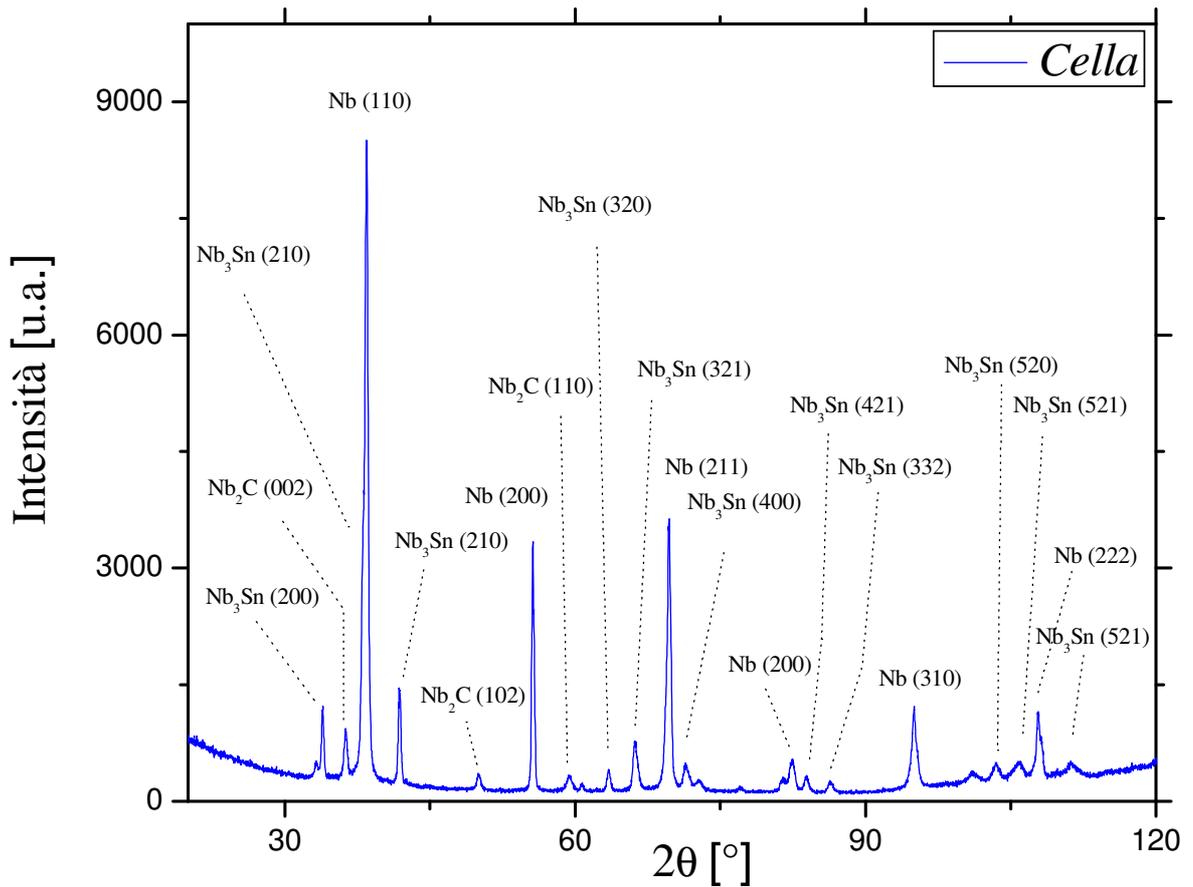


Figura 4-37 Diffrattogramma relativo alla posizione della cella. L'incidenza del fascio al solito è radente, si notano i picchi più intensi relativi al Nb del substrato e i picchi relativi al Nb<sub>3</sub>Sn del film formato. Si notano anche dei picchi relativi alla fase carburo di niobio Nb<sub>2</sub>C. La presenza di carbonio nel film è ingiustificata e trova difficile spiegazione. Il momento più probabile nel quale possa avvenire la contaminazione è durante il trattamento termico nella fornace da UHV. Infatti residui carboniosi possono essere stati liberati dalle pareti della camera, che per irraggiamento scalda i campioni a 950°C, i quali sono stati adsorbiti dal film formando il composto di Nb<sub>2</sub>C. E' noto che la presenza, anche in tracce, di contaminanti come il carbonio, peggiorano drasticamente le proprietà superconduttive della fase A15 e conseguentemente le proprietà in radiofrequenza.

► Delle tre cavità depositate con le modalità riportate in tabella Tabella 4-4 si sono misurate le proprietà RF, con la tecnica descritta al paragrafo 3.4, i cui risultati sono riportati in Figura 4-38.

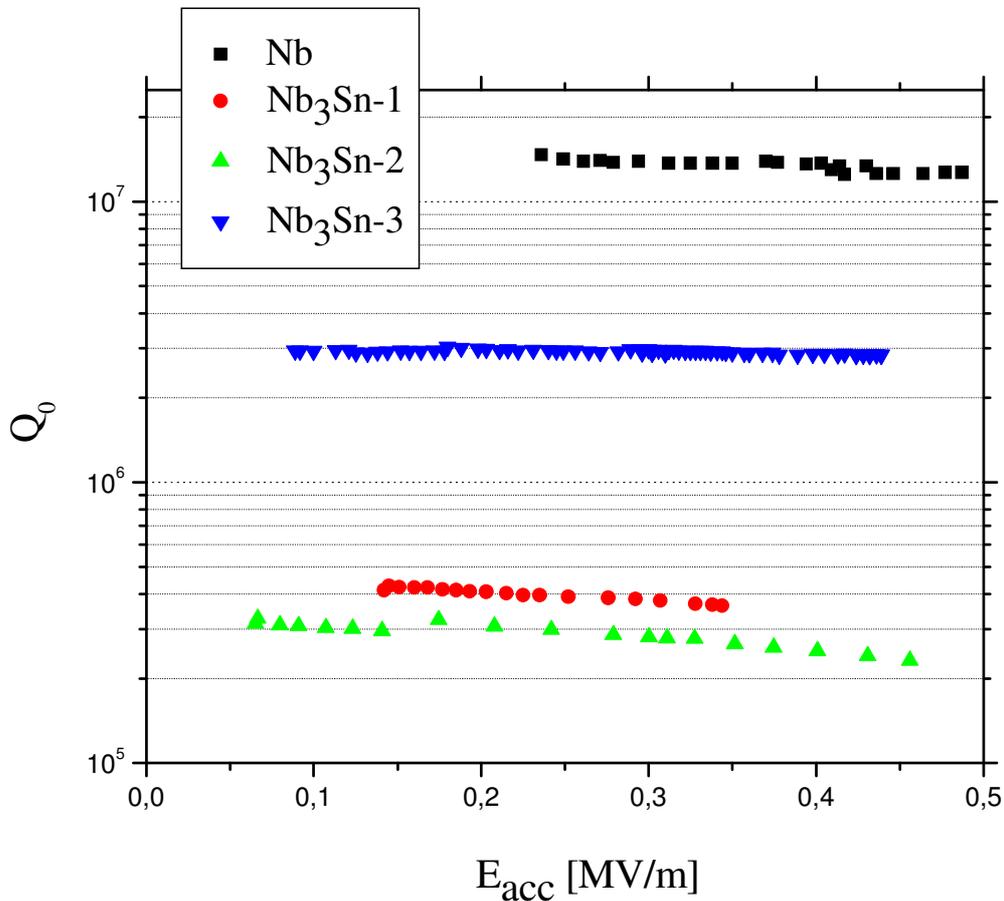


Figura 4-38 Grafico dell'andamento del fattore di merito in funzione del campo accelerante per le tre cavità in Nb<sub>3</sub>Sn prodotte e per una delle migliori cavità in Nb, utile al confronto. Dal grafico si vede che il fattore di merito delle cavità da noi prodotte è inferiore rispetto a quelle di Nb bulk tuttavia la terza deposizione ha avuto un netto incremento rispetto alle prime due deposizioni. Questo fatto fa ben sperare per il futuro infatti man mano che eseguiamo deposizioni e si raffina il metodo il  $Q$  sale.

La resistenza superficiale delle tre cavità è stata calcolata tramite la relazione (I-5) con un valore per il fattore geometrico  $G$  di  $270 \Omega$ . Di seguito sono riportati i valori di  $R_s$

$R_s$ (Nb <sub>3</sub> Sn-1)	632 $\mu\Omega$
$R_s$ (Nb <sub>3</sub> Sn-2)	861 $\mu\Omega$
$R_s$ (Nb <sub>3</sub> Sn-3)	91 $\mu\Omega$





# CONCLUSIONI

## 4.3 Conclusioni configurazione planare

Nel tentativo di sintetizzare la fase superconduttiva A15 di Nb<sub>3</sub>Sn per sputtering, sfruttando la tecnica multilayer, si è allestito un sistema di deposizione da UHV costituito da due magnetron planari di Nb e Sn, contrapposti a distanza di 14 cm l'uno dall'altro, in grado di depositare, su portacampioni rotante, un super-reticolo composto di strati alternati di Nb e Sn. Quindi un successivo trattamento termico di interdiffusione dei multilayer ha prodotto la formazione della fase cercata.

Le misure di  $T_c$ ,  $\Delta T_c$  e  $RRR$  dei campioni prodotti dimostrano che è stata sintetizzata la fase Nb<sub>3</sub>Sn, di ottima qualità, per rapporti alti tra le correnti dei magnetron di Nb e Sn e per temperature di trattamento termico elevate, tipicamente 930°C.

Le informazioni ricavate dai diffrattogrammi ottenuti dalla diffrazione dei raggi X confermano le conclusioni tratte dalle analisi di  $T_c$ ,  $\Delta T_c$  e  $RRR$ . I diffrattogrammi dei migliori campioni, trattati termicamente alle temperature più alte, mostrano l'esclusiva presenza dei picchi relativi alla fase Nb<sub>3</sub>Sn. Viceversa, i diffrattogrammi dei campioni trattati a temperature minori mostrano la presenza di fasi Nb/Sn spurie, evidenza del fatto che le temperature di trattamento inferiori ai 930°C sono insufficienti alla formazione della fase A15 Nb<sub>3</sub>Sn.

La tecnica di deposizione di multilayer e del successivo annealing si è rivelato un metodo molto efficace e in grado di essere applicato anche in altri casi di sintesi di composti superconduttori.

Inoltre si è riscontrato che aumentando la temperatura di trattamento termico le proprietà superconduttive si mantengono ottime e non sembrano risentire molto delle variazioni in composizione di Nb e Sn. Questo fatto, unitamente alla bontà del metodo della diffusione termica di multilayer, può rendere più agevole l'approccio allo studio di tecniche di sputtering di super-reticoli di Nb e Sn depositati in cavità di Nb.

## 4.4 Conclusioni configurazione cilindrica

Riscontrati gli ottimi risultati ottenuti attraverso la deposizione di multilayer in configurazione planare si sono intraviste concrete possibilità di successo nella sintesi della fase di Nb<sub>3</sub>Sn all'interno di cavità risonanti superconduttrici al fine di testarne le proprietà in radiofrequenza.

Per questo motivo è stato concepito, progettato, realizzato e messo appunto un sistema post magnetron sputtering per la deposizione in geometria cilindrica, all'interno di cavità di prova 6 GHz, di multilayer di Nb e Sn. Un successivo trattamento termico del substrato su cui è stato depositato il super-reticolo serve a garantire l'interdiffusione dei layer e alla formazione della fase Nb<sub>3</sub>Sn.

Terminata la fase di collaudo l'analisi dei primi campioni ottenuti su substrati di zaffiro e Nb ha subito confermato la bontà dell'intero sistema.  $T_c$ ,  $\Delta T_c$  e  $RRR$  del campione su zaffiro sono di buon livello, l'analisi XRD dei film depositati su Nb confermano la presenza della fase A15. Tuttavia in alcuni casi si notano dei picchi di carburo di niobio la cui presenza, anche se in piccola percentuale, è ingiustificata. La causa della presenza di carbonio potrebbe essere frutto di una episodica contaminazione dei campioni in fase di annealing, a 930°C, dovuta al degasaggio dalle pareti della fornace. Il problema deve comunque essere risolto in quanto, anche se in tracce, la presenza di contaminanti nel film pregiudica le proprietà superconduttive dalla fase A15 e quindi anche le proprietà RF.

Dopo gli incoraggianti risultati sui campioni si è deciso di depositare i multilayer all'interno delle cavità 6 GHz.

La superficie interna delle cavità è stata pre-trattata, utilizzando un protocollo chimico già sviluppato in precedenti lavori, atto a garantire l'ottenimento delle migliori condizioni di pulizia e rugosità superficiale al fine di promuovere l'ottimale adesione del film depositato.

Sono state eseguite tre deposizioni su tre cavità, affinando per ogni deposizione la tecnica, quindi si è eseguita la caratterizzazione del prodotto attraverso la misura del fattore di merito delle cavità. Sebbene il  $Q$  delle cavità in Nb<sub>3</sub>Sn sia risultato preliminarmente inferiore al  $Q$  delle migliori cavità in Nb, si è riusciti a trovare in sole tre deposizioni un deciso trend di miglioramento. Avendo ancora una pleora di parametri da variare, c'è buona probabilità di superare le attuali prestazioni del Nb in cavità.

Sviluppi futuri fanno quindi ben sperare. Occorre uno studio sistematico delle numerose variabili che intervengono nella deposizione per sputtering in geometria cilindrica e su forme complesse come la cella delle cavità e inoltre sono da esplorare anche

rapporti tra le aree dei target di Nb e Sn diversi da quello testato al fine di identificare la stechiometria ottimale. A tal proposito sono già stati disegnati e realizzati altri due target con stechiometria in eccesso e in difetto di Sn, rispetto a quella da noi calcolata, che se utilizzati in futuro per la deposizione in cavità serviranno come termine di paragone rispetto a quelle prodotte in questo lavoro.

In conclusione il candidato attirato dalle possibilità di rivoluzionare la tecnologia di costruzione delle cavità superconduttrici, agli inizi di questo elaborato, ha mirato fin da subito alla realizzazione di prototipi di cavità a 6 GHz che dimostrassero l'applicabilità dei materiali A15. Il lavoro si è dimostrato più lungo ed articolato di quanto sperato inizialmente. D'altro canto passo dopo passo, dai campioni planari alla sintesi di film omogenei, dalla deposizione in cavità all'ottenimento di  $T_c$  di 18 K, lo scrivente si è reso conto che il problema è risolvibile e che avendo un chiaro piano di quello che occorre fare, il segreto del successo sta unicamente nella possibilità di lavorare con costanza e sistematicità mettendo questa ricerca al centro dei propri obiettivi personali.

E' pur vero che la comunità scientifica si è posta il problema dell'applicabilità dei materiali A15 da circa 20 anni, senza ancora risolverlo. Tuttavia questa considerazione anziché scoraggiarci, non potrebbe fungere da miglior molla per spingere sia il sottoscritto che i suoi colleghi a desiderare irresistibilmente di risolvere il problema in ambito patavino, e grazie all'ausilio della Scienza dei Materiali da cui sono stato rapito negli ultimi 5 anni.



# BIBLIOGRAFIA

---

- <sup>1</sup> V. Palmieri, “*Superconducting Resonant Cavities*”, European training on technologies and industrial application of superconductivity, LNL-INFN (REP) 051/91, Sept. 1991
- <sup>2</sup> N.W.Ashcroft, N.D.Mermin, *Solid State Physics*, Ed. Brooks/Cole, 2001
- <sup>3</sup> Lynton E. A. “*Superconductivity*”, Ed. John Wiley & Sons, 1962, New York.
- <sup>4</sup> C.Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, Ed. Wiley & Sons, 1986
- <sup>5</sup> H. Padamsee, J. Knobloch, T. Hays, *RF Superconductivity for Accelerators*, John Wiley & Sons, New York, Stati Uniti, 1998.
- <sup>6</sup> Hasan Padamsee, “*The science and technology of superconducting cavities for accelerators*”, *Supercond. Sci. Technol.* 14 (2001) R28–R51
- <sup>7</sup> D.C. Mattis e J. Bardeen, *Phy. Rev.* **111**,412 (1958)
- <sup>8</sup> A.Godeke, M.C.Jewell, C.M.Fischer, A.A.Squitieri, P.J.Lee, D.C.Larbalestier, “The Upper Critical Field of Filamentary Nb<sub>3</sub>Sn conductors”, *Journal of Applied Physics*, 2005
- <sup>9</sup> M.Peiniger, M.Hein, N.Klein, G.Müller, H.Piel, P.Thüms, “Work on Nb<sub>3</sub>Sn Cavities at Wuppertal”, *Proceedings of the III Workshop on RF Superconductivity*, 503-531
- <sup>10</sup> Nicola Pretto, Tesi di Laurea “*Preparazione e studio di film superconduttori di nb<sub>3</sub>sn e v<sub>3</sub>si per applicazione in cavita' risonanti in radiofrequenza*”
- <sup>11</sup> S.M. Deambrosis, G. Keppel, V. Rampazzo, C. Roncolato, R.G. Sharma and V. Palmieri, *Physica C*, Vol 441, Issues 1-2, 108-113, (2006)
- <sup>12</sup> S.DeStefano, A.DiChiara, G.Peluso, L.Maritano, A.Saggese, R.Vaglio, “Properties of Thermally Diffused V<sub>3</sub>Si Films”, *Cryogenics*, Vol.22, August 1984
- <sup>13</sup> Federico Della Ricca, Tesi di Master in “Trattamenti di Superficie Applicati a Tecnologie Meccaniche Innovative per l’Industria” titolo “Preparazione di un protocollo di deposizione magnetron sputtering di films sottili di nitruro di titanio”