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

NUOVE CONFIGURAZIONI MAGNETRON SPUTTERING TIPO "ENHANCED IONIZATION DISCHARGE" PER LA DEPOSIZIONE DI FILM SOTTILI DI NIOBIO IN CAVITÀ ACCELERATRICI PER COLLIDER LINEARI DI NUOVA GENERAZIONE

RELATORE

Prof. V. PALMIERI

CORRELATORE

Dott. N. PATRON

LAUREANDO

CRISTIAN PIRA

Matricola n° 530613 SIM

Anno Accademico 2006/2007

A Nadia

Alla mia famiglia

Quando il gigante lo scoperchiò, il cofano lasciò sfuggire un alito glaciale. Dentro c'era soltanto un enorme blocco trasparente, con infiniti aghi interni nei quali si frantumava in stelle colorate il chiarore del crepuscolo. Sconcertato, sapendo che i bambini aspettavano una spiegazione immediata, José Arcadio Buendìa si azzardò a mormorare:
"È il diamante più grande del mondo."
"No," corresse lo zingaro. "È ghiaccio."
José Arcadio Buendìa, senza capire, allungò la mano verso il blocco, ma il gigante gliela scostò:
"Altri cinque reales per toccarlo," disse. José Arcadio Buendìa li pagò, e allora mise la mano sul ghiaccio, e ve la tenne per diversi minuti, mentre il cuore gli si gonfiava di timore e di giubilo al contatto col mistero. Senza sapere cosa dire, pagò altri dieci reales perché i suoi figli vivessero la prodigiosa esperienza. Il piccolo José Arcadio si rifiutò di toccarlo. Invece, Aureliano fece un passo avanti, appoggiò la mano e la ritirò subito. "Sta bollendo," esclamò spaventato. Ma suo padre non gli fece caso. Ubriacato dall'evidenza del prodigio, in quel momento si dimenticò della frustrazione delle sue imprese deliranti e del corpo di Melquíades abbandonato all'appetito dei calamari. Pagò altri cinque reales, e con la mano appoggiata al blocco di ghiaccio, come se stesse rendendo testimonianza sul testo sacro, esclamò:
"Questa è la grande invenzione del nostro tempo."

Gabriel Garcìa Màrquez
Cent'anni di solitudine

INDICE

INTRODUZIONE I

0.1 CONTESTO SCIENTIFICO E SCOPO DI QUESTO LAVORO V
0.2 WBS VII

parte 1 - Premesse Teoriche

CAPITOLO 1 1
FONDAMENTI SULLE CAVITÀ ACCELERATRICI IN RADIOFREQUENZA

1.1 CAVITÀ ACCELERATICI IN RADIOFREQUENZA 2
1.1.1 PRINCIPI DI FUNZIONAMENTO 2
1.1.2 CAVITÀ ACCELERATRICI SUPERCONDUTTIVE 4
1.2 PROPRIETÀ ELETTRICHE DEI METALLI 6
1.2.1 LA RESISTIVITÀ ELETTRICA DEI METALLI 6
1.2.2 EFFETTO PELLE 7
1.3 PROPRIETÀ ELETTRICHE DEI MATERIALI SUPERCONDUTTORI 10
1.3.1 CONDUCIBILITÀ CON IL MODELLO A DUE FLUIDI 10
1.3.2 CONDUCIBILITÀ CON IL MODELLO BCS 13
1.3.3 IMPEDENZA SUPERFICIALE NEL MODELLO BCS 14
1.3.3.1 CAUSE DELLA RESISTENZA RESIDUA 16
1.4 CONFRONTO TRA R_s SUPERCONDUTTIVO E NORMAL-CONDUTTIVO 17
1.5 IL NIOBIO 18
1.6 PROBLEMI DELLE CAVITÀ ACCELERATICI IN RF 19
1.7 CAVITÀ SUPERCONDUTTIVE NIOBIO SU RAME 20
1.7.1 VANTAGGI RISPETTO ALLE CAVITÀ SUPERCONDUTTIVE BULK 20
1.7.2 CONFIGURAZIONE STANDARD DI MAGNETRON SPUTTERING DELLE .CAVITÀ 22
1.8 IL Q-SLOPE 24
1.8.1 UN PROBLEMA DA RISOLVERE 24
1.8.2 LINEE GUIDA DELLA RICERCA ODIERNA 25

CAPITOLO 2 27
TEORIA DELLO SPUTTERING

2.1 INTRODUZIONE 28
2.2 IL PLASMA 30
2.2.1 DEFINIZIONE 30
2.2.2 TEMPERATURA DI PLASMA 31
2.2.3 NOZIONI GENERALI SUI PLASMI 32
2.2.4 IL POTENZIALE DI PLASMA 33
2.2.5 FORMAZIONE DELLO SHEATH 33

2.3 SCARICA CONTINUA IN VUOTO 35
2.3.1 CURVE DI PASCHEN 35
2.3.2 CARATTERISTICHE DELLA CURVA V-I IN VUOTO 37
2.3.2.1 SCARICA DI TOWSEND 37
2.3.2.2 SCARICA A BAGLIORE (GLOW DISCHARGE) 38
2.3.2.3 SCARICA AD ARCO (ARC DISCHARGE) 40
2.4 CONFIGURAZIONI DI SPUTTERING 41
2.4.1 SPUTTERING A DIODO 41
2.4.1.1 REGIONI NELLA SCARICA 42
2.4.1.2 MANTENIMENTO DELLA SCARICA 43
2.4.1.3 EMISSIONI SECONDARIE 44
2.4.1.4 LO SPUTTERING YIELD 45
2.4.1.5 DEPOSITION RATE E CONTAMINANTI 46
2.4.1.6 DEGASSAMENTO DELLE SUPERFICI 46
2.4.2 DC BIAS SPUTTERING 48
2.4.3 MAGNETRON SPUTTERING 49
2.4.3.1 IL MOTO DELLE CARICHE 50
2.4.3.2 CONFIGURAZIONI DI MAGNETRON SPUTTERING 51
2.4.3.3 CARATTERISTICHE TENSIONE CORRENTE 52
2.4.3.4 CONTROLLO DELLE PROPRIETÀ DEL FILM DEPOSITATO 53

parte 2 - Lavoro sperimentale sulla configurazione standard

CAPITOLO 3 59
SISTEMA DI DEPOSIZIONE TIPO CERN STANDARD

3.1 SISTEMA DI DEPOSIZIONE TIPO CERN STANDARD 60
3.1.1 IL SISTEMA DA VUOTO 60
3.1.2 IL CATODO 64
3.1.3 IL SISTEMA DI BAKING E I QUADRI ELETTRICI DI CONTROLLO 66
3.2 SUBSTRATI DI QUARZO 69
3.3 PROTOCOLLO DI LAVORO 70

CAPITOLO 4 73
TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE

4.1 MISURA DEGLI SPESSORI 74
4.1.1 APPARATO SPERIMENTALE 74
4.2 MISURA DELLE PROPRIETÀ SUPERCONDUTTIVE 76
4.2.1 IL PPMS 77
4.2.1.1 L'APPARATO SPERIMENTALE 78
4.2.2 CALCOLO DI RRR E DI T_c DALLA MISURA DELLA RESISTENZA A 77K 80
4.2.2.1 L'APPARATO SPERIMENTALE 83
4.3 ANALISI MICROSTRUTTURALE: DIFRATTOMETRIA A RAGGI X 86
4.3.1 SCANSIONE GONIOMETRICA 86
4.3.1.1 L'APPARATO SPERIMENTALE 86
4.3.2 TESSITURE 87
4.3.2.1 L'APPARATO SPERIMENTALE 88

CAPITOLO 5 93
RISULTATI DELLE CARATTERIZZAZIONI CERN STANDARD

5.1 CARATTERISTICHE DELLE DEPOSIZIONI 94
5.2 SPESSORI 95
5.3 PROPRIETÀ SUPERCONDUTTIVE 96
5.4 PROPRIETÀ MICROSTRUTTURALI 98
5.4.1 SCANSIONE GONIOMETRICA 98
5.4.2 TESSITURE 99

parte 3 - Lavoro sperimentale sulle nuove configurazioni

CAPITOLO 6 105
CONFIGURAZIONI AD ENHANCED IONIZATION DISCHARGE

6.1 INCLUSIONE DI IMPUREZZE NEL FILM 106
6.2 EFFETTO DELL'ANGOLO SULLE PROPRIETÀ DEI FILM 107
6.3 HOLLOW CATHODE 110
6.3.1 PRINCIPI FISICI DI FUNZIONAMENTO 110
6.3.2 ECCITAZIONE E IONIZZAZIONE DELL'INTERNAL PLASMA COLUMN 111
6.3.3 HOLLOW CATHODE MAGNETRON (HCM) 114
6.3.3.1 TARGET HOLLOW CATHODE MAGNETRON 116
6.4 HIGH-RATE SPUTTERING 119

CAPITOLO 7 121
PROVE PRELIMINARI CON LE NUOVE CONFIGURAZIONI DI MAGNETRON SPUTTERING

7.1 SISTEMA A QUATTRO CAMERE 122
7.1.1 IL SISTEMA DA VUOTO 122
7.1.2 IL SISTEMA DI BAKING 124
7.2 HOLLOW CATHODE MAGNETRON 126
7.2.1 MAGNETRON PLANARE DUE POLLICI 126
7.2.2 COSTRUZIONE SORGENTE HOLLOW CATHODE MAGNETRON 127
7.2.3 COSTRUZIONE SORGENTE HOLLOW CATHODE MAGNETRON 127
7.2.3.1 ACCOPPIAMENTO TRA LE SCARICHE MAGNETRON E HOLLOW CATHODE 128
7.2.3.2 CARATTERISTICA CORRENTE-TENSIONE 129
7.2.4 DEPOSIZIONE DI FILM SOTTILI DI NIOBIO 130
7.3 RISULTATI HOLLOW CATHODE MAGNETRON 132
7.3.1 CARATTERISTICHE DELLE DEPOSIZIONI 132
7.3.2 SPESSORI 133
7.3.3 PROPRIETÀ SUPERCONDUTTIVE 133
7.4 POST MAGNETRON IN REGIME DI EMISSIONE TERMOELETTRONICA 135
7.4.1 POST MAGNETRON CON TARGET A FORMA DI PARALLELEPIPEDO 136
7.4.2 POST MAGNETRON CILINDRICO Ø 12 MM 138
7.4.3 RISULTATI POST MAGNETRON CILINDRICO Ø 12 140
7.4.3.1 SPESSORI 141
7.4.4 POST MAGNETRON CILINDRICO Ø 24 MM 141
7.4.5 RISULTATI POST MAGNETRON CILINDRICO Ø 24 MM 145
7.4.5.1 SPESSORI 146
7.4.5.2 PROPRIETÀ SUPERCONDUTTIVE 147

CAPITOLO 8 151
NUOVO SISTEMA HIGH-RATE SPUTTERING PER CAVITÀ 1,5 GHZ

8.1 INTRODUZIONE 152
8.2 IL SISTEMA DA VUOTO 154
8.3 IL SISTEMA DI BAKING E LE SCATOLE DI CONTROLLO 156
8.4 IL CATODO 160
8.4.1 CATODO CON ISOLATORE ELETTRICO INTERNO 160
8.4.2 CATODO CON ISOLATORE ELETTRICO ESTERNO 163
8.4.3 GLI ALIMENTATORI 166
8.4.4 LA BOBINA 166
8.5 RISULTATI NUOVO SISTEMA PER CAVITÀ 1,5 GHZ 168
8.5.1 SPESSORI 169
8.5.2 PROPRIETÀ SUPERCONDUTTIVE 170
8.5.3 ANALISI MICROSTRUTTURALE 173
8.5.3.1 SCANSIONE GONIOMETRICA 173
8.5.3.2 TESSITURE 175
8.6 SVILUPPI FUTURI 178

INTRODUZIONE

0.1 Contesto scientifico e scopo di questo lavoro

La fisica delle particelle si trova oggi alle soglie di grandi scoperte. Gli esperimenti con acceleratori di particelle e le osservazioni del cosmo hanno puntato l'attenzione su fenomeni che non possono essere spiegati con la teoria standard. La materia oscura, l'energia oscura e la massa del neutrino richiedono una nuova fisica per essere spiegati.

Il primo passo è la ricerca del bosone di Higgs. Se esiste può essere scoperto all'LHC: il più grande acceleratore di particelle del mondo, in costruzione al CERN. La misura delle proprietà del bosone di Higgs richiederà però un *collidear* lineare con energie della scala dei TeV. LHC aprirà nuovi territori, ma un nuovo *collidear* sarà necessario per esplorarlo in dettaglio. Questa è la ragione per cui la comunità mondiale dei fisici delle particelle è concorde nel ritenere la costruzione dell'ILC (International Linear Collidear) il prossimo passo da compiere.

Due sono state le tecnologie in competizione per il nuovo *collidear*. La tecnologia superconduttiva con cavità in niobio massivo operanti a 1,3 GHz (sviluppata dal progetto TESLA) e quella normal conduttiva operante a 11,4 GHz con cavità in rame (sviluppata dai progetti NLC e GLC). Il 20 agosto 2004, a Pechino, il "Comitato Internazionale per gli Acceleratori del Futuro"(ICFA) ha costituito l'ITRP (International Technology Recommendation Panel): un gruppo di esperti incaricati di valutare le due tecnologie sulla base di criteri scientifici, economici, tecnici, organizzativi e di problemi operativi.

I dodici membri dell'ITRP, presieduto dal professor Barry Barish del "California Institute of Technology", hanno raccomandato alla comunità mondiale di Fisica Particellare di adottare, come scelta tecnologica del futuro, strutture acceleratrici superconduttrici che agiscono a 2 Kelvin, piuttosto che strutture normal-conduttive "a caldo", ovvero a temperatura ambiente.

E' dunque assodato per la comunità scientifica che l'utilizzo di cavità acceleratici superconduttive negli acceleratori di particelle comporta notevoli vantaggi, sia in termini di prestazioni, sia in termini economici. La tecnologia superconduttiva basata sul niobio permette di raggiungere campi acceleranti

elevati con un dispendio di energia di molti ordini di grandezza inferiore a quello delle cavità normal-conduttive in rame. Anche considerando la potenza spesa per il mantenimento della temperatura dell'elio liquido, il guadagno netto in termini economici è ancora incolmabile.

Il progetto dell'ILC prevede l'utilizzo di 20.000 cavità superconduttrici in niobio massivo, che al prezzo di 500 €/Kg significa, solo per il materiale grezzo, un costo complessivo di 250 milioni di Euro!

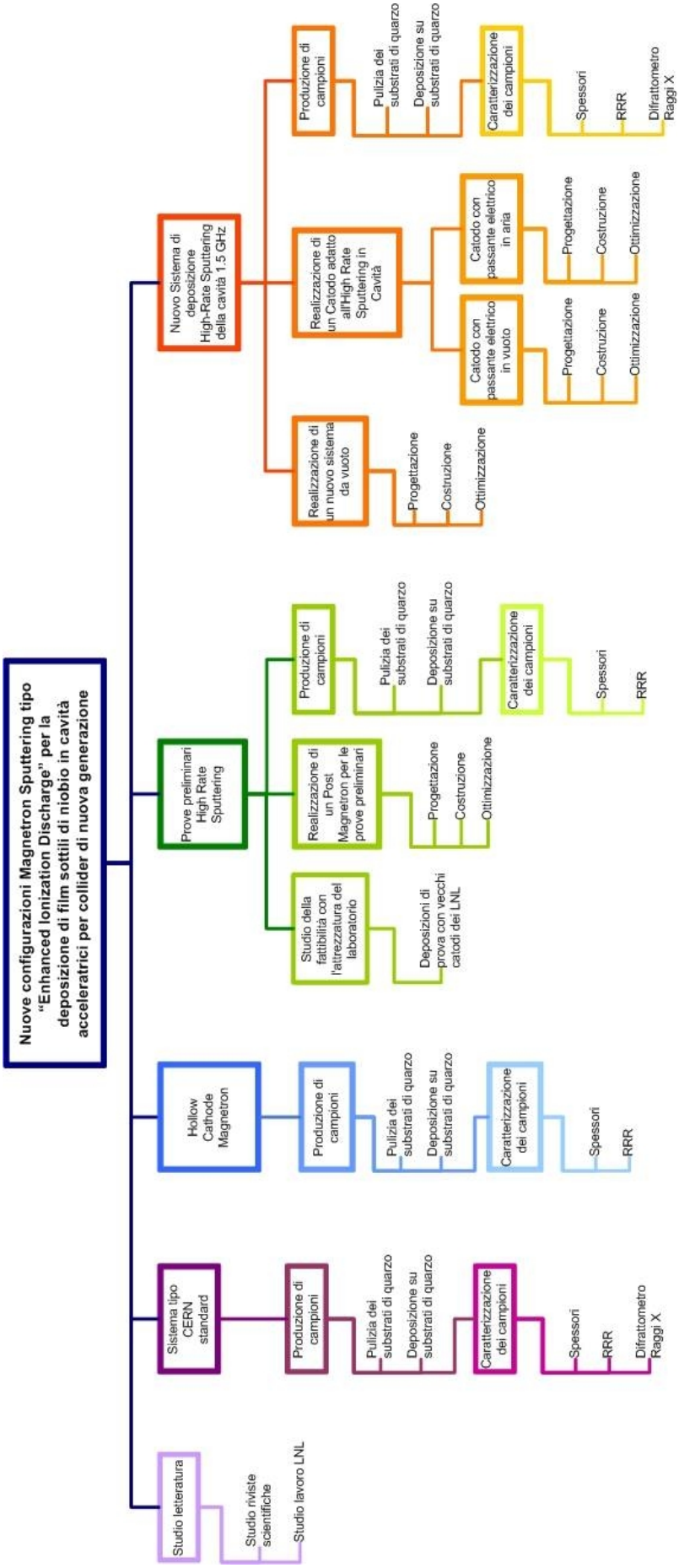
L'utilizzo di cavità acceleratici in niobio depositato per *sputtering* su rame, anziché in niobio *bulk*, rappresenta un potenziale vantaggio in termini di costo. Ideato dal professor Benvenuti al CERN per le cavità del LEP e importato in Italia per le cavità "Quarter Wave Resonator" di ALPI, lo *sputtering* di niobio su rame rappresenta un approccio tutto italiano per fornire innovazione tecnologica e speranza di riduzione dei costi ad un impresa colossale sia in termini lavorativi, sia economici.

Sfortunatamente questo tipo di cavità possiede un grande limite, cioè la diminuzione dell'efficienza all'aumentare del campo accelerante, noto in letteratura come problema del *Q-slope*.

Questo lavoro di tesi è stato svolto nell'ambito di una possibile soluzione al problema del *Q-slope*, a partire dai risultati ottenuti dai precedenti lavori svolti dal gruppo di Scienza dei Materiali del Laboratorio di Superconduttività presso i Laboratori Nazionali di Legnaro dell'INFN.

Una delle cause più probabili del *Q-slope* è il basso *Residual Resistivity Ratio* (indice della purezza del materiale) dei film superconduttivi depositati. Si è cercato di aumentare il valore di RRR aumentando il *deposition-rate* del processo di *sputtering* mediante l'utilizzo di plasmi più densi. Un elevato *deposition-rate* diminuisce i tempi di deposizione (a parità di spessore) riducendo il numero di impurezze inglobate nel film in crescita. Si è studiata sia la possibilità di aumentare la densità di plasma con sorgenti esterne di tipo *Hollow Cathode*, sia quella di utilizzare il *magnetron* stesso in regime di emissione termoelettronica. Questo lavoro ha poi portato alla costruzione di un nuovo sistema di deposizione per cavità tipo TESLA da 1,5 GHz adatto a lavorare in regime di emissione termoelettronica. Con le varie configurazioni testate si sono depositate in totale 18 serie di campioni, che sono state opportunamente caratterizzate. I risultati ottenuti sono stati confrontati con le caratteristiche dei film depositati con il sistema CERN standard.

0.2 WBS


Nuove configurazioni Magnetron Sputtering tipo "Enhanced Ionization Discharge" per la deposizione di film sottili di niobio in cavità acceleratrici per collider di nuova generazione
Studio letteratura
Studio riviste scientifiche
Studio lavoro LNL
Sistema tipo CERN standard
Produzione di campioni
Pulizia dei substrati di quarzo
Deposizione su substrati di quarzo
Caratterizzazione dei campioni
Spessori
RRR
Difrattometro Raggi X
Hollow Cathode Magnetron
Produzione di campioni
Pulizia dei substrati di quarzo
Deposizione su substrati di quarzo
Caratterizzazione dei campioni
Spessori
RRR
Prove preliminari High Rate Sputtering
Produzione di campioni
Pulizia dei substrati di quarzo
Deposizione su substrati di quarzo
Caratterizzazione dei campioni
Spessori
RRR
Realizzazione di un Post Magnetron per le prove preliminari
Progettazione
Costruzione
Ottimizzazione
Studio della fattibilità con l'attrezzatura del laboratorio
Deposizioni di prova con vecchi catodi dei LNL
Nuovo Sistema di deposizione High-Rate Sputtering della cavità 1.5 GHz
Produzione di campioni
Pulizia dei substrati di quarzo
Deposizione su substrati di quarzo
Caratterizzazione dei campioni
Spessori
RRR
Difrattometro Raggi X
Realizzazione di un Catodo adatto all'High Rate Sputtering in Cavità
Catodo con passante elettrico in aria
Progettazione
Costruzione
Ottimizzazione
Catodo con passante elettrico in vuoto
Progettazione
Costruzione
Ottimizzazione
Realizzazione di un nuovo sistema da vuoto
Progettazione
Costruzione
Ottimizzazione

Parte 1

Premesse teoriche

Capitolo 1

FONDAMENTI SULLE CAVITÀ ACCELERATRICI IN RADIOFREQUENZA

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 acceleratici 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 le prestazioni delle cavità. Saranno approfondite le caratteristiche del niobio, materiale con cui vengono fabbricate le cavità acceleratici superconduttive. Si illustreranno poi le ragioni dell'l'interesse per le cavità acceleratici niobio su rame e la tecnica di deposizione standard sviluppata al CERN.

1.1 Cavità acceleratici in radiofrequenza

1.1.1 Principi di funzionamento

Una cavità risonante è una regione di spazio racchiusa da una superficie di materiale conduttivo in grado di immagazzinare al suo interno una certa quantità di energia sotto forma di onde elettromagnetiche oscillanti stazionarie, in una forma analoga a quella di un circuito risonante a bassa frequenza.

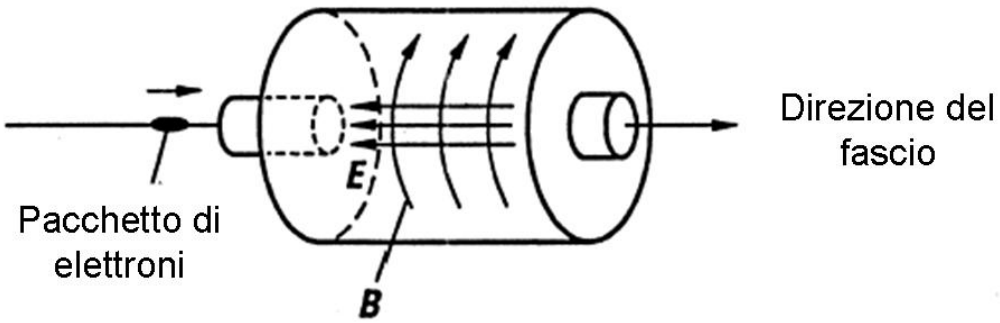


Figura 1.1 Forma dei campi elettrico e magnetico in una cavità risonante[2]

La soluzione delle equazioni di Maxwell per un risonatore presuppone che siano possibili un infinito numero di diversi stati stazionari, ai quali corrispondono diverse frequenze di risonanza e di configurazioni di campo. 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 $p/2$ e la particella è sincrona con la fase dell'onda (si veda Figura 1.2).

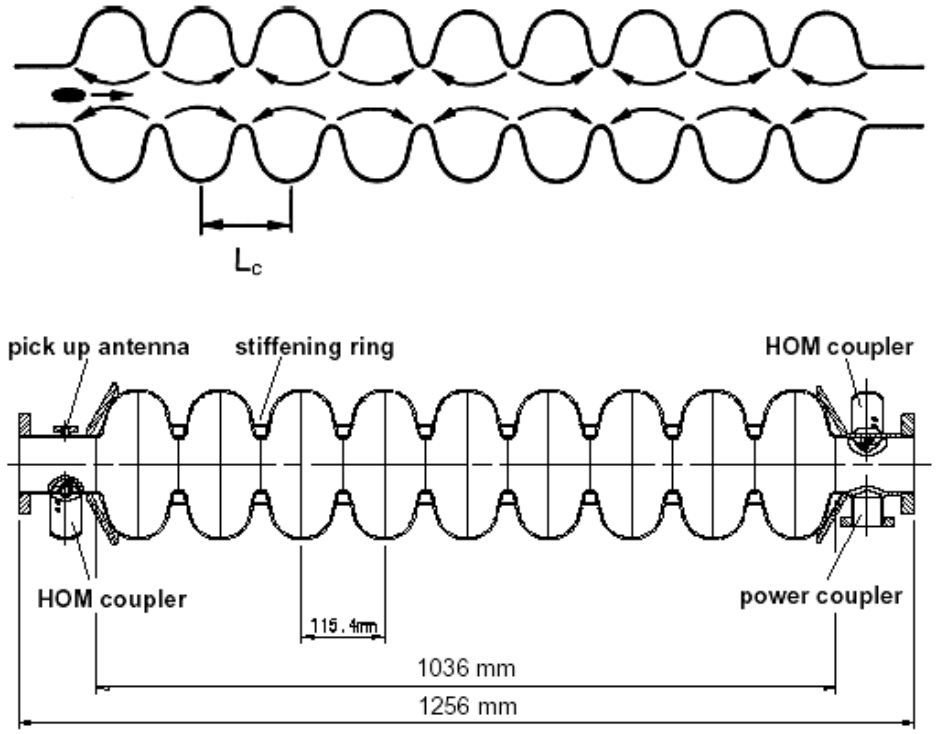


Figura 1.2 Sezione schematica di una cavità superconduttiva a 9 celle dell'acceleratore TESLA. Nella parte superiore le frecce indicano la direzione del campo elettrico accelerante. La lunghezza della cella è ½ la lunghezza d'onda della RF utilizzata (1.3 GHz): la particella, attraversando le celle, 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); altre aperture sono per le antenne che sopprimono i modi di ordine superiore (HOM coupler)[1].

Un parametro importante è il campo accelerante E_{acc}: si tratta del campo 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 L.

Per un generico elemento risonante, eccitato in un particolare modo normale, si definisce un parametro Q, detto *fattore di merito,* definito dalla:

$$Q = 2\pi f \frac{U}{P_d} \qquad \text{Equazione 1.1}$$

dove: f è la frequenza di risonanza del modo normale
U è l'energia totale immagazzinata nella cavità
P_d è la potenza complessiva dissipata alle pareti

Il fattore di merito indica l'efficienza nel conservare l'energia immagazzinata: esso è proporzionale al numero di oscillazioni con frequenza f che il sistema risonante compie prima di dissipare $1/e$ dell'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 $P_d \sim 0.1W$.

È possibile ricavare una relazione di inversa proporzionalità tra *Q* e la resistenza superficiale R_s . Il fattore di merito può essere infatti riscritto come:

$$Q = \frac{G}{R_s} \qquad \text{Equazione 1.2}$$

dove *G* è definito come *fattore geometrico* della cavità, ha le dimensioni di una resistenza e dipende solo dalla geometria della cavità.

Come vedremo nei paragrafi successivi, il comportamento di R_S a basse temperature distingue le cavità acceleranti normalconduttive, costruite in rame OFHC (Oxide Free High Conductivity), dalle cavità acceleratrici superconduttive, realizzate in niobio, piombo o film di niobio su rame.

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 della cavità devono essere utilizzati materiali con bassa resistenza; ma, anche utilizzando un ottimo conduttore come il rame, la maggior parte della potenza RF erogata dall'alimentatore va perduta sotto forma di calore. 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 Standford, 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[2]. 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 sotto la temperatura di transizione tramite dei criostati, 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 ALPI presso i Laboratori Nazionali di Legnaro (INFN), HERA presso i laboratori di DESY, CEBAF presso il Jefferson Lab, il TRISTAN a KEK, mentre il LEP del CERN è stato smantellato pochi anni fa per lasciare posto all'LHC.

La maggior parte delle cavità superconduttive in radiofrequenza 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 di transizione.

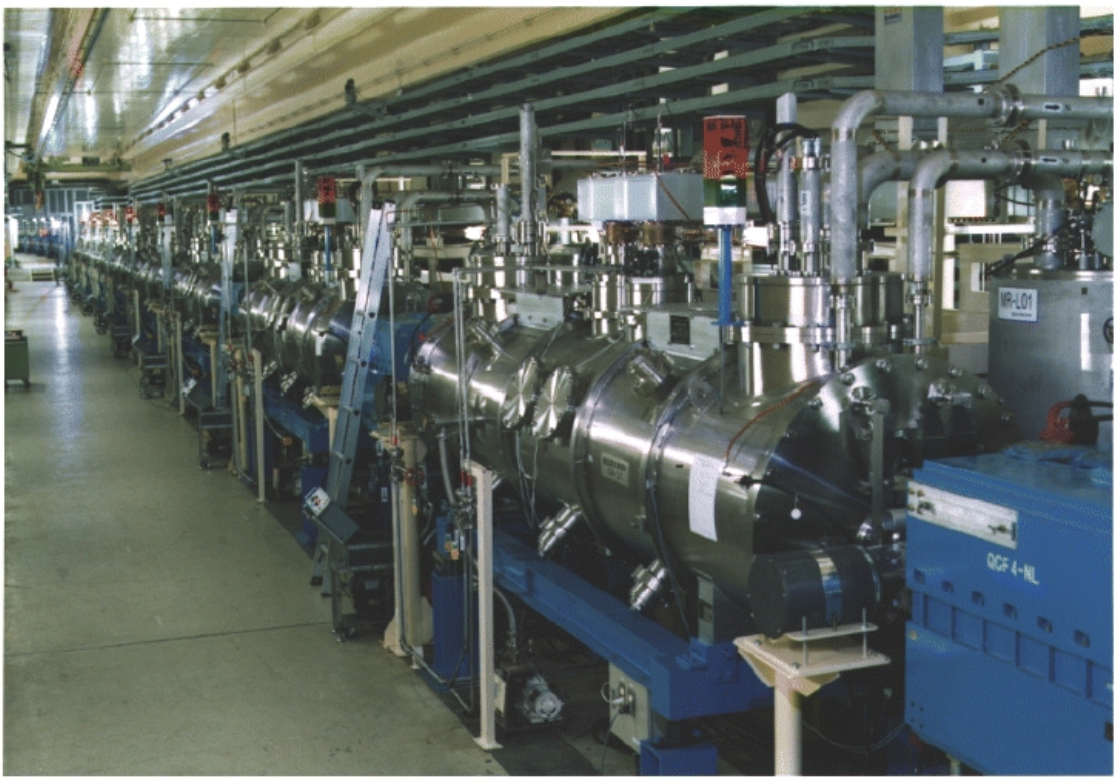


Figura 1.3 Il sistema di accelerazione superconduttivo a KEK: le cavità giacciono all'interno dei criostati[2].

1.2 Proprietà elettriche dei metalli

1.2.1 La resistività elettrica dei metalli

La resistività elettrica dei metalli a temperatura ambiente è dominata dalle collisioni degli elettroni di conduzione con i fononi del reticolo, mentre, alla temperatura dell'elio liquido, dalle collisioni di atomi di impurezze e imperfezioni meccaniche del reticolo.

La resistività di un metallo, contenente basse concentrazioni di impurezze, può essere scritta nella forma

$$r = r_L + r_i \qquad \text{Equazione 1.3}$$

conosciuta come regola di Matthiessen.

Dove ρ_L è la resistività dovuta all'agitazione termica del reticolo e ρ_i è la resistività causata dallo scattering che gli elettroni subiscono da parte degli atomi di impurezze che disturbano la periodicità del reticolo. Se la concentrazione di impurezze è piccola si trova che ρ_i è indipendente dalla temperatura. La resistività residua di un metallo è la resistività estrapolata a 0 K, ed è equivalente a ρ_i poiché ρ_L tende ad annullarsi per $T \rightarrow 0$ K.

In metalli semplici il contributo reticolare o fononico alla resistività elettrica dipende dalla temperatura essenzialmente nella forma seguente:

$$\begin{aligned} r_L &\propto T \quad \text{per } T >> \Theta \\ r_L &\propto T^5 \quad \text{per } T << \Theta \end{aligned} \qquad \text{Equazione 1.4}$$

dove: Θ è la temperatura di Debye. Per il niobio vale 275 K.

La proporzionalità 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 Effetto Pelle

Per meglio comprendere i fenomeni che accadono durante il funzionamento delle cavità è utile richiamare alcuni concetti sugli effetti che si producono alla superficie di un materiale conduttore quando è investito da una radiazione elettromagnetica.

Gli elettroni nel materiale risponderanno al campo elettromagnetico secondo la legge di Ohm:

$$\mathbf{J} = \sigma\mathbf{E} \qquad \text{Equazione 1.5}$$

dove: J è la *densità di corrente*
E è il *campo elettrico*
σ è la *conducibilità* del metallo.

Nel caso di campi variabili nel tempo 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 J e E sono *sfasati* nel tempo.

Matematicamente Mattis e Bardeen hanno dimostrato che in RF è possibile descrivere questo attraverso l'introduzione della conducibilità complessa di un metallo, espressa dalla:

$$\sigma = \sigma_1 - i\sigma_2 \qquad \text{Equazione 1.6}$$

σ_1 e σ_2 esprimono rispettivamente la parte resistiva e induttiva della conducibilità definita da Mattis e Bardeen.

Generalizzando questo discorso, i fenomeni di riflessione ed assorbimento di un'onda elettromagnetica alla superficie di un conduttore risultano essere opportunamente descritti in termini di quantità complesse. In particolare si utilizzerà l'*impedenza superficiale* del materiale che vale:

$$Z_s = R_s + iX_s = \frac{E_t}{H_t} \qquad \text{Equazione 1.7}$$

dove: $E_t(0)$ e $H_t(0)$ sono rispettivamente la *componente tangenziale del campo elettrico* e dell'*induzione magnetica* alla superficie del metallo
R_s è la *resistenza superficiale*, legata alle perdite per effetto Joule per unità di superficie

X_s è la *reattanza superficiale*, legata al cambiamento di fase che l'onda subisce, dopo che è stata riflessa dal metallo.

Si consideri il caso di una superficie piana metallica, sulla quale incide perpendicolarmente un'onda elettromagnetica. Si può immaginare che i campi elettromagnetici, penetrando all'interno del metallo, inducano una densità di corrente. L'energia trasportata dalla radiazione viene ceduta agli elettroni, i quali la cedono a loro volta al reticolo.

I campi penetrano nel conduttore solamente per un certo spessore paragonabile alla lunghezza δ, detta *lunghezza di penetrazione dell'effetto pelle*.

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

$$d = \sqrt{\frac{2}{mws}} \qquad \text{Equazione 1.8}$$

dove: **ω** è la *pulsazione dell'onda*
σ è la *conducibilità* complessa del metallo
μ è la *permeabilità magnetica* del metallo

In questo caso dalle equazioni di Maxwell si ha che l'impedenza superficiale vale:

$$Z_s = \frac{r}{d} = \frac{1}{sd} = \sqrt{\frac{mw}{2s_n}}(1+i) \qquad \text{Equazione 1.9}$$

ricordando che σ_n è la conducibilità del metallo in *d.c.* ed è esprimibile come:

$$s_n = \frac{ne^2}{m}t \qquad \text{Equazione 1.10}$$

m è la massa dell'elettrone
e è la carica dell'elettrone
n è la densità di elettroni di conduzione nel metallo
t è il tempo che intercorre tra un urto e il successivo

Si ricava dall'effetto pelle che la resistenza superficiale di un materiale conduttore aumenta come $\omega^{1/2}$.

Questo comportamento si osserva solo a basse frequenze, mentre all'aumentare della frequenza la conducibilità σ_m va in saturazione, mostrando un comportamento detto *effetto pelle anomalo*.

A frequenze sufficientemente alte e con una conducibilità del materiale tale per cui ℓ (il libero cammino medio) è paragonabile a δ (la lunghezza di penetrazione dell'effetto pelle), il campo elettrico varia significativamente rispetto a ℓ. In questa situazione la relazione locale tra corrente e campo elettrico, 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 $\delta >> \ell$ è ragionevole assumere che gli unici elettroni che partecipano alla conduzione sono quelli che viaggiano paralleli alla superficie del metallo. Come si deduce dalla Figura 1.4, in numero degli elettroni di conduzione viene approssimativamente ridotto di un fattore ℓ/δ, per cui anche la conducibilità d.c. risulta ridotta di un fattore ℓ/δ.

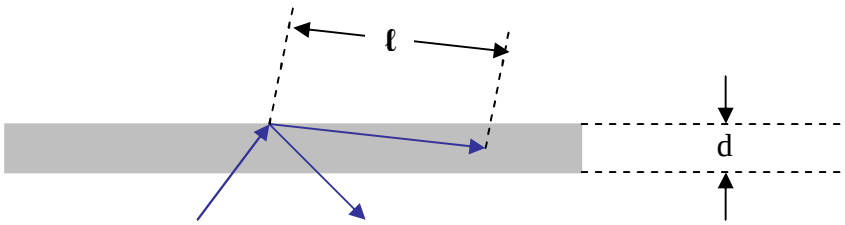


Figura 1.4 Solo gli elettroni con momento confinato attraverso la lunghezza di penetrazione dell'effetto pelle è utile alla conduzione

Praticamente l'esistenza dell'effetto pelle anomalo, impedisce ogni possibile riduzione delle perdite R.F. che ci si aspetterebbe aumentando la purezza del metallo o operando a basse temperature.

Questa è la ragione per cui le cavità normal-conduttive di rame vengono normalmente utilizzate in acceleratori RF operanti a temperatura ambiente. Nel caso di cavità acceleratici normal-conduttive raffreddate con elio liquido, le perdite criogeniche sono ordini di grandezza maggiori di quelle risparmiate in potenza RF dissipata.

1.3 Proprietà elettriche dei materiali superconduttori

1.3.1 Conducibilità con il modello a due fluidi

Secondo il modello di London[3], la risposta di un superconduttore ai campi elettromagnetici è:

$$\mathbf{J} = -\frac{1}{\mu_0 \lambda_L^2}\mathbf{A} \qquad \text{Equazione 1.11}$$

dove: *J* è la *densità di corrente*

μ_0 è la *permeabilità magnetica del vuoto*

λ_L è la *lunghezza di penetrazione di London*

A è il potenziale vettore

La lunghezza di penetrazione di London (λ_L) è esprimibile come:

$$\lambda_L^2 = \varepsilon_0 \frac{mc^2}{n_s e^2} \qquad \textit{Equazione 1.12}$$

dove: ε_0 è costante dielettrica del vuoto

m è la *massa dell'elettrone*

c è la velocità della luce

n_s *è il numero di elettroni superconduttori*

e è la carica dell'elettrone

Il comportamento elettrico di un superconduttore non è descrivibile in termini di gas elettronico dominato dalle collisioni, ma 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 della Temperatura di Transizione *(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 per i superconduttori presuppone che una frazione di elettroni di conduzione sia nello stato a più bassa energia, o stato superconduttore, mentre la frazione rimanente sia nello stato eccitato, o stato normale.

Per le coppie di elettroni superconduttivi si assume che siano immuni alle collisioni e si utilizza la prima equazione di London. Nell'equazione dinamica degli elettroni normali il secondo temine tiene conto dell'effetto delle collisioni:

$$S \Rightarrow m\frac{d\mathbf{v}_s}{dt} = -e\mathbf{E}$$
$$N \Rightarrow m\frac{d\langle \mathbf{v}_s \rangle}{dt} + m\frac{\langle \mathbf{v}_n \rangle}{t} = -e\mathbf{E}$$

Equazione 1.13

v_s e v_n sono rispettivamente le velocità delle particelle nel fluido superconduttivo e in quello normale e t è il tempo di rilassamento. Le densità di corrente corrispondenti sono:

$$\mathbf{J_s} = -n_s e\mathbf{v}_s$$
$$\mathbf{J}_n = -n_n e\langle \mathbf{v}_n \rangle$$

Equazione 1.14

dove n_s e n_n sono le densità di elettroni accoppiati e disaccoppiati.

La densità di corrente totale sarà data dalla somma dei due contributi:

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}_n + \mathbf{J}_s$$

Equazione 1.15

ed il legame tra la corrente e il campo elettrico si potrà esprimere come:

$$\mathbf{J} = (\sigma_1 - i\sigma_2)\mathbf{E} = \sigma_{eff}\mathbf{E}$$

Equazione 1.16

Se si assume per il campo elettrico un andamento oscillante nel tempo del tipo $Ee^{j\omega t}$ si ha:

$$s_1 = \frac{n_n}{m}\frac{e^2 t}{(1+w^2 t^2)}$$

Equazione 1.17

$$s_2 = \frac{n_s e^2}{mw} + \frac{n_n e^2}{mw}\frac{(wt)^2}{(1+w^2 t^2)}$$

Equazione 1.18

La conducibilità complessa può essere inoltre espressa come frazione degli elettroni normali (n_n/n) e di quelli superconduttori (n_s/n):

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_n} = \frac{n_n}{n} \qquad \textit{Equazione 1.19}$$

$$\frac{s_2}{s_n} = \left(\frac{n_n}{n}\right) wt + \left(\frac{n_s}{n}\right) \frac{1}{wt} \qquad \textit{Equazione 1.20}$$

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 1.5. Dalle equazioni 1.16 e 1.17 si vede che a *frequenza zero la conduttività 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.

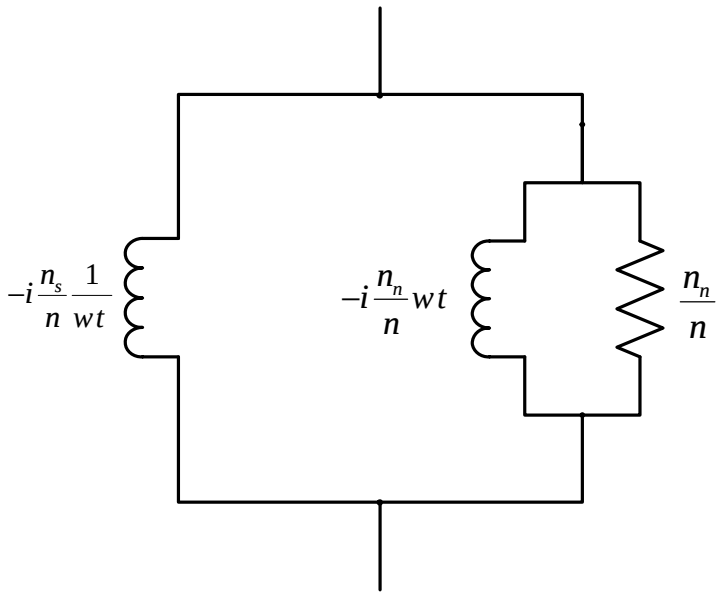


Figura 1.5 Circuito equivalente per le ammettenze di un superconduttore nell'ambito del modello a due fluidi.

I risultati ottenuti nell'ambito del modello a due fluidi hanno il pregio di offrire una rappresentazione 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_n che va come la quarta potenza della temperatura, differisce da quello sperimentale che invece è di tipo esponenziale.

Per ottenere una comprensione dettagliata della dipendenza della resistenza superficiale dalla temperatura e dalla frequenza è necessario rifarsi alla teoria microscopica della superconduttività sviluppata da Bardeen, Cooper e Schrieffer e detta *teoria BCS*.

1.3.2 Conducibilità con il modello BCS

Secondo la teoria BCS[4] esiste, per i superconduttori, un gap energetico pari a 2Δ nella densità degli stati degli elettroni di conduzione in un superconduttore al di sotto della temperatura di transizione. La dipendenza di Δ dalla temperatura è un'espressione integrale implicita ben approssimata dalla formula empirica:

$$\Delta(T) = \Delta(0)\sqrt{\cos\left(\frac{\pi T^2}{2T_c^2}\right)} \qquad \text{Equazione 1.21}$$

Questa espressione è legata all'equazione di validità generale:

$$\frac{2\Delta(0)}{k_B T_c} = s \qquad \text{Equazione 1.22}$$

dove: T_c è la temperatura critica

$2\Delta(0)$ è il gap energetico allo zero assoluto

s è chiamato fattore di *strong coupling*. Per il niobio s vale 3,8

Gli elettroni che si trovano nello stato fondamentale sono associati in coppie, dette coppie di 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 fotoni 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 dalla:

$$\frac{n_n}{n} \propto \exp\left(-\frac{s}{2}\frac{T_c}{T}\right) \qquad \textit{Equazione 1.23}$$

Nell'ambito della teoria BCS i rapporti di conducibilità σ_1/σ_n e σ_2/σ_n sono espressi analiticamente dalle espressioni di Mattis e Bardeen:

$$\frac{s_1}{s_n} = \frac{2}{\hbar w}\int_{\Delta}^{\infty}[f(E)+f(E+\hbar w)]g(E)dE + \frac{1}{\hbar w}\int_{\Delta-\hbar w}^{-\Delta}[1-f(E+\hbar w)]g(E)dE \qquad \text{Equazione 1.24}$$

$$\frac{s_2}{s_n} = \frac{1}{\hbar w}\int_{\Delta-\hbar w-\Delta}^{\Delta}\frac{[1-2f(E+\hbar w)]\left[E^2+\Delta^2+\hbar wE\right]}{\left[\Delta^2-E^2\right]^{1/2}\left[(E+\hbar w)^2-\Delta^2\right]^{1/2}} \qquad \text{Equazione 1.25}$$

$f(E)$ è la funzione di Fermi-Dirac:

$$f(E) = \frac{1}{1+e^{E/K_BT}} \qquad \textit{Equazione 1.26}$$

e $g(E)$:

$$g(E) = \frac{E^2+\Delta^2+\hbar wE}{\sqrt{(E^2-\Delta^2)}\sqrt{(E+\hbar w)^2-\Delta^2}} \qquad \textit{Equazione 1.27}$$

Il primo integrale dell'equazione 1.23 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 $\hbar w < 2\Delta$. Il termine inerziale 1.24 include solo l'effetto delle coppie elettroniche e il suo limite inferiore è $-\Delta$ se $\hbar\omega > 2\Delta$.

1.3.3 Impedenza superficiale nel modello BCS

La resistenza superficiale per $T<T_c/2$ risulta essere ben approssimata dalla:

$$R_s \approx \frac{A\omega^2}{T}e^{-\frac{s}{2}\frac{T_c}{T}} \qquad \textit{Equazione 1.28}$$

dove il fattore A dipende dai parametri fisici del superconduttore (λ_L ξ_0 , ℓ , T_c, Δ, σ_n).

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.

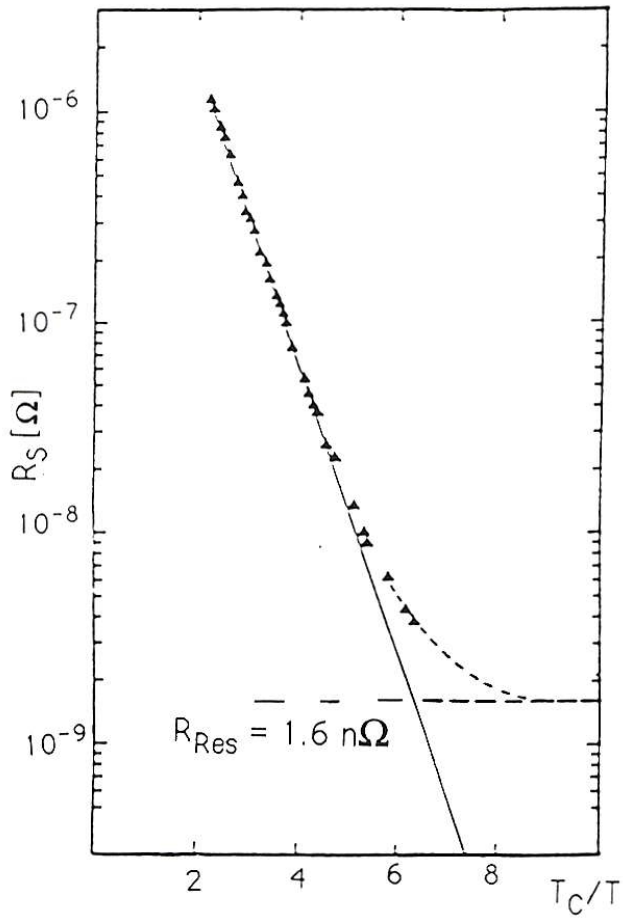


Figura 1.6 Andamento tipico della resistenza superficiale di un superconduttore. La linea continua è la sola resistenza BCS, mentre quella tratteggiata comprende il termine residuo[5].

Un tipico andamento di R_s in funzione di T è mostrato in Figura 1.6. La linea continua rappresenta il calcolo teorico secondo il modello BCS. Il modello 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.

L'espressione generale per la resistenza diventa:

$$R_s(T,\omega) = R_{BCS}(T,\omega) + R_{res}(\omega) \qquad \text{Equazione 1.29}$$

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 cattiva pulizia della superficie o presenza di difetti.

1.3.3.1 Cause della resistenza residua

In letteratura[5] molti meccanismi sono stati proposti per tentare di spiegare la resistenza residua. Di seguite elenchiamo i più importanti:

a) 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.

b) 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 e Nb_2O_5, una possibile sorgente di perdite residue sembra essere l'interfaccia di sub-ossidi ($NbO_{0,02}$) presente tra i grani di niobio e quelli di NbO. L'ossigeno contenuto diffonde all'interno del niobio riducendo la T_c del 10%.

c) 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.

d) Dissipazioni all'intrappolamento di flussi magnetici

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

e) Dissipazioni dovute alla policristallinità

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

f) 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 su tutto il materiale. Questa ipotesi potrebbe anche essere una delle cause del problema del Q-drop, di cui discuteremo nel paragrafo 1.8.

1.4 Confronto tra R_S superconduttivo e normal-conduttivo

Nonostante la presenza della resistenza residua, *il vantaggio dell'utilizzare i materiali superconduttori nel campo della radiofrequenza sta proprio nella bassa resistenza superficiale*. Infatti, dalla tabella 1.1[6], confrontando i valori approssimativi di R_s per il rame e per il niobio a diverse temperature, si nota come per il secondo materiale la transizione superconduttiva faccia crollare la resistenza superficiale di 5 ordini di grandezza.

Materiale	R_s
Cu (300K)	5 mΩ
Cu (4.2K)	1 mΩ
Nb (300K)	25 mΩ
Nb (4.2K)	10 nΩ

Tabella 1.1 Valori indicativi di resistenza superficiale per rame e niobio a diverse temperature, ipotizzando una frequenza di 1GHz. [6]

La temperatura di impiego delle cavità è solitamente scelta in modo tale che almeno la parte della resistenza superficiale dipendente dalla temperatura sia ridotta ad un valore tollerabile.

1.5 Il niobio

Il niobio[I] è un metallo di transizione del gruppo V B e periodo 5. Allo stato puro si presenta come un metallo di colore grigio azzurro, tenero e duttile. Tra gli elementi superconduttori è quello con la più alta temperatura critica; le sue caratteristiche sono elencate in Tabella 1.2.

Le proprietà superconduttive del niobio sono estremamente sensibili alle impurezze e ai trattamenti subiti dal materiale. Gli studi di DeSorbo[7] sull'influenza delle concentrazioni di ossigeno o azoto su T_c e resistività del niobio massivo, evidenziano che concentrazioni sotto il limite di solubilità di questi due elementi comportano una diminuzione della T_c e un aumento della resistività. A basse concentrazioni il niobio forma soluzioni solide interstiziali sia con l'ossigeno che con l'azoto. La deformazione della struttura cristallina, confermata dall'aumento del parametro reticolare, è alla base della variazione delle proprietà elettriche del superconduttore.

Generali	
Numero atomico	41
Peso atomico	92,90 g/mole
Raggio atomico	2.08 Å
Densità (d)	8570 kg m^{-3}
Struttura cristallina	
Struttura cristallina	b.c.c.
Gruppo spaziale	Im3m
Parametro di cella (a)	3,3033 Å
Proprietà fisiche	
Resistività elettrica a 300K (r)	14.9 μΩ·cm
Conducubilità termica a 300 K (s)	53.7 W $m^{-1}K^{-1}$
Temperatura di Debye (Q)	275 K
Temperatura di fusione (T_f)	2741 K
Proprietà superconduttive	
Temperatura critica (T_c)	9,26 K
Lunghezza di penetrazione di London (l_L)	325 Å

Tabella 1.2 Riepilogo delle caratteristiche principali del niobio

[I] *Il nome niobio (niobium) fu coniato dal chimico Heinrich Rose, che per primo nel 1844 riuscì a distinguerlo dal tantalio, unendo al nome del personaggio della mitologia greca Niobe, figlia di Tantalo, il consueto suffisso -ium degli elementi metallici. Il motivo di una simile scelta sta nel fatto che questo elemento fu a lungo identificato con il tantalio, il cui nome deriva dal mitico Tantalo. Per avere una procedura per la separazione bisogna però aspettare Jean Charles Galissard de Marignac nel 1866. Non si può fare a meno di segnalare che C. Hatchett, lo scienziato che per primo ne isolò l'ossido nel 1801, chiamò l'elemento colombio (colombium, simbolo Cb). Il nome niobio venne definitivamente ufficialmente adottato come unico nome dell'elemento 41 solo nel 1949.*

1.6 Problemi delle cavità acceleratici in RF

Diversi sono i problemi che affliggono le cavità acceleratici acceleratici operanti in RF. Di seguito riportiamo i più importanti.

RISCALDAMENTO RF

Difetti microscopici presenti sulla superficie interna delle cavità superconduttive immerse in campi RF causano alte correnti e quindi provocano un riscaldamento locale. La conducibilità termica della cavità risonante limita la quantità di calore che può essere dissipato dagli agenti raffreddanti[II]. L'innalzamento della temperatura può provocare una perdita locale delle proprietà superconduttive: si tratta del fenomeno del quenching.

MULTIPACTING

Nelle cavità risonanti RF alcuni elettroni del fascio deviati possono colpire le pareti della cavità creando elettroni secondari; questi a loro volta possono assorbire energia dal campo e quindi generare in cascata altri elettroni secondari. Gli urti di questi elettroni secondari con le pareti provocano il riscaldamento della cavità e possono indurre il fenomeno del quenching. Questo fenomeno a soglia può essere ridotto cambiando la forma delle cavità e aumentando la conducibilità termica, ma in generale non può essere completamente eliminato.

EMISSIONE DI CAMPO

Un altro importante fenomeno che limita il valore di E_{acc} raggiungibile è l'emissione di campo. Quando il campo elettrico superficiale locale supera 20 MV/m, gli elettroni vengono emessi dalla superficie per effetto tunnel. Questi elettroni assorbono energia dal campo RF e poi la cedono sotto forma di calore sulla superficie[8].

[II] *Le cavità vengono mantenute a $T<T_c$ all'interno di appositi criostati flussati con elio liquido.*

1.7 Cavità superconduttive niobio su rame

1.7.1 Vantaggi rispetto alle cavità superconduttive bulk

In una cavità superconduttiva la radiazione elettromagnetica RF può penetrare solo per uno spessore pari a λ_L. Per avere perdite superficiali dell'ordine dei nΩ è necessario invece uno spessore pari a venti volte la lunghezza di penetrazione di London, cioè circa 100 nm a 4,2 K. Questo significa che tutto il niobio che non giace in questo strato superficiale viene sfruttato solo per garantire rigidità meccanica alla struttura[9].

Una soluzione alternativa è usare il rame come materiale di sostegno, ricoprendolo internamente con un film superconduttivo. L'esperienza del CERN (LEP e LEP II) e poi dei Laboratori Nazionali di Legnaro dell'INFN (ALPI) con cavità di rame ricoperte per sputtering con niobio, ha dato buoni risultati, dimostrando che è possibile ottenere elevati fattori di merito Q_0 rispetto alle cavità di niobio massivo. Lo spessore del film è solitamente compreso tra 1,5 e 2 μm. Lo spessore è così alto rispetto a λ_L per tenere conto degli effetti di rugosità; non si supera questi spessori perché oltre, a causa degli stress cui il film è sottoposto, vi è il rischio di delaminazione del film stesso.

Di seguito elenchiamo i vantaggi presentati dalle cavità di rame ricoperte di niobio.

STABILITÀ TERMICA

La conducibilità termica a 4,2 K del niobio puro (RRR^{III}=300) è di circa 75 W/m·K mentre quella del rame OFHC (Oxide Free High Conductivity) normalmente utilizzato di oltre 400 W/m·K. E' molto più facile per il substrato di rame smaltire il calore che si genera sulle pareti interne verso il bagno di elio in cui è immersa la cavità (vedi Figura 1.7 e Figura 1.8).

Come spiegato in precedenza la presenza, di difetti, l'emissione di campo e il multipacting sono una fonte di riscaldamento delle cavità. La grande conducibilità termica del rame rende le cavità di niobio su rame più resistenti al fenomeno del quenching.

[III] *Il Residual Resistività Ratio (RRR) è il rapporto tra la resistenza a temperatura ambiente (300K) e la resistenza a 10 K del metallo ed è un indice della purezza del materiale.*

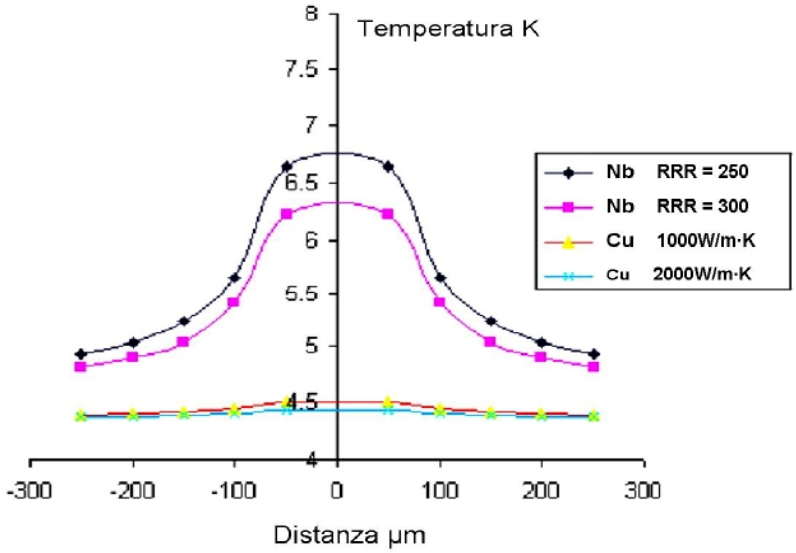


Figura 1.7 Stima della temperatura locale in prossimità di un difetto di 50 micron sulla superficie di cavità immerse in un bagno di elio liquido e sottoposte a radiazione RF. Le cavità niobio su rame mostrano un incremento di temperatura in prossimità del difetto di entità molto minore rispetto alle cavità niobio bulk[8].

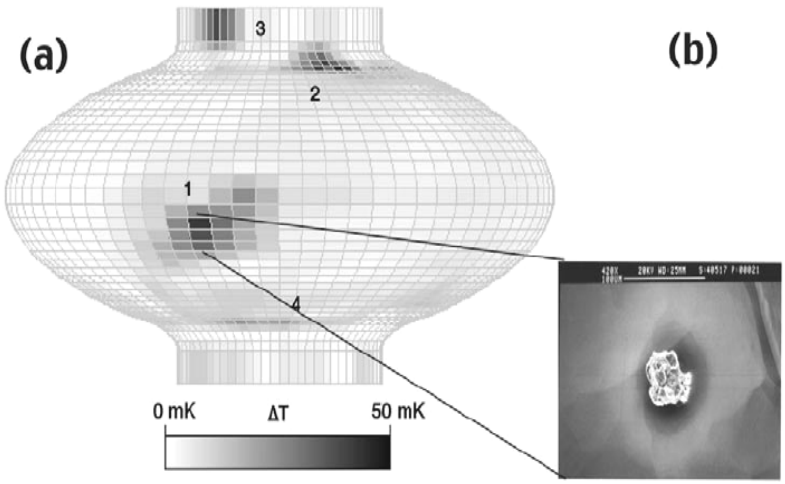


Figura 1.8 a) Mappa delle temperature superficiali di una cella 1,5 GHz di niobio su rame.
b) Foto al SEM del difetto responsabile del riscaldamento[10].

BASSO COSTO

La produzione di cavità ricoperte di niobio permettono di abbassare notevolmente i costi di produzione, dal momento che, nelle applicazioni degli acceleratori, il costo del rame è circa 1/40 del costo del niobio.

INSENSIBILITÀ AL CAMPO MAGNETICO TERRESTRE

La resistenza superficiale del niobio è causata da impurezze, ossidi, rugosità superficiale, ma anche dall'intrappolamento delle linee del campo magnetico terrestre durante il raffreddamento. Le cavità di niobio su rame si mostrano 10 volte meno sensibili di quelle bulk all'effetto del campo magnetico terrestre[8].

MAGGIORE PUREZZA DEI FILM SOTTILI

Durante le lavorazioni meccaniche necessarie per dare alle cavità niobio bulk la forma desiderata vengono incluse impurezze nel materiale: tipiche inclusioni possono essere elementi quali il ferro, il nickel o qualche ossido. Queste particelle non abbassano necessariamente l'RRR ma emergono anche dopo vigorosi attacchi acidi alla superficie e richiedono costose procedure di pulizia durante la formatura. Al contrario la deposizione di film sottili in vuoto permettono un miglior controllo della qualità superficiale.

1.7.2 Configurazione standard di magnetron sputtering delle cavità

Al CERN è stato realizzato il LEP, finora il più grande acceleratore superconduttivo con cavità di niobio su rame. I film di niobio spessi 1,5 μm sono depositati sulla superficie interna delle cavità per DC sputtering con una configurazione a magnetron cilindrico (si veda Figura 1.9).

Una scarica a bagliore a bassa pressione viene accesa dentro la cavità di rame e provoca l'espulsione di atomi di niobio dal catodo cilindrico posizionato lungo l'asse. Per aumentare l'efficienza di ionizzazione (cfr. 2.4.3) dentro al catodo viene fatto scorrere un magnete. Per ottenere le qualità desiderate del film depositato si segue un rigoroso protocollo di lavoro[11].

Le cavità prodotte con questa tecnica raggiungono fattori di qualità di 10^{10} a bassi campi e 1,6K, ma a campi acceleranti di 14 MV/m il Q diminuisce di un ordine di grandezza.

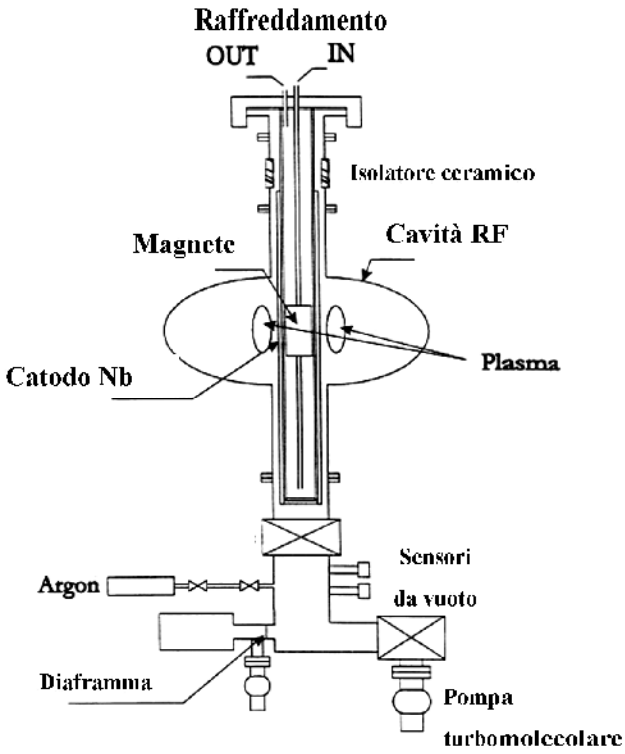


Figura 1.9 Schema del sistema di deposizione utilizzato al CERN. La cavità esterna costituisce l'anodo del sistema e il substrato da depositare; il catodo giace al suo interno in posizione coassiale. Tutta la parte inferiore rappresenta il sistema di pompaggio della camera, le valvole e i misuratori da vuoto, mentre nella parte superiore sono schematizzati l'isolatore ceramico e il sistema di raffreddamento.

1.8 Il Q-slope

1.8.1 Un problema da risolvere

Si è visto in 1.1.1 che il fattore di merito Q indica l'efficienza di immagazzinamento dell'energia all'interno della cavità. La produzione di cavità di niobio su rame ha permesso il raggiungimento di alti valori di Q, ma contemporaneamente ha fatto emergere un altro problema: aumentando il campo accelerante, il valore di Q degrada fino a diventare anche 1/10 del suo valore di partenza, questo effetto è detto *Q slope*.

Questo comportamento è stato osservato anche nelle cavità di niobio massivo, ma a campi acceleranti molto più alti (25 – 40 MV/m)[12].

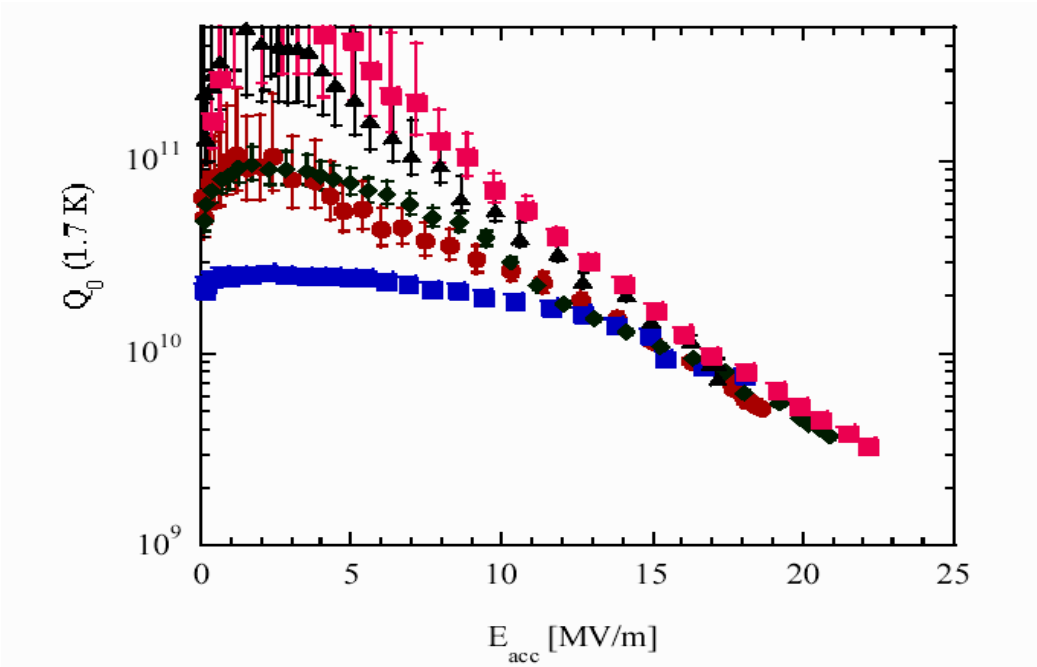


Figura 1.10 Valore di Q per diversi campi acceleranti per cavità niobio su rame rame sputterate al CERN. Simboli diversi indicano cavità differenti[8].

La diminuzione di Q ad alti campi acceleranti si oppone alla necessità di ottenere cavità con prestazioni sempre migliori. Non vi è fino ad ora una completa comprensione dei motivi che originano questo comportamento nelle cavità sputterate. Studi terorici sull'andamento del gap energetico Δ dello stato superconduttore in funzione del campo magnetico applicato H fanno desumere una dipendenza del Q-slope inversamente proporzionale a ℓ/ξ_0 e quindi inversamente proporzionale a RRR; per RRR $\geq$ 100 il Q-slope dovrebbe sparire[13].

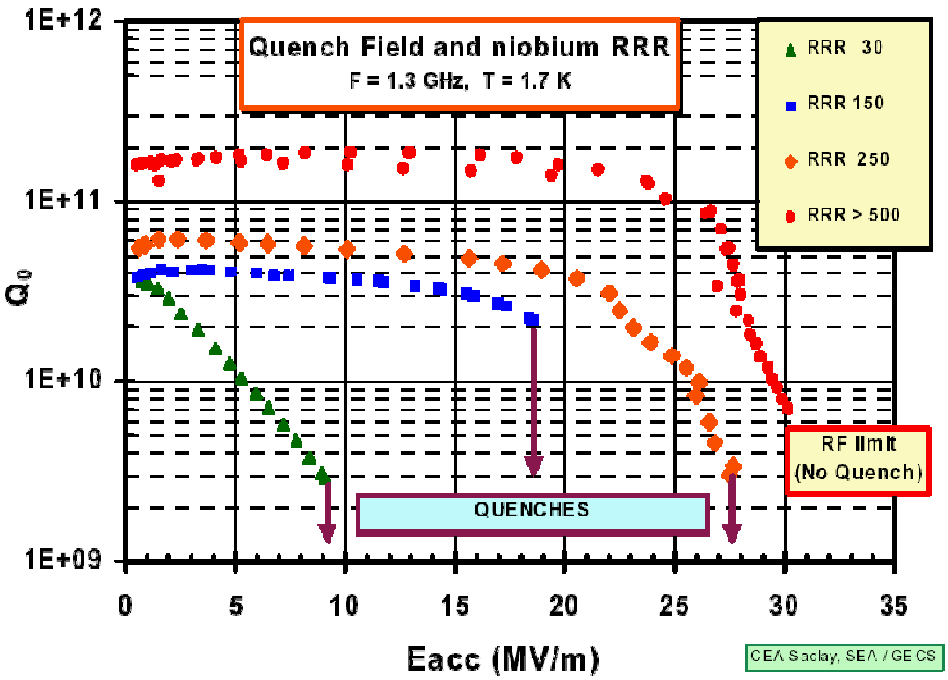


Figura 1.11 Valore di Q per diversi campi acceleranti per cavità di niobio bulk[12].

1.8.2 Linee guida della ricerca odierna

Le ipotesi più accreditate per spiegare il fenomeno del Q-slope sono la presenza di impurezze nel film, la presenza di difetti o i bordi di grano dei cristalli cresciuti. Vari gruppi di ricercatori cercano di approfondire le conoscenze sull'argomento studiando:

- ruvidità superficiale, deposizioni non omogenee, demagnetizzazione, dimensione dei grani;
- preparazione del substrato per elettropulitura, influenza dell'angolo di deposizione;
- riduzione del campo critico a causa dei difetti;
- formazione da parte degli atomi di idrogeno di legami col niobio;
- formazione di stati di ossidazione locale;

Una delle ipotesi più accreditate presso la comunità scientifica per eliminare il Q slope è quella di alzare il valore di RRR fino a 100; i lavori del gruppo guidato dal professor Palmieri puntano proprio in questa direzione.

Da questo capitolo abbiamo imparato che:

- *Le cavità acceleratici superconduttive niobio su rame permettono il raggiungimento di valori di Q leggermente superiori a quelli delle cavità acceleratici superconduttive in niobio massivo, con un notevole risparmio sui costi.*
- *Le cavità niobio su rame, seppur già utilizzate con buoni risultati al CERN e all'INFN, presentano alcune limitazioni rispetto a quelle in niobio massivo.*
- *I valori di campo accelerante raggiungibili con le cavità niobio su rame sono inferiori a quelle realizzate in niobio massivo, a causa di un problema noto come Q-slope.*
- *Seppur la comprensione del problema del Q-slope sia ancora in fase di studio, la comunità internazionale è concorde nel ritenere che la deposizione di film ad elevata purezza (con RRR>100) sia la via da seguire per eliminarlo o quanto meno ridurlo.*

Capitolo 2

TEORIA DELLO SPUTTERING

Lo sputtering è la tecnica con cui vengono depositati i film sottili di niobio sulle cavità acceleratici niobio su rame. Questo capitolo introduce i processi fisici che stanno alla base dello sputtering per comprendere in che modo è possibile intervenire, al fine di ottenere film dalle proprietà desiderate. Dopo aver affrontato lo studio del plasma sono introdotte le principali configurazioni di sputtering.

2.1 Introduzione

L'impiego di rivestimenti sottili si sta sempre più affermando in ampi e diversificati settori industriali, dove sia necessario, ad esempio, disporre di un materiale che presenti contemporaneamente diverse proprietà per il bulk e la superficie o, più semplicemente, quando l'utilizzo di un film sottile di un materiale molto costoso presenti vantaggi economici rispetto a quello dello stesso materiale bulk[IV].

Le tecniche *PVD* sono tra le più utilizzate per la produzione di film sottili, sia a livello di ricerca scientifica, sia a livello industriale. PVD è acronimo di *Physical Vapour Deposition*; i rivestimenti infatti vengono depositati a partire da vapori generati con mezzi fisici e non chimici (in quel caso si parla di tecniche CVD). Nella famiglia delle tecniche PVD lo *sputtering* è una delle più importanti.

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[14].

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 (con H = calore di sublimazione del materiale bersaglio) si assiste ad un forte aumento 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 bombardante 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[15].

[IV] *Nelle cavità acceleratici risonanti, il film di niobio su rame presenta rispetto al niobio bulk, sia indubbi vantaggi economici, sia migliori proprietà fisiche:le medesime proprietà superconduttive derivanti dal film di niobio associate ad una maggiore conducibilità elettrica a temperature superiori alla T_c e una maggiore conducibilità termica dovute al substrato di rame.*

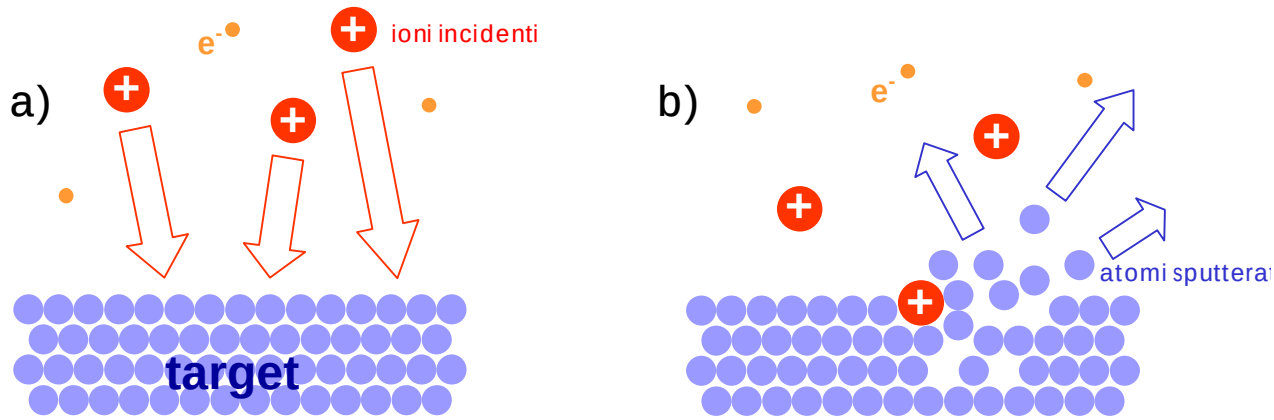


Figura 2.1 Meccanismo di sputtering:
a) gli ioni sono attirati dal target
b) gli ioni collidono con il target e lo erodono

Il problema fondamentale nell'implementare un sistema da *sputtering* è la disponibilità di una sorgente di ioni uniforme ed abbondante al di sopra della superficie del target, e una scarica a bagliore in bassa pressione è essenzialmente uno dei sistemi più efficaci per fare questo. Un'ampia gamma di geometrie è stata sviluppata nel tentativo di:

a) aumentare il numero di ioni e quindi la velocità di deposizione;
b) aumentare l'area utilizzabile del target;
c) ridurre il riscaldamento del substrato da parte del bombardamento elettronico;
d) abbassare la pressione di lavoro;
e) facilitare la deposizione su substrati dalle forme particolari (ad esempio l'interno di una cavità).

Il meccanismo alla base della formazione della scarica rimane comunque lo stesso e sarà l'oggetto dei paragrafi seguenti.

2.2 Il plasma

2.2.1 Definizione

La materia si trova abitualmente nei tre stati solido, liquido e gassoso. Il passaggio di stato avviene fornendo energia, ad un corpo, sotto forma di calore; questa va ad incrementare l'energia cinetica delle molecole nel loro moto di agitazione termica, provocando un aumento di temperatura, a meno che la materia non stia cambiando stato. In questo secondo caso l'energia viene utilizzata dal corpo come calore latente di trasformazione. Questo avviene perché, in un passaggio di stato, le molecole devono compiere un lavoro contro le forze di coesione che tendono a tenerle unite e, quindi, guadagnano un'energia potenziale a spese della loro energia cinetica.

Portando la materia, per esempio un gas ordinario, ad una temperatura molto elevata, tale che l'energia cinetica media di agitazione delle molecole divenga paragonabile all'energia di ionizzazione delle molecole stesse, avviene che la materia si ionizza, cioè gli elettroni delle orbite più esterne si staccano dagli atomi ed elettroni e ioni positivi sono liberi di muoversi separatamente.

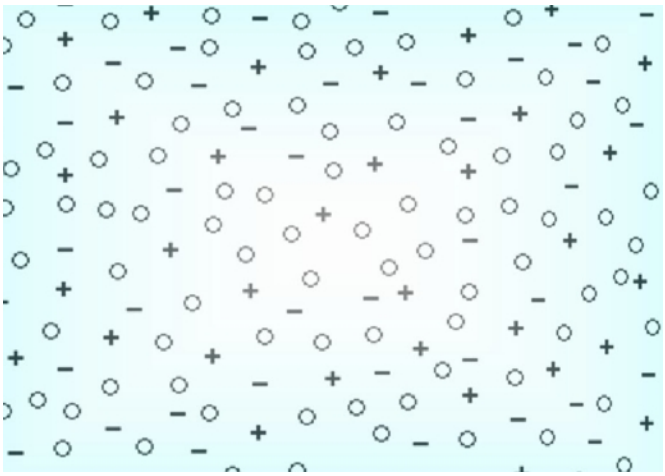


Figura 2.2 Distribuzione di carica nel plasma

Le proprietà fisiche di questo insieme di particelle sono talmente diverse da quelle di un gas normale che ad esso è stato dato il nome di *plasma*. Il plasma viene spesso considerato come il quarto stato della materia. In natura il plasma si trova nel sole, nelle stelle, nelle aurore, nei fulmini e nelle comete.

Una definizione di plasma può essere la seguente: *il plasma è un gas parzialmente ionizzato contenente un ugual numero di cariche positive e di cariche negative.*

2.2.2 Temperatura di plasma

Per vedere, a titolo indicativo, quanto elevata deve essere la temperatura di un plasma, riportiamo il potenziale di ionizzazione V_i di alcuni gas:

gas	V_i
Argon	15,7 V
Neon	21,5 V
Elio	24,5 V
Idrogeno	13,5 V
Azoto	14,5 V
Ossigeno	13,5 V

Tabella 2.1 Potenziale di ionizzazione di alcuni gas

L'energia di ionizzazione si ottiene moltiplicando il potenziale di ionizzazione per la carica dell'elettrone ($e = 1{,}6 \cdot 10^{-19}$ C). Nel caso dell'argon si ottiene per esempio: $2{,}5 \cdot 10^{-18}$J.

È noto dalla teoria cinetica dei gas che l'energia cinetica di una molecola è:

$$E_c = 3/2\ KT \qquad \text{Equazione 2.1}$$

dove:

K = 1,38 J molecola^{-1} K^{-1} (costante di Boltzmann)

T = temperatura in Kelvin

Uguagliando, come ordine di grandezza, le due energie (trascurando il fattore 3/2):

$$E_i = eV_i \approx KT \qquad \text{Equazione 2.2}$$

Si ottiene, sempre nel caso dell'argon, la temperatura $T \approx 1{,}8 \cdot 10^5$ K. Quindi possiamo aspettarci che *la materia sia allo stato di plasma a temperature dell'ordine delle centinaia di migliaia di gradi Kelvin*.

2.2.3 Nozioni generali sui plasmi

Un gas ionizzato (o plasma) è un miscuglio a tre (o più) componenti contenente:

n_e elettroni per unità di volume

n_i ioni per unità di volume

n_0 atomi (o molecole) neutri per unità di volume.

Vale in generale la relazione (supponendo di avere, per semplicità, ioni ionizzati una sola volta):

$$n_i = n_e \qquad \text{Equazione 2.3}$$

che esprime la neutralità macroscopica del gas; questa neutralità è conseguenza delle forze elettrostatiche molto intense che compaiono ogni volta che si tenti di rendere $n_i \neq n_e$.

I parametri fondamentali che servono a caratterizzare lo stato di equilibrio di un gas ionizzato sono i seguenti:

$n = n_i = n_e$ (densità delle particelle ionizzate)

$\alpha = n/(n+ n_0)$ (grado di ionizzazione)

T (temperatura assoluta)

Se si tratta di un vero equilibrio termodinamico, tutti i costituenti del plasma hanno la stessa temperatura ed i tre parametri n, α, T non sono indipendenti.

Se, come avviene in molti casi pratici, la ionizzazione è dovuta ad un campo elettrico esterno ed il gas non è in equilibrio termodinamico (caso tipico delle scariche nei gas), il gas raggiunge uno stato stazionario che si potrà caratterizzare con tre diversi valori di temperatura:

T_e : temperatura degli elettroni

T_i : temperatura degli ioni

T_0 : temperatura degli atomi (o delle molecole) neutri

Il grado di ionizzazione può variare in pratica da valori molto piccoli dell'ordine di 10^{-10} (scariche a debole intensità) fino all'unità (gas completamente ionizzati). Si considerano di solito gas debolmente ionizzati quelli per cui $\alpha<10^{-4}$, e fortemente ionizzati quelli con $\alpha>10^{-4}$.

Anche le temperature possono variare fortemente: da alcune migliaia di gradi, come può essere il caso degli elettroni in scariche a debole intensità o del plasma di certi strati della ionosfera e di spazi interstellari, a centinaia di milioni di gradi, come il plasma che si trova all'interno delle stelle.

2.2.4 Il potenziale di plasma

Cosa succede ad una superficie isolante immersa nel plasma? Inizialmente la superficie è bombardata da ioni ed elettroni con un flusso di carica proporzionale alla velocità delle particelle:

$$j_e = \frac{en_e\overline{v_e}}{4} \qquad \text{Equazione 2.4} \qquad j_i = \frac{en_1\overline{v_i}}{4} \qquad \text{Equazione 2.5}$$

Essendo il flusso di elettroni maggiore rispetto a quella di ioni o atomi, il substrato isolante inizia a caricarsi negativamente e a sviluppare un potenziale negativo rispetto al plasma: le cariche negative iniziano ad essere respinte, quelle positive ad essere attirate. In brevissimo tempo si stabilisce un equilibrio dinamico in cui si equivalgono i flussi delle particelle di carica opposta.

Chiamando V_p il potenziale di plasma e V_f quello della superficie isolante in contatto col plasma avremo $V_p > V_f$; *il plasma dunque è positivo rispetto a qualsiasi oggetto immerso in esso*.

2.2.5 Formazione dello sheath

Il potenziale negativo assunto dal substrato isolante provoca la formazione di uno strato di carica positiva attorno alla superficie, chiamato *sheath*. La densità di carica nello sheath è ricavabile con l'equazione di Poisson:

$$\frac{d^2V}{dx^2} = -\frac{r}{e_0} = \frac{dE}{dx} \qquad \text{Equazione 2.6}$$

La luminosità nel plasma è dovuta ai processi di rilassamento degli atomi eccitati per impatto elettronico. Nello sheath la densità elettronica è bassa, quindi esso presenta una luminosità più bassa rispetto alla scarica. Lo spessore di questo strato è approssimativamente due volte la lunghezza di Debye, definita come

$$l_D = \left(\frac{kT_e e_0}{n_e e^2} \right)^{1/2}$$ Equazione 2.7

l_D è una misura della distanza sopra la quale non si notano variazioni nella neutralità di carica, a causa di una perturbazione del potenziale trascurabile rispetto al potenziale di plasma. La differenza di potenziale tra plasma e substrato isolante è dato da:

$$V_p - V_f = \frac{kT_e}{2e} \ln\left(\frac{m_i}{2.3 m_e} \right)$$ Equazione 2.8

ed assume un valore di circa 15 V per plasmi debolmente ionizzati. La carica che si accumula sul substrato attrae ioni positivi e respinge elettroni: questo non aumenta il flusso di ioni, perché il flusso è limitato dalla velocità che gli ioni possono assumere, ma aumenta l'energia delle particelle incidenti.

2.3 Scarica continua in vuoto

Il plasma in laboratorio può essere prodotto in molti e svariati modi, a seconda delle caratteristiche che si richiedono (densità, temperatura, grado di ionizzazione, pressione, dimensioni, durata, etc.) e dalle tecnologie a disposizione. Le tre metodologie più comuni per la produzione di un plasma sono la *scarica continua in vuoto, la scarica a radiofrequenza e la scarica a microonde*. Analizzeremo in dettaglio la prima, perché quella utilizzata in questo lavoro di tesi.

Il metodo più semplice per la produzione di plasma in laboratorio è realizzare una scarica continua, ottenuta applicando una differenza di potenziale continua tra due elettrodi in una camera contente un gas a bassa pressione.

2.3.1 Curve di Paschen

La differenza di potenziale minima necessaria per accendere una scarica in vuoto è chiamata *tensione di soglia* o *potenziale di scarica,* e dipende dalla distanza anodo-catodo, dalla pressione e dal tipo di gas presente in camera. L'andamento del potenziale di scarica è descritto da curve sperimentali, dette *Curve di Paschen* (Figura 2.3), dove in ascissa è riportato il prodotto *p·d* (dove *p* è la pressione in *torr e d* la distanza anodo-catodo espressa in *cm*). Si vede come vi sia una tensione di soglia minima per un dato valore del prodotto *p·d* e, a sinistra e destra di tale punto, un andamento decrescente e crescente rispettivamente.

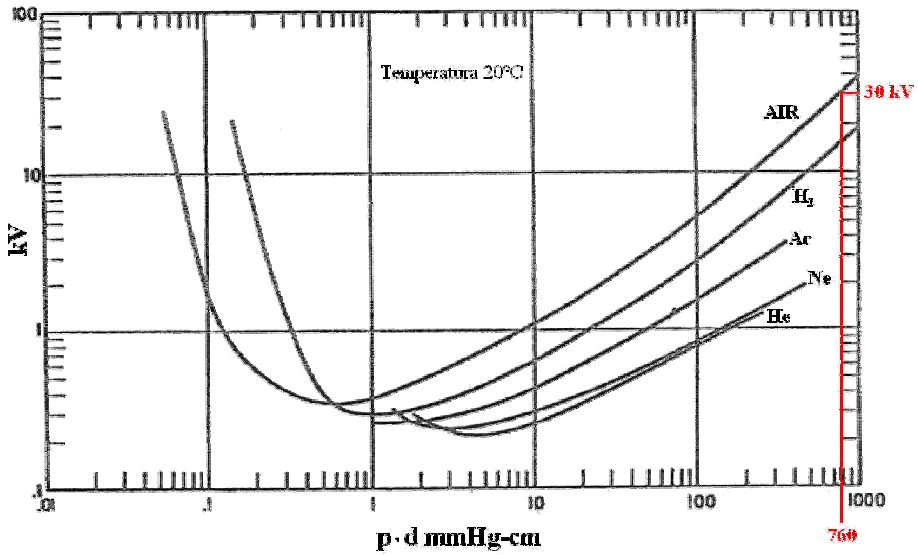


Figura 2.3 Curve di Paschen relative ad alcuni gas alla temperatura di 20°C.

Per comprendere tale comportamento è necessario descrivere il processo che produce l'innesco della scarica. La scarica si accende attraverso un evento a valanga innescato da un elettrone libero creato nel gas da un evento casuale come ad esempio l'assorbimento di radiazione cosmica. L'elettrone viene accelerato dal campo elettrico generato dalla differenza di potenziale nel gap interelettrodico fino a raggiungere un'energia sufficientemente alta per ionizzare, attraverso una collisione, un atomo del gas; si generano così un nuovo elettrone e uno ione che, accelerati dal campo elettrico, possono generare a loro volta nuove ionizzazioni, fino a creare un processo di ionizzazione a valanga.

Poniamoci ora nel ramo destro della curva di Paschen, dove il *potenziale di scarica* diminuisce al diminuire del prodotto $p \cdot d$. Una riduzione della distanza anodo-catodo, a pressione costante, causa un aumento del campo elettrico che fornisce più energia agli elettroni liberi durante le accelerazioni tra una collisione e l'altra. Alternativamente, se la distanza tra gli elettrodi viene mantenuta costante e si diminuisce la pressione, lo spazio tra un atomo e l'altro mediamente aumenta e gli elettroni liberi posso essere accelerati per una distanza maggiore; questo comporta un guadagno maggiore di energia e quindi un aumento della probabilità di ionizzazione. Riassumendo quindi, una diminuzione della separazione anodo-catodo o della pressione porta alla diminuzione del potenziale di scarica.

Quando però la separazione tra gli elettrodi diventa molto piccola, il numero totale di atomi nello spazio interelettordico può diminuire a tal punto che alcuni elettroni liberi, destinati ad alimentare il processo di ionizzazione a valanga, semplicemente attraversano il gap senza effettuare nessuna collisione. In queste condizioni la probabilità di ionizzazione diminuisce. Allo stesso modo, mentre inizialmente una riduzione di pressione abbassa la tensione d'innesco della scarica perché aumenta il cammino libero medio elettronico, a pressioni troppo basse gli atomi da ionizzare sono talmente pochi che gli elettroni liberi raggiungono l'anodo senza che avvenga alcuna collisione ionizzante. Questa condizione può venir in parte compensata con l'aumento della tensione: gli ioni positivi impattando sul catodo forniscono elettroni secondari in grado di sostenere la scarica. La produzione di questi elettroni contiene l'aumento del valore della tensione per un certo intervallo di valori $p \cdot d$ (attorno al minimo della curva); poi per valori minori le collisioni ioni-catodo non producono un numero sufficiente di elettroni e, di conseguenza, la tensione di soglia cresce formando il ramo di sinistra delle curve di Paschen.

2.3.2 Caratteristiche della curva V-I in vuoto

Le curve di Paschen sono utili per capire il comportamento di una scarica elettrica in condizioni variabili di pressione e di distanza tra anodo e catodo, e sono normalmente utilizzati per progettare qualsiasi dispositivo basato su questo fenomeno fisico.

Generalmente però le scariche elettriche in vuoto vengono controllate a pressione ed a distanza anodo-catodo costanti, variando la tensione o la corrente erogate da un alimentatore. In Figura 2.4 è riportato il grafico *Corrente-Tensione* di una scarica elettrica a bassa pressione ed a $p \cdot d$ costante.

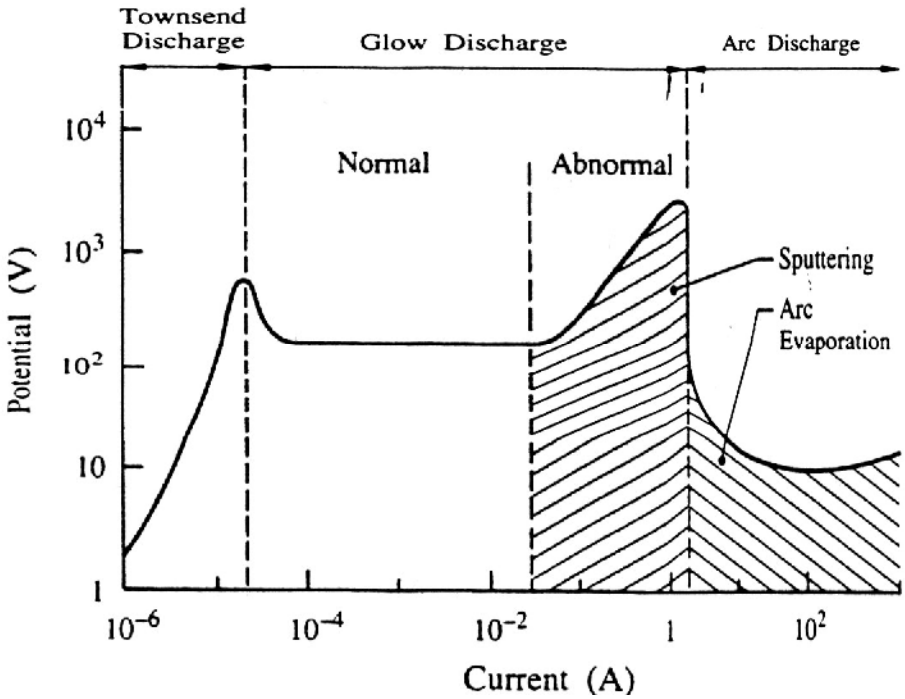


Figura 2.4 Curva Tensione-Corrente in una scarica in vuoto[16].

Si distinguono 3 regimi di scarica: *Scarica di Townsend*, *scarica a bagliore* (o *Glow Discharge*) e *Scarica ad Arco*.

2.3.2.1 Scarica di Towsend

In generale, se si applica un potenziale DC tra due elettrodi posti ad una distanza *d* in un gas a bassa pressione, la corrente che fluisce è trascurabile finché non si supera una tensione di soglia detta potenziale di scarica; nel caso però che il catodo emetta elettroni, la corrente tra gli elettrodi assume un valore finito. Si osserva che tale corrente aumenta con la distanza fra i due elettrodi (se il potenziale applicato supera il valore necessario per la ionizzazione del gas).

Questo è dovuto al fatto che gli elettroni, muovendosi dal catodo all'anodo, effettuano un numero fissato di collisioni ionizzanti per unità di lunghezza, e quindi il numero totale di ioni prodotti aumenta con la distanza percorsa dagli elettroni stessi. Gli ioni risultanti da questi urti vengono a loro volta accelerati verso il catodo dal campo elettrico e, quando il potenziale è sufficientemente elevato, possono produrre elettroni secondari collidendo con la superficie dell'elettrodo positivo. I due processi di ionizzazione ed emissione di elettroni secondari controllano la corrente totale che fluisce nel sistema secondo l'equazione:

$$I = \frac{I_0^{\alpha d}}{1 - \gamma^{(\alpha d - 1)}} \qquad \text{Equazione 2.9}$$

dove:

I_0 *è la corrente elettronica primaria prodotta dalla sorgente esterna,*

α *è il numero di ioni per unità di lunghezza prodotti dagli elettroni,*

d *è la distanza tra gli elettrodi,*

γ *è il coefficiente di emissione di elettroni secondari.*

Questa formula, detta *equazione di Townsend*, descrive il comportamento della corrente attraverso un gas per tensioni al di sotto del potenziale di scarica; quando la tensione aumenta sia α che γ crescono rapidamente, annullando il denominatore e facendo tendere ad infinito la corrente totale; a questo punto l'equazione non ha più validità e si è raggiunto il potenziale di scarica.

2.3.2.2 Scarica a bagliore (Glow Discharge)

Una volta avvenuta la scarica, il numero di elettroni secondari prodotti al catodo è sufficiente a generare abbastanza ioni da bilanciare quelli perduti e la scarica si auto sostiene; il potenziale a cui questo avviene è descritto dalle curve di Paschen.

La distribuzione del potenziale e delle cariche in una scarica di questo tipo si riflette visivamente in un alternarsi di regioni luminose e spazi bui lungo la sezione trasversale della scarica stessa.

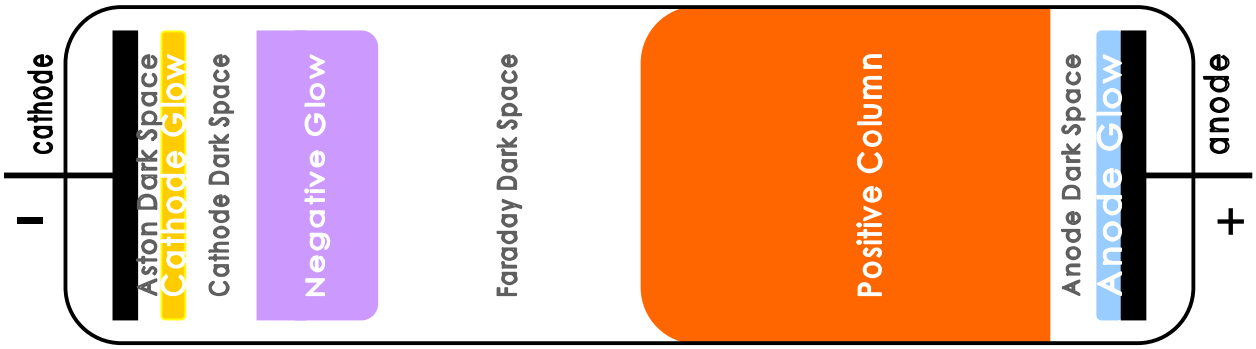


Figura 2.5 Schema della struttura di una scarica a bagliore.

All'interno della zona denominata *spazio oscuro catodico (cathode dark space)* gli elettroni non hanno sufficiente energia per causare ionizzazioni e pertanto non vi è emissione di luce. L'ampiezza è approssimativamente la distanza media percorsa da un elettrone prima di effettuare una collisione ionizzante, e vale all'incirca 5-10 volte il libero cammino medio. Il chatode dark space è caratterizzato da una distribuzione di carica spaziale dovuta all'accumulo di ioni positivi. Una volta raggiunto il limite di questa zona, gli elettroni iniziano a produrre collisioni ionizzanti, generando una regione globalmente neutra, in cui il numero di ioni e il numero di elettroni si bilanciano, ovvero generando un plasma; questa zona (*negative glow*) è luminosa a causa dell'energia rilasciata sotto forma di radiazione durante gli urti. Una volta perduta la loro energia nelle collisioni, gli elettroni percorrono la regione successiva senza causare ionizzazione o eccitazione degli atomi, perciò non viene emessa luce visibile (*spazio oscuro di Faraday*); in questa zona non sono prodotti ioni positivi e quindi si forma una carica spaziale negativa. Gli elettroni che oltrepassano per diffusione lo spazio oscuro di *Faraday* vengono accelerati verso l'anodo ed hanno sufficiente energia per effettuare altre collisioni ionizzanti originando una regione luminosa, detta *colonna positiva*, caratterizzata da un plasma omogeneo e ben definito. In sono riportate le caratteristiche fisiche delle varie regioni della scarica.

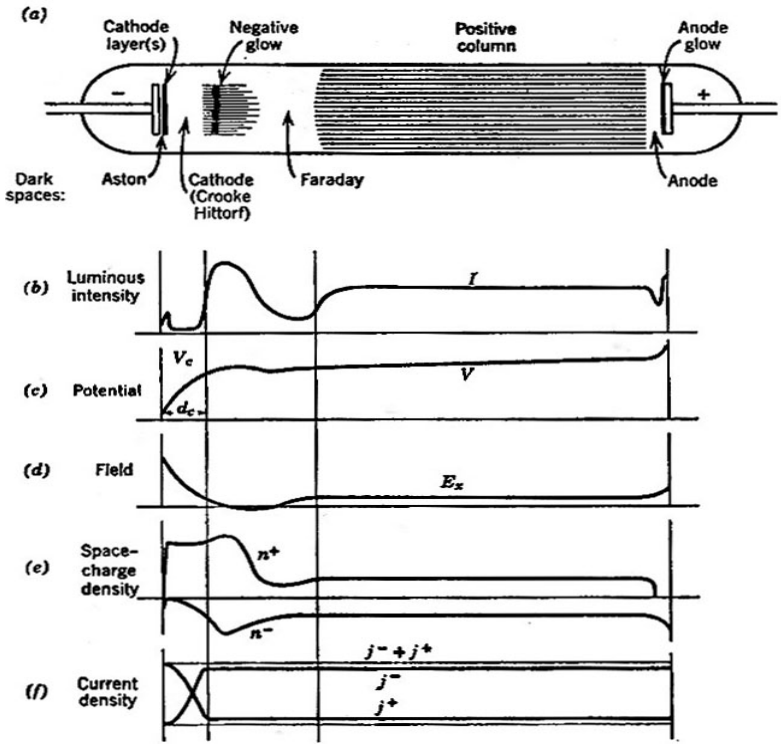


Figura 2.6 a): Schema della struttura di una scarica a bagliore; b), c) e d): intensità luminosa, potenziale e campo elettrico della scarica rispetto alla posizione; e), f) densità di carica spaziale e densità di corrente rispetto alla posizione per le due specie di portatori di carica, ioni ed elettroni[17].

Nei processi di sputtering il regime utilizzato è solitamente quello di scarica anormale (abnormal glow discharge). Si ha inoltre nella maggior parte dei casi una piccola separazione tra gli elettrodi, per cui l'anodo si trova all'interno della negative glow; la conseguenza è che la colonna positiva e lo spazio oscuro di Faraday non esistono.

2.3.2.3 Scarica ad arco (Arc Discharge)

Le scariche ad arco sono caratterizzate da correnti superiori all'ampere e tensioni di decine di volt. In questo regime di scarica, un aumento della corrente provoca una diminuzione esponenziale della differenza di potenziale tra anodo e catodo.

Un classico esempio di questo tipo si scariche è l'*arco catodico*, una scarica elettrica sostenuta da materiale ionizzato proveniente dal catodo in un ambiente che altrimenti sarebbe in vuoto, si tratta di un tipo di plasma che potrebbe virtualmente essere innescato nel vuoto assoluto.

La scarica a *catodo cavo* (*hollow cathode*) è un altro esempio di scarica in regime di arco.

2.4 Configurazioni di sputtering

2.4.1 Sputtering a diodo

I sistemi di sputtering a diodo DC utilizzano due elettrodi affacciati ai quali è applicato una differenza di potenziale per creare una scarica. Il catodo è l'elettrodo cui viene imposto il potenziale più basso ed è spesso chiamato *target*, perché è il bersaglio del bombardamento ionico.

Esso è solitamente costituito dal materiale che si intende depositare e normalmente è raffreddato, mentre il substrato da depositare costituisce l'altro elettrodo. In un sistema a diodo, il campo elettrico è sempre diretto dal substrato al target. Generalmente per sostenere le scariche viene usato un gas nobile come l'argon.

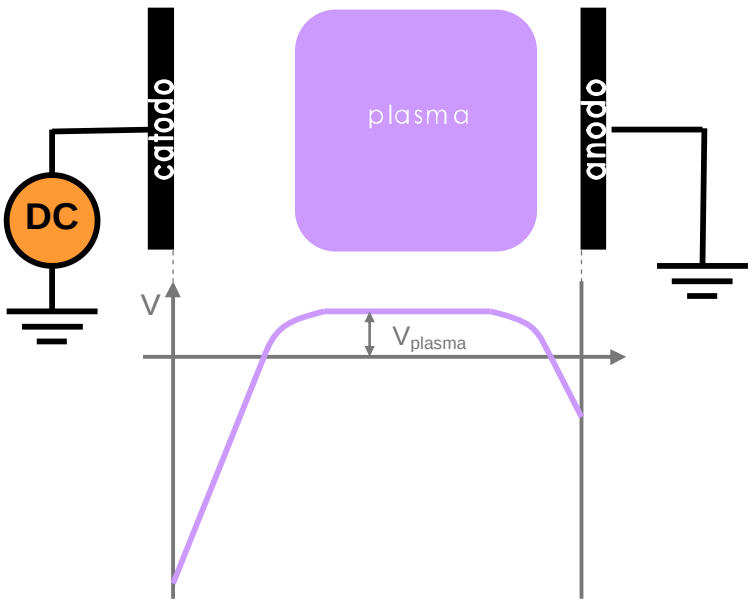


Figura 2.7 Il potenziale di plasma in funzione della posizione rispetto gli elettrodi.

All'applicazione di un potenziale, gli elettroni primari vengono accelerati verso l'anodo e promuovono la ionizzazione degli atomi del gas. Dal momento in cui si accende la scarica a bagliore, questi ioni vengono accelerati verso il catodo e promuovono l'emissione dalla superficie sia di atomi sputterati che di elettroni secondari. Gli elettroni secondari vengono a loro volta accelerati verso il plasma e contribuiscono alla ionizzazione delle specie neutre. La Figura 2.8 è uno schema riassuntivo di questi processi.

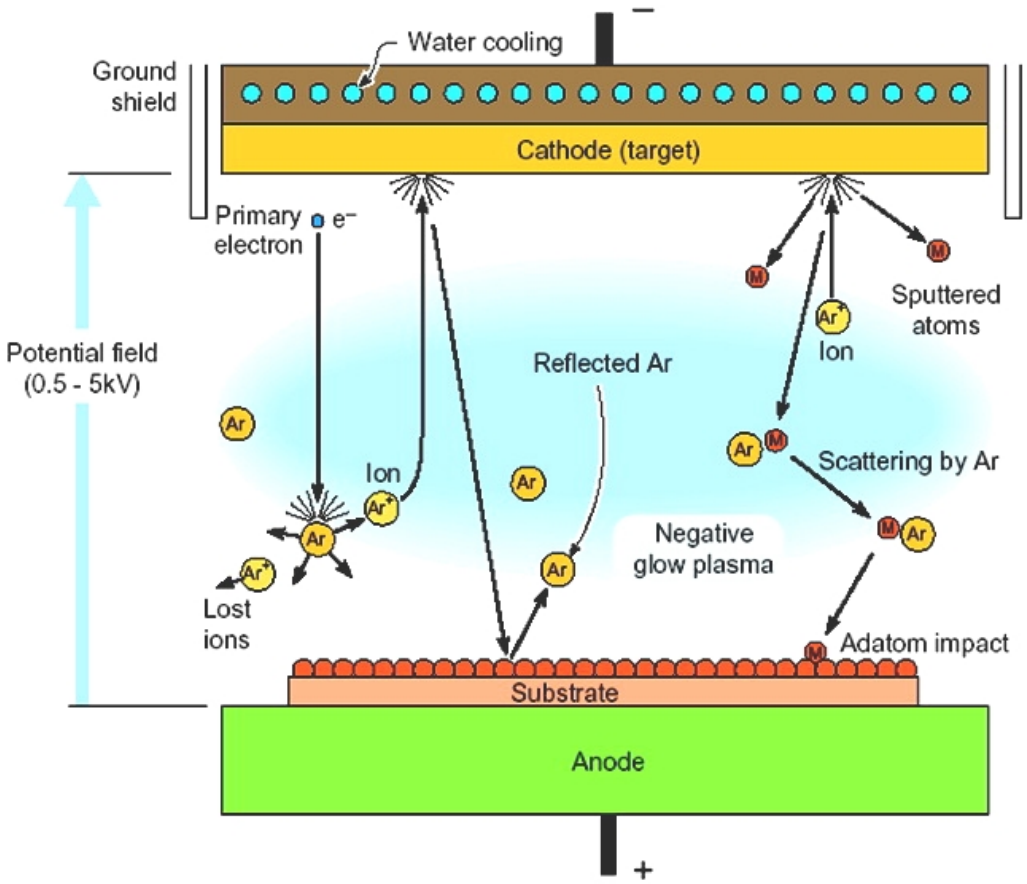


Figura 2.8 Processi che avvengono tra due elettrodi a seguito della formazione di una scarica a bagliore

2.4.1.1 Regioni nella scarica

Nel momento in cui si accende la scarica, si formano due *sheath* in corrispondenza dei due elettrodi e si possono individuare tre zone principali.

La regione in prossimità dell'anodo è simile allo *sheath* che si forma attorno ad un substrato isolante immerso nel plasma (cfr. 2.2.5). Questo strato, spesso qualche lunghezza di Debye, provoca una lieve accelerazione degli ioni verso il substrato e si oppone al flusso di elettroni, sebbene la differenza di potenziale di circa 10 V non sia sufficiente a fermare gli elettroni più veloci.

La regione adiacente al catodo è caratterizzata da un forte campo elettrico che accelera elettroni in direzione del plasma e provoca un eccesso di cariche positive (le uniche responsabili del trasporto di carica in questa zona). Gli elettroni secondari, generati dagli urti sulla superficie del target, vengono accelerati ad alta energia. Questo *sheath* è diverso da quelli precedentemente visti: in esso non viene rispettata la neutralità, così che il suo spessore può arrivare a

qualche centimetro. Sia questo strato che quello in prossimità dell'anodo tendono a confinare gli elettroni nella scarica a bagliore frapposta.

La terza zona è il volume compreso tra questi *sheaths*: qui avviene la maggior parte dei meccanismi di ionizzazione. Essa è costituita da plasma solo in prima approssimazione. In particolare non vi è uniformità a causa dell'iniezione di elettroni veloci dal *cathode sheath*.

E' possibile individuare tre popolazioni di elettroni nella scarica:

PRIMARY ELECTRONS: elettroni secondari ad alta energia originati sulla superficie del catodo dal bombardamento ionico, prevalentemente monoenergetici e direzionali. La loro energia è determinata dal campo accelerante in prossimità del catodo;

SECONDARY ELECTRONS: si muovono in direzioni casuali con distribuzione Maxwelliana perché originati nelle collisioni ionizzanti;

ULTIMATE ELECTRONS: elettroni in equilibrio termico col plasma, descrivibili tramite una distribuzione di Maxwell-Boltzmann con energia tra 1 e 3 eV. E' questa la popolazione più densa, ~10^3 volte la densità di primari e secondari.

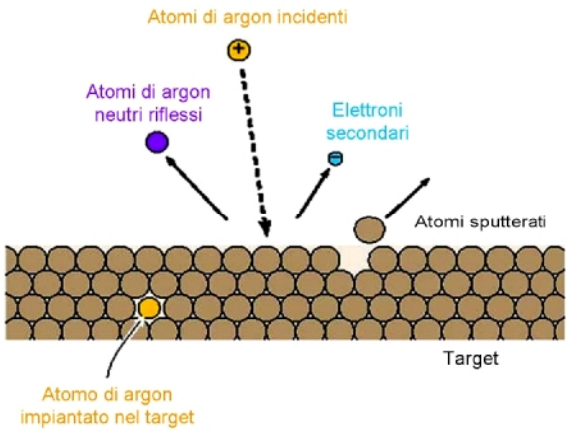


Figura 2.9 Gli ioni positivi di argon che vengono accelerati verso la superficie del target possono provocare emissione di atomi sputterati o di elettroni secondari, ma possono anche impiantarsi o essere riflessi come neutri.

2.4.1.2 Mantenimento della scarica

Condizione necessaria per mantenere la scarica è che ogni elettrone ceda abbastanza energia e promuova abbastanza ionizzazioni da indurre la formazione di un altro elettrone. Perché questo si verifichi nei sistemi a diodo:

- lo spazio tra gli elettrodi deve essere maggiore del cammino libero medio degli elettroni;
- la pressione di esercizio deve essere mantenuta tra 10^{-2} e 10^{0} mbar;
- la differenza di potenziale deve essere elevata (500-5000 V) così da generare alti campi acceleranti.

Una volta accesa la scarica il campo elettrico cede energia agli elettroni primari, i quali, tramite interazioni con le oscillazioni di plasma, aumentano la temperatura del plasma. Un forte riscaldamento del catodo avviene a seguito della cessione di energia da parte del bombardamento ionico, ma anche l'anodo subisce riscaldamento a seguito dell'impatto con elettroni secondari. Gli atomi emessi dal target hanno una distribuzione angolare approssimativamente a coseno dell'angolo con la normale al target (si veda Figura 2.10), prima di arrivare sul substrato, subiscono una serie di collisioni con le particelle del plasma.

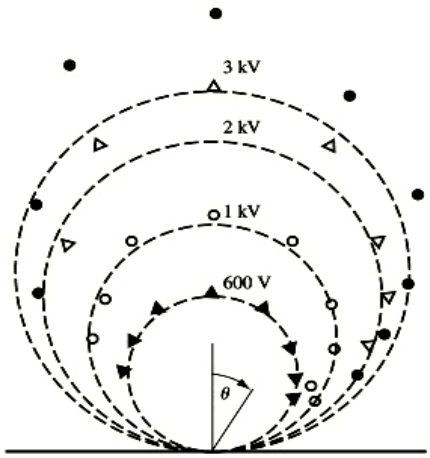


Figura 2.10 Distribuzione angolare degli atomi emessi dal target per diverse energie degli ioni incidenti[18]. Le linee tratteggiate sono le distribuzioni a coseno calcolate. I punti sperimentali rivelano che ad energie elevate l'emissione non segue un andamento a coseno dell'angolo di incidenza.

2.4.1.3 Emissioni secondarie

Per una comprensione più profonda dei meccanismi coinvolti nel processo di sputtering non si può trascurare la presenza nel sistema di:

- radiazione UV-visibile generata dal rilassamento delle specie eccitate;
- raggi X emessi dal catodo o nell'anodo a seguito del bombardamento rispettivamente di ioni o di elettroni veloci;

- gas desorbito, generato per bombardamento ionico al catodo. All'aumentare dell'energia degli ioni incidenti si ha il rilascio di gas fisisorbiti, chemisorbiti e assorbiti;
- particelle retrodiffuse dalle particelle nella scarica a bagliore: queste non raggiungono il substrato;
- ioni emessi dal catodo.

2.4.1.4 Lo sputtering Yield

La possibilità di compiere deposizioni dipende non solo dalla disponibilità di ioni per bombardare il catodo. La velocità di erosione del solido analizzato è determinata principalmente dello *sputtering yield Y* definito come:

$$Y = \frac{Numero\ atomi\ emessi}{Particella\ incidente} \qquad \text{Equazione 2.10}$$

il valore dello sputtering yeld di un dato elemento dipende da:

- energia degli ioni incidenti;
- massa degli ioni incidenti;
- angolo di incidenza sul target;
- corrente di ioni per unità di superficie;
- natura della matrice in cui l'elemento è contenuto.

Il valore di *Y* oscilla normalmente tra 0.5 e 20 e dipende primariamente dall'energia depositata sulla superficie:

$$Y = \Lambda F_D(E_0) \qquad \text{Equazione 2.11}$$

Λ riassume le proprietà del materiale tra cui l'energia di legame superficiale. Per un bersaglio amorfo monoelemento:

$$\Lambda \cong \frac{3}{4p^2 N U_0} \qquad \text{Equazione 2.12}$$

dove *N* è la densità atomica del campione e U_0 è l'energia di legame superficiale.

$F_D(E_0)$ invece è la densità dell'energia depositata sulla superficie e può essere espressa come:

$$F_D(E_0) = a\,NS_n(E_0) \qquad \text{Equazione 2.13}$$

dove *N* è la densità atomica del bersaglio, $S_n(E_0)$ è lo stopping power nucleare, a è un fattore dimensionale che considera l'effetto schermante degli elettroni, l'angolo e l'energia del fascio incidente, il rapporto tra la massa degli ioni e degli atomi del bersaglio.

2.4.1.5 Deposition rate e contaminanti

I processi di sputtering avvengono all'interno di camere in cui viene generato un grado di vuoto tale da consentire lo stabilirsi di una scarica a bagliore. All'interno del sistema sono presenti diversi gas desorbiti dalle pareti della camera oltre al gas nobile che sostiene il plasma. Tutte le superfici, compresa quella del substrato, sono soggette a bombardamento da parte di tutti questi gas e da parte degli atomi emessi dal catodo.

Il deposition rate è una misura della velocità con cui gli atomi arrivano al substrato e per un sistema di deposizione a diodo DC assume tipicamente un valore prossimo a 10^{15} atomi/cm^2·sec. Questo flusso corrisponde al flusso di atomi generato da un gas con una pressione parziale in camera di soli 10^{-5} mbar! Qualsiasi contaminante in camera con una pressione maggiore o uguale a 10^{-5} mbar causa un bombardamento del substrato con frequenza pari alla frequenza con cui arrivano gli atomi del target da depositare. C'è da osservare tuttavia che l'energia degli atomi sputterati è di 10-40 eV mentre l'energia degli atomi contaminanti incidenti è di una frazione di eV, quindi questi ultimi possono con maggiore difficoltà stabilire legami chimici, sebbene possano essere facilmente fisisorbiti.

Volendo ottenere film di elevata purezza e di composizione corrispondente a quella del catodo è necessario utilizzare sistemi da vuoto capaci di raggiungere vuoti limite dell'ordine di 10^{-10} mbar.

2.4.1.6 Degassamento delle superfici

Ogni superficie a contatto con il vuoto mostra un'emissione di gas che è dovuta essenzialmente a quattro fattori[19]:

- *Permeazione,* cioè passaggio di gas attraverso la parete di separazione tra un ambiente a pressione maggiore ed uno a pressione più bassa,
- *Diffusione dalla massa interna del solido*, che può essere di tipo interstiziale o attraverso le vacanze,
- *Desorbimento* di molecole precedentemente adsorbite
- *Tensione di vapore* del materiale componente la superficie stessa.

L'effetto combinato di tali fenomeni prende il nome di *degassamento*, e rappresenta (assieme ad eventuali fughe) il principale limite alla minima pressione raggiungibile in un sistema per Ultra Alto Vuoto.

La velocità specifica di degassamento di un sistema viene espressa in termini di quantità di gas emesso per unità di tempo e di superficie, cioè in $(Pa \cdot m^3)/(s \cdot m^2)$ o in $(mbar \cdot l)/(s \cdot cm^2)$ e dipende dal tipo di materiale considerato oltre che dalla sua storia; le caratteristiche principali del fenomeno possono essere riassunte nei seguenti punti:

1. il degassamento dipende dalle caratteristiche del materiale, dal trattamento subito e dall'atmosfera con cui è stato a contatto prima di essere posto in vuoto
2. è proporzionale all'area della superficie degassante
3. cresce fortemente con la temperatura e diminuisce con il tempo (quando non determinato dalla permeazione di gas attraverso le pareti)
4. dipende dalla forma delle superfici degassanti e dal loro stato di pulizia.

Nel caso di gas adsorbiti sulle superfici di un sistema da vuoto, il bombardamento da parte di particelle cariche ne stimola il desorbimento; questo fenomeno può essere volutamente provocato per effettuare un trattamento di pulizia (*sputter cleaning*) delle superfici sulle quali si vuole depositare un rivestimento oppure per eliminare la contaminazione da un target prima di usarlo come sorgente di atomi da depositare, ma può anche costituire una fonte di impurezze durante lo *sputtering*, quando le superfici interne della camera da vuoto possono venire in contatto con il plasma. È da notare inoltre che durante le deposizioni il bombardamento ionico provoca anche un riscaldamento del sistema stimolando il degassamento delle pareti.

Per evitare di incorrere in questo problema è quindi prassi comune aumentare di proposito la velocità di degassamento della camera da vuoto prima di effettuare la deposizione, attraverso un opportuno trattamento termico,

indicato con il termine *baking*; in tal modo si stimola l'emissione di gas che poi viene pompato via dal sistema. Analisi in spettrometria di massa della composizione del gas residuo in camera dopo il *baking* mostrano una netta riduzione dei contaminanti, in particolare viene abbassato notevolmente il flusso parziale di vapor d'acqua. I parametri che regolano il processo di baking sono la temperatura e il tempo. Il tasso di degasaggio dipende dal quadrato della temperatura e dalla radice quadrata del tempo totale del processo[19].

In Tabella 2.2 sono evidenziati a titolo di esempio flussi parziali di gas presenti in una camera da vuoto dopo alcuni trattamenti termici. Si nota la riduzione del flusso di vapore acqueo dopo riscaldamento ad elevata temperatura.

Trattamento	Flusso totale	H_2	H_2O	CO	CO_2
Pompaggio per 75 ore	$1.6 \cdot 10^{-10}$	$89 \cdot 10^{-12}$	$57.3 \cdot 10^{-12}$	$8.7 \cdot 10^{-12}$	$1.3 \cdot 10^{-12}$
Baking a 150 °C per 50 ore	$4.0 \cdot 10^{-11}$	$38 \cdot 10^{-12}$	$2 \cdot 10^{-12}$	$0.6 \cdot 10^{-12}$	$0.04 \cdot 10^{-12}$
Baking a 300 °C per 40 ore	$8.5 \cdot 10^{-12}$	$8.2 \cdot 10^{-12}$	$0.07 \cdot 10^{-12}$	$0.2 \cdot 10^{-12}$	$0.01 \cdot 10^{-12}$

Tabella 2.2 Degassamento di camere da vuoto dopo alcuni tipi di trattamento termico (le unità di misura sono mbar·l/(cm²·s)[11]

2.4.2 DC Bias sputtering

Ci si potrebbe aspettare di influenzare le proprietà del film che viene cresciuto cambiando il flusso e l'energia delle particelle che incidono sul substrato. E' difficile modificare il comportamento delle particelle neutre, ma è possibile controllare quelle cariche utilizzando un campo elettrico locale: questa è la base del bias sputtering.

Questa tecnica consiste nell'aumentare la differenza di potenziale tra il plasma e il substrato. I metodi per fare ciò sono essenzialmente due:

- isolare il substrato dalla camera e applicarvi un potenziale negativo;
- lasciare il substrato a massa e inserire nel plasma una griglia cui viene applicato un potenziale positivo.

In entrambe le configurazioni l'anodo non è più costituito dal substrato ed è possibile determinare l'entità del potenziale che accelera gli ioni del plasma verso la superficie del film in crescita. L'applicazione del potenziale di bias permette di modificare le proprietà morfologiche del film in crescita[20] ma si possono ottenere anche notevoli miglioramenti della purezza grazie al desorbimento dei gas contaminanti fisisorbiti[21].

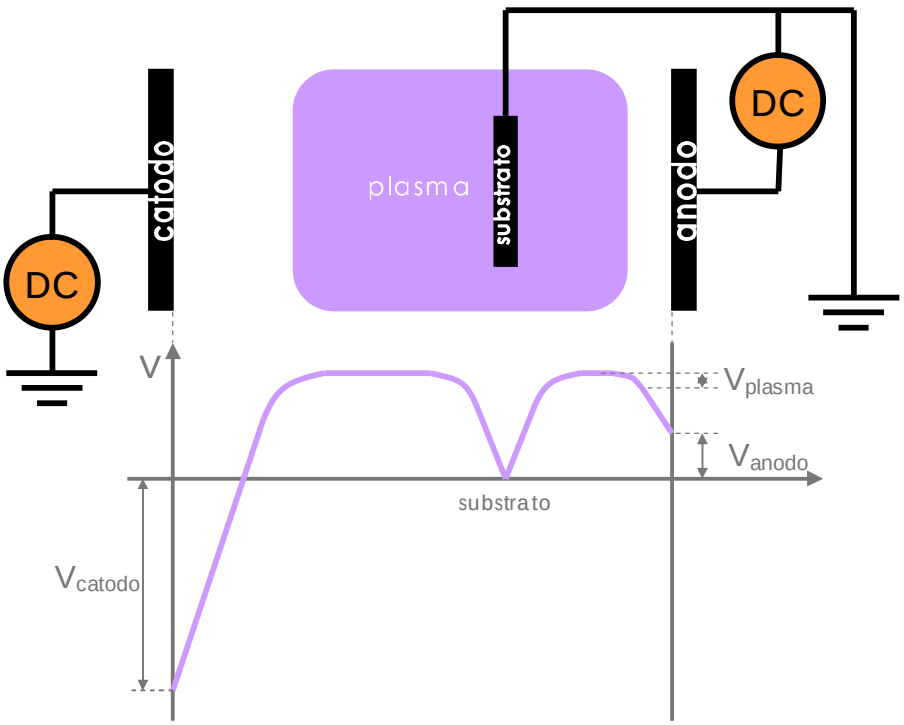


Figura 2.11 Distribuzione del potenziale in un sistema di sputtering bias DC

2.4.3 Magnetron Sputtering

Lo sputtering a diodo non è molto efficiente perché gli elettroni effettuano un numero limitato di collisioni ionizzanti prima di andare persi. Un metodo adottabile per aumentare la resa è quello di allungare per mezzo di un campo magnetico il tragitto percorso dall'elettrone prima che esso collida con l'anodo o con le pareti.

Un sistema magnetron sputtering consiste essenzialmente in un sistema a diodo in cui un campo magnetico esterno (opportunamente sagomato) agisce in prossimità del catodo in modo da aumentare l'efficienza di ionizzazione degli elettroni.

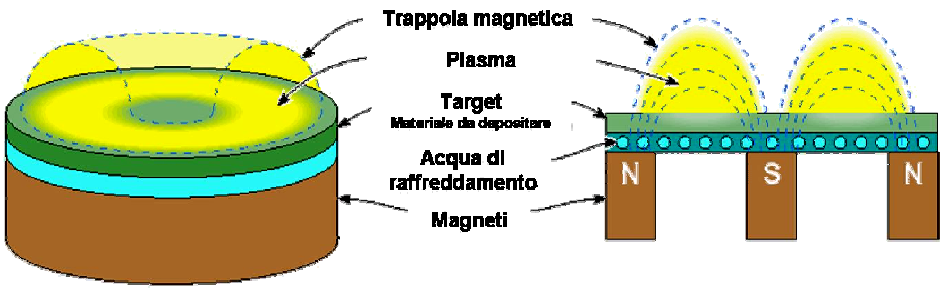


Figura 2.12 Disposizione del target e dei magneti in un sistema magnetron sputtering

Se il campo magnetico è applicato parallelamente alla superficie del target, gli elettroni secondari che vengono accelerati verso il substrato subiscono una deflessione ad opera della forza di Lorentz e sono forzati a spiraleggiare attorno alle linee di campo. Aumentando l'efficienza di ionizzazione è possibile depositare film a pressioni inferiori rispetto ai sistemi a diodo DC o RF ma nel contempo il target subisce un forte riscaldamento.

2.4.3.1 Il moto delle cariche

Se il campo magnetico è uniforme l'elettrone comincia a orbitare attorno alle linee di B con la sua frequenza di ciclotrone:

$$w_c = \frac{eB}{m_e} \qquad \text{Equazione 2.14}$$

se possiede anche una componente del moto lungo la direzione delle linee di campo, il suo percorso sarà un'elica attorno alle linee stesse. In tal caso l'elettrone è intrappolato su una linea del campo magnetico applicato e per spostarsi da una linea all'altra deve necessariamente subire un urto.

In presenza di campo elettrico l'elettrone si muove anche lungo una direzione perpendicolare alle direzioni dei due campi (*deriva ExB*): l'equazione del moto di una particella di carica *e*, massa *m* e velocità *v* in un campo elettrico *E* e magnetico *M* è:

$$\frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{e}{m}(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \qquad \text{Equazione 2.15}$$

ovvero

$$\vec{F} = e(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \qquad \text{Equazione 2.16}$$

A causa del fatto che gli ioni hanno massa molto superiore rispetto agli elettroni, solo questi ultimi risentono dei campi magnetici (solitamente 100-1000 G) utilizzati nei dispositivi magnetron. La forza di cui le cariche risentono è perpendicolare sia al campo elettrico che a quello magnetico ed ha intensità massima nel caso in cui i due campi siano ortogonali:

$$|v \times B| = |v| \cdot |B| \cdot sen q_{vB} \qquad \text{Equazione 2.17}$$

2.4.3.2 Configurazioni di Magnetron Sputtering

È possibile disegnare sistemi di magnetron sputtering virtualmente di qualsiasi geometria (purché la velocità di deriva descriva una linea chiusa), ma i più utilizzati sono magnetron planari di forma circolare oppure magnetron cilindrici.

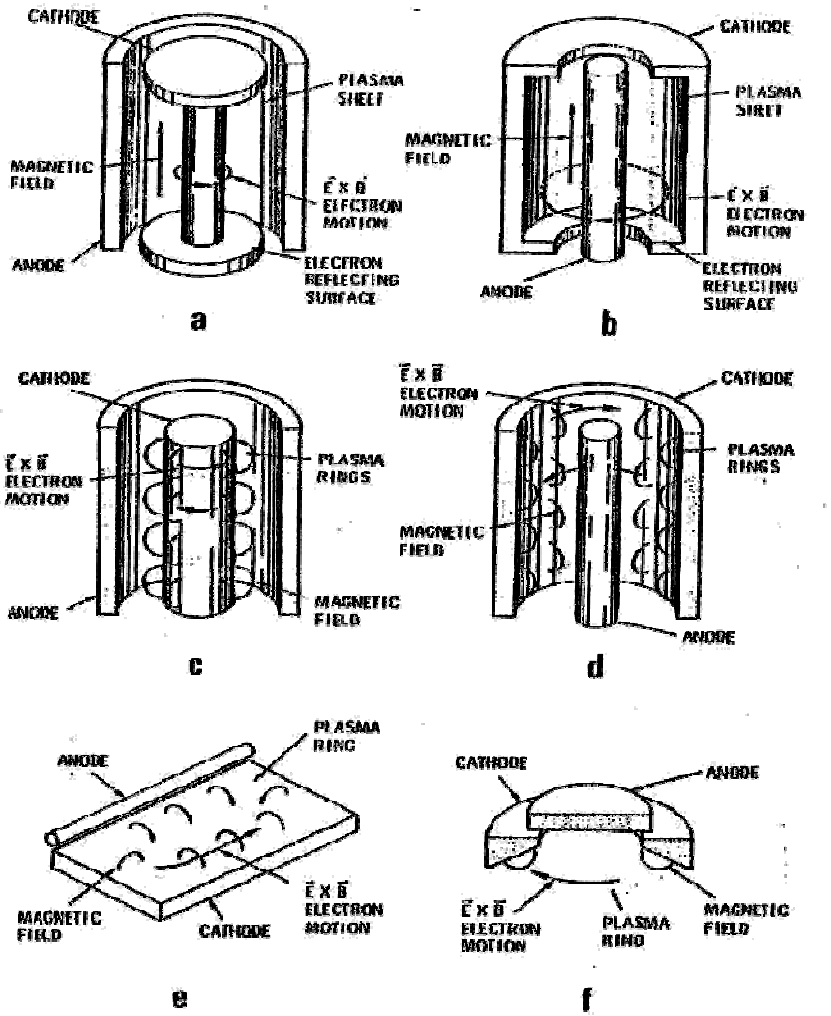


Figura 2.13 Schema delle principali sorgenti per magnetron sputtering[22]:
a) post- magnetron cilindrico
b) post-hollow- magnetron cilindrico
c) magnetron cilindrico
d) hollow- magnetron cilindrico
e) magnetron planare
f) s-gun.

POST MAGNETRON CILINDRICO

In questo lavoro di tesi il magnetron montato sul nuovo sistema costruito (cfr. capitolo 8) è del tipo *post-magnetron cilindrico*. Esso è costituita da un catodo centrale di materiale da depositare e da un campo magnetico assiale, prodotto da un arrangiamento di magneti permanenti o da una bobina. 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 (*wing*) 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.
Un'equazione empirica permette di calcolare le dimensioni delle alette *W* in funzione del campo magnetico e della tensione operativa[7]:

$$W = \frac{10 \cdot \sqrt{V}}{B} \qquad \textit{Equazione 2.18}$$

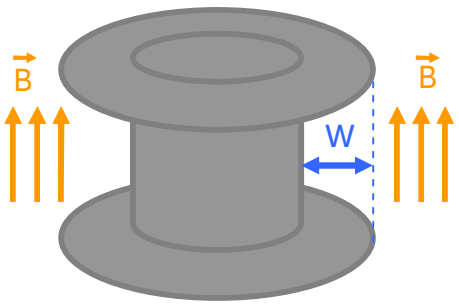


Figura 2.15 Post Magnetron cilindrico

2.4.3.3 Caratteristiche tensione corrente

La caratteristica tensione corrente di un magnetron rivela abbondanti informazioni sui processi di ionizzazione in una scarica in plasma; maggiore è l'efficienza della ionizzazione e minore è la tensione necessaria per raggiungere una data densità di corrente catodica, cioè è necessario impiegare minore potenza elettrica per ottenere una fissata velocità di deposizione. Esistono due possibili modelli che tentano di descrivere la dipendenza della corrente in funzione della tensione imposta.

Il primo (dovuto a Thornton[14]) prevede un andamento del tipo:

$$I = aV^n \qquad \text{Equazione 2.19}$$

dove l'esponente *n* (compreso tra 5 e 10) è tanto maggiore quanto più efficace è il confinamento da parte del campo magnetico.
Un secondo modello prevede invece una curva caratteristica del tipo:

$$I = a(V - V_0)^2 \qquad \text{Equazione 2.20}$$

dove V_0 rappresenta il potenziale di innesco del plasma.

2.4.3.4 Controllo delle proprietà del film depositato

La temperatura del substrato è un parametro molto importante per controllare le proprietà del film depositato in quanto influenza la mobilità degli atomi che arrivano sulla superficie. Thorton è arrivato alla formulazione del diagramma in figura 2.16 utilizzando dati accumulati depositando con magnetron cilindrici su substrati a diverse temperature e pressioni:

- nella zona 1 è favorito il processo di nucleazione: il film è composto da grani colonnari non in contatto che rendono il film ruvido;
- la zona T è una zona di transizione che consiste in una struttura densa di grani fibrosi non ben distinti;
- nella zona 2 è favorito il processo di crescita dei grani cristallini a causa dell'alta mobilità degli atomi adsorbiti: sono presenti grani colonnari separati da densi bordi di grano intercristallini;
- la zona 3 consiste di grani cristallini con uguale direzione di crescita: sono il risultato di processi come la diffusione bulk e la ricristallizzazione.

La struttura della zona 1 può essere trasformata in una struttura più densa (zona 2) tramite bombardamento ionico.

Essa può essere mantenuta costante tramite un sistema di riscaldamento e/o raffreddamento.

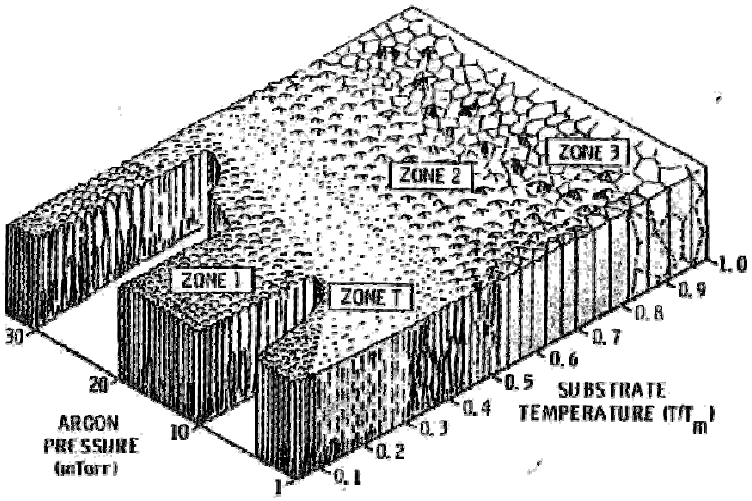


Figura 2.16 Forma dei grani del film al variare della pressione e del rapporto $T/T_{melting}$ del substrato[22]

Da questo capitolo abbiamo imparato che:

- *Una scarica continua in vuoto è il modo più semplice per ottenere il processo di sputtering di un target.*
- *Fondamentale per avere film ad elevata purezza è avere il più elevato livello di vuoto in camera di deposizione.*
- *La configurazione Magnetron Sputtering permette il raggiungimento di deposition rate più elevati rispetto al semplice sputtering a diodo.*
- *Elevate temperature del substrato consento la crescita di film con grani più grossi.*

Parte 2

Lavoro Sperimentale sulla configurazione standard

Capitolo 3

SISTEMA DI DEPOSIZIONE TIPO CERN STANDARD

Con la tecnica magnetron sputtering sono state rivestite tutte le cavità del LEP con una procedura ideata dal professor Benvenuti al CERN. Il sistema CERN standard può essere considerato 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. A causa dei valori di RRR non superiori a 20 però, le cavità rivestite con questa tecnica sono affette dal problema del Q-slope. In questo capitolo verrà descritto il sistema da vuoto, il catodo, e la procedura di lavoro. Si mostreranno inoltre i substrati utilizzati per le deposizioni di prova e la metodica per la loro pulizia.

3.1 Sistema di deposizione tipo CERN standard

Per poter avere dei campioni di controllo su cui confrontare i risultati ottenuti con le configurazioni di deposizione High-rate sputtering (descritte nel Capitolo 7 e nel Capitolo 8), si sono realizzate due serie di sputtering, chiamate *CERN1* e *CERN2,* con il sistema tipo CERN standard, presente ai Laboratori Nazionali di Legnaro.

Questo sistema è stato progettato ed ottimizzato per il ricoprimento di cavità di rame 1,5 GHz durante precedenti lavori di tesi [23,25].

3.1.1 Il sistema da vuoto

Partendo dallo scarico, il sistema è composto da una pompa rotativa (RP) a doppio stadio Edwards E2M18 che raggiunge il vuoto massimo di 10^{-3} mbar e utilizza l'olio TW Edwards a bassa tensione di vapore. Dopo la rotativa vi è una valvola elettropneumatica (in Figura 3.1 indicata con V1) che si apre all'accensione della pompa e si chiude con il suo spegnimento oppure in caso di interruzione della corrente. Il sistema è dotato di una trappola di assorbimento (ZT) per risolvere il problema del backstreaming, cioè del riflusso di olio e aria dalla zona a basso vuoto verso la camera da alto vuoto. Alla trappola segue un'altra valvola ad angolo VAT (V2) che , isolando la rotativa dal sistema, viene utilizzata durante il leak test.

Due croci in successione, poste tra la valvola V2 e la pompa turbomolecolare, completano la zona a basso vuoto: ad una è collegata la valvola lineare VAT (V3) da utilizzare per la detenzione di fughe senza interrompere il pompaggio in camera; all'altra si collega la valvola V4 della prima linea di azoto per il venting della zona dietro la gate(GT).

La pompa turbomolecolare Seiko Seiki TP300 (TP) è a levitazione magnetica per cui non utilizza olio, il pannello di controllo della pompa è relativamente semplice ma non prevede la riduzione automatica dei giri della pompa (Stand-by) necessaria per lavorare alle pressioni di deposizione: questo inconveniente è stato superato dotando il sistema di un by-pass (BP) che collega la pompa direttamente alla camera tramite un soffietto avente una conduttanza molto bassa. Questo permette di lavorare in camera a pressioni di 10^{-3}-10^{-1} mbar durante lo sputtering mantenendo la pompa al massimo dei giri senza danneggiarla o affaticarla.

La pompa turbo non riparte se c'è un'interruzione di corrente per un tempo superiore ai 50ms, in questo caso il pannello della pompa è dotato di batterie che

alimentano le bobine dei cuscinetti magnetici per consentire il rallentamento delle palette. L'arresto della pompa in caso di black out rappresenta un grave problema perché il pompaggio si ferma e, nonostante il sistema rimanga sigillato e non ci siano problemi di contaminazione, rimane bloccato fino a quando la pompa non viene riattivata.

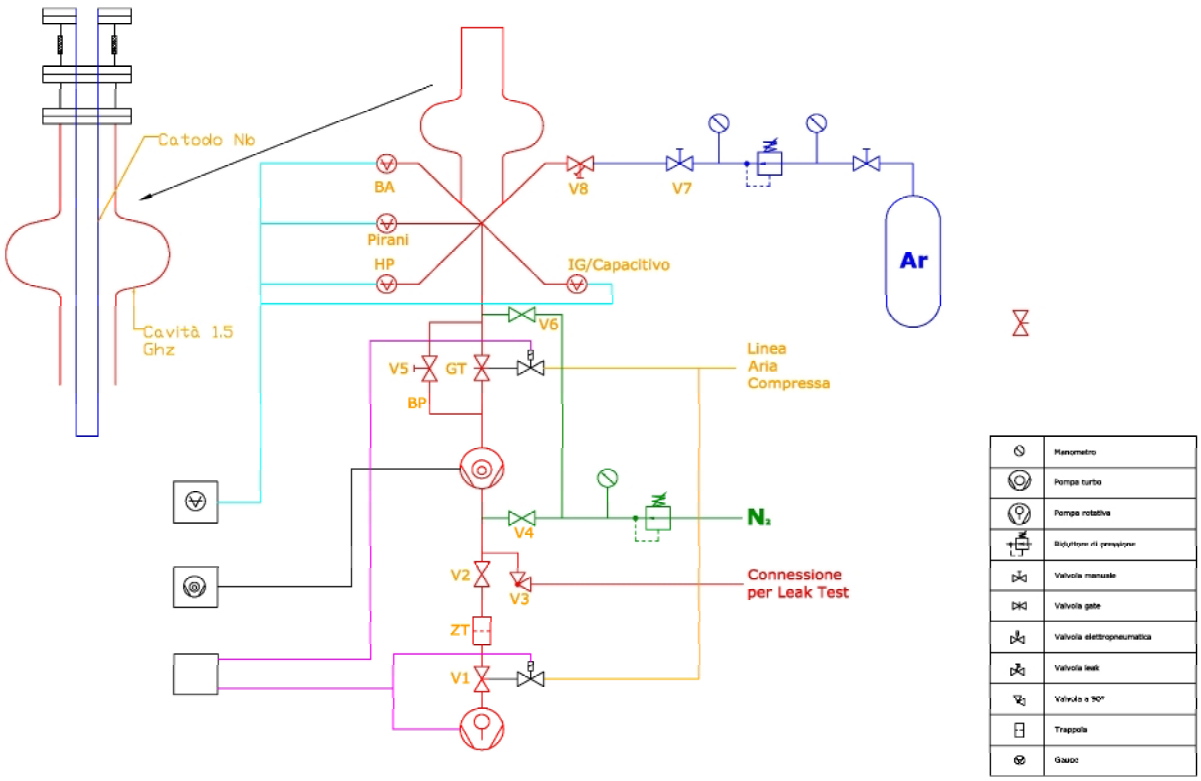


Figura 3.1 Schema completo del sistema da vuoto

Il pannello della pompa turbo è collegato ad un pannello di controllo da cui è possibile comandare l'apertura e chiusura della gate. Questo pannello è programmato in modo tale che la gate si apra solo quando la pompa ha raggiunto il massimo dei giri. Questo non risulta un problema se si raggiunge un vuoto preliminare in camera utilizzando il bypass, per cui all'avvio del pompaggio il by-pass deve sempre essere aperto. La gate rimane chiusa durante l'accelerazione della turbo perché una buona evacuazione del sistema da sputtering per cavità acceleratici deve avvenire molto lentamente soprattutto nella fase di flusso viscoso (1-10^{-3} mbar) quando è molto facile sollevare polvere o particolato nel sistema.

Tra la turbo e la gate c'è una croce a cui è collegato il by-pass che consiste in un tombak e una valvola (V5) UHV All-Metal Bakeable Varian che si collega direttamente alla camera.

La camera da sputtering è stata idealmente divisa in tre zone: la base, la cavità e il catodo. La base è connessa al sistema di pompaggio tramite la valvola gate ed è dotata di un oblò tramite cui è possibile monitorare visivamente il plasma. Alla base sono collegate le seguenti gauge per la misura di pressione:

- Bayard-Alpert IMR112 Balzers (10^{-3}-10^{-8} mbar) BA,
- Ion Gauge IMR 132 Balzers(10^{-6}-10^{-13} mbar) IG,
- Pirani TPR018 (10^{3}-10^{-3} mbar) PG,
- Capacitivo CMR264 Pfeiffer(10^{1}-10^{-4} mbar) CG.

Alla base arrivano tre linee di gas, quella di azoto per il venting della zona a basso vuoto, quella della miscela ossigeno-azoto per il venting della camera ad alto vuoto e quella di argon puro per lo sputtering. La miscela di ossigeno-azoto (utilizzata solo per le ultime deposizioni) entra in camera passando per una valvola (V6) UHV All-Metal: essa è utilizzata per garantire un ossidazione controllata della superficie in assenza di umidità (H_2O < 1 ppm). L'azoto, la cui pressione viene controllata tramite un regolatore di pressione a doppio stadio, entra tramite V4 nella zona dietro la gate, mentre l'argon purezza 99,9999% (grado N60 o Extra Puro a seconda della ditta fornitrice) è "stoccato" in una bombola da 15 l fissata al sistema. La connessione tra la bombola e la linea utilizza un sistema di Cajon, seguito da una valvola ad angolo all-metal (V7) e da una valvola di precisione all-metal dosing valve (V8). La sequenza è necessaria perché la valvola di precisione non può essere chiusa completamente senza rischiare di danneggiarla. Durante il pompaggio ed il baking la valvola di precisione rimane sempre aperta mentre la valvola all metal che la precede si apre solo durante lo sputtering. Mettere una valvola di precisione per regolare il flusso di argon alla base della camera significa che la maggior parte del gas viene immediatamente pompato e solo una piccola frazione di gas viene scambiata con la camera. In questo modo la pressione in camera è più stabile ed inoltre viene ridotta la contaminazione del film dovuta al gas.

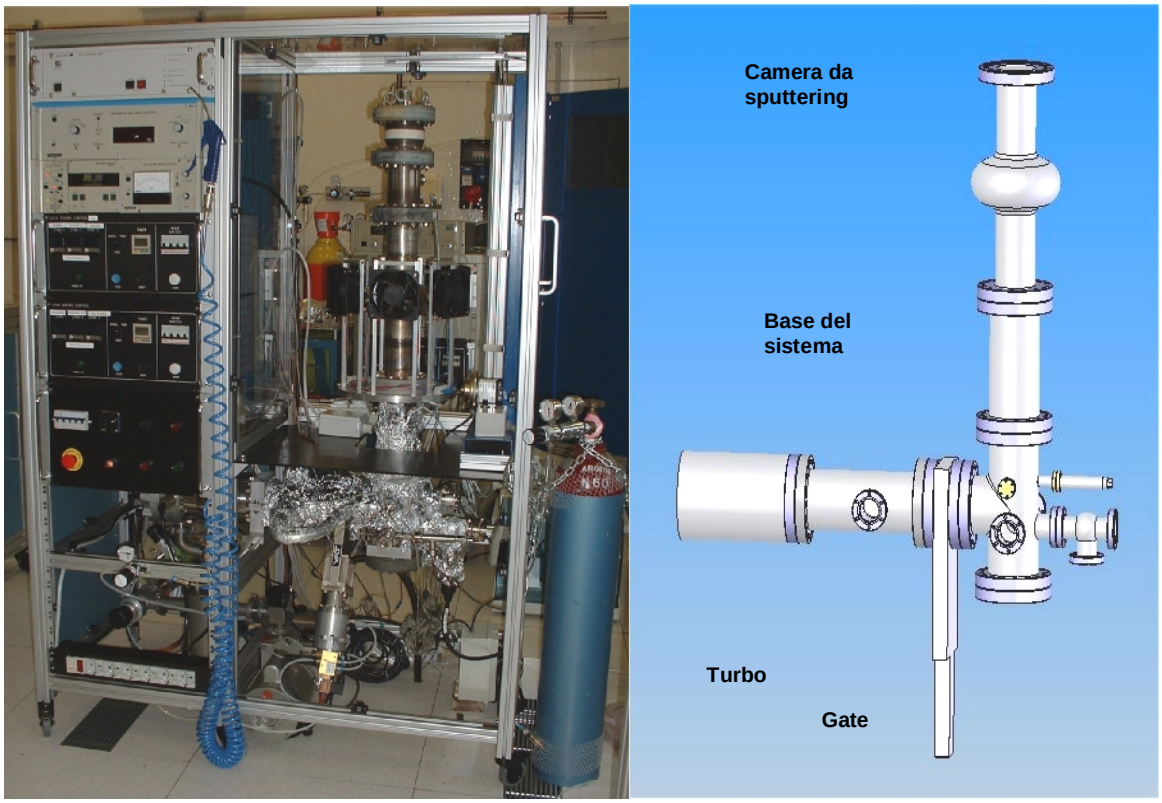


Figura 3.2 Fotografia e disegno del sistema utilizzato per fare le deposizioni di "controllo".

Per le deposizioni di "controllo", non si è usata una cavità in rame ma una cavità in acciaio con degli appositi portacampioni costituiti da due strisce di larghezza 120 mm di acciaio inossidabile modellate ad assumere la forma interna della cavità. I portasubstrati vengono agganciati ciascuno ad una vite posta sulla parete del *cut off* inferiore; sono forati lungo tutta la loro lunghezza e ad ogni buco corrisponde una posizione del substrato.

La camera in acciaio ha dimensioni standard per una cavità 1,5 GHz monocella, alle estremità sono state saldate due flangie CF100 per connetterla al sistema da vuoto. A livello dell'equatore la cavità è dotata di una flangia CF35 cui può essere fissato un oblò. Sopra e sotto la cavità sono state inserite due camere di altezza 25 cm che la separano dalla base e dal sistema del catodo. Questo accorgimento serve ad evitare che, durante lo sputtering, atomi si depositino su valvola e gauge e permette di usare un catodo di lunghezza superiore a quella della cavità in modo da poter depositare uniformemente lungo tutta la sua superficie.

Figura 3.3 Portacampioni utilizzati per le deposizioni dei substrati

3.1.2 Il catodo

Il sistema del catodo è composto da un tubo in acciaio sul quale viene infilato il target costituito da un tubo di niobio (saldato con la tecnica dell'electron beam) con una RRR superiore a 250 (l'alta purezza è necessaria per ridurre le contaminazioni del film dovute al catodo). Durante lo sputtering il catodo è soggetto a bombardamento ionico e può arrivare a temperature di 1000-1500°C in funzione della potenza. Per evitare il superamento della temperatura di smagnetizzazione, chiamata temperatura di Curie e pari a soli 80 °C, è necessario che il magnete che scorre nel catodo sia raffreddamento tramite un flusso di aria compressa.

Il tubo di acciaio inossidabile, saldato ad una flangia CF100 e chiuso alla base tramite saldatura TIG, serve a sostenere il catodo ($Ø_{est}$ 32.8) di niobio e lo schermo di quarzo; il contatto termico ed elettrico con il catodo di niobio avviene attraverso nove linguette di acciaio tensionate in modo da aumentare in maniera reversibile il diametro del tubo in acciaio (vedi Figura 3.5). Un disco di niobio, fissato con una vite al tubo di acciaio previene la caduta del catodo, mentre lo schermo di quarzo evita che l'isolatore venga metallizzato. Se non utilizzato, tutto il sistema del catodo viene lasciato in una clean room classe 1000 per mantenerlo pulito ed evitare che vi si depositi polvere.

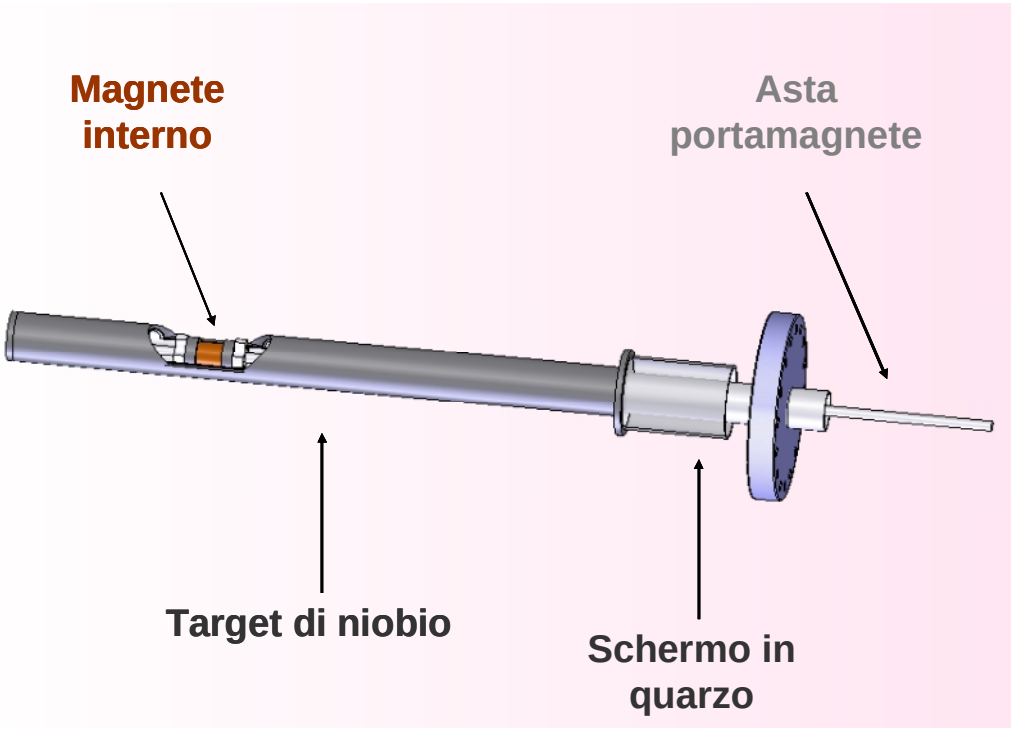


Figura 3.4 Disegno del catodo; la flangia CF 100 e il tubo in acciaio garantiscono l'isolamento del sistema da vuoto. Lo spaccato rende visibile il magnete interno che giace a pressione atmosferica ed è mosso tramite l'asta. Lo schermo in quarzo impedisce che il tubo di acciaio possa sputterare e inquinare i film depositati.

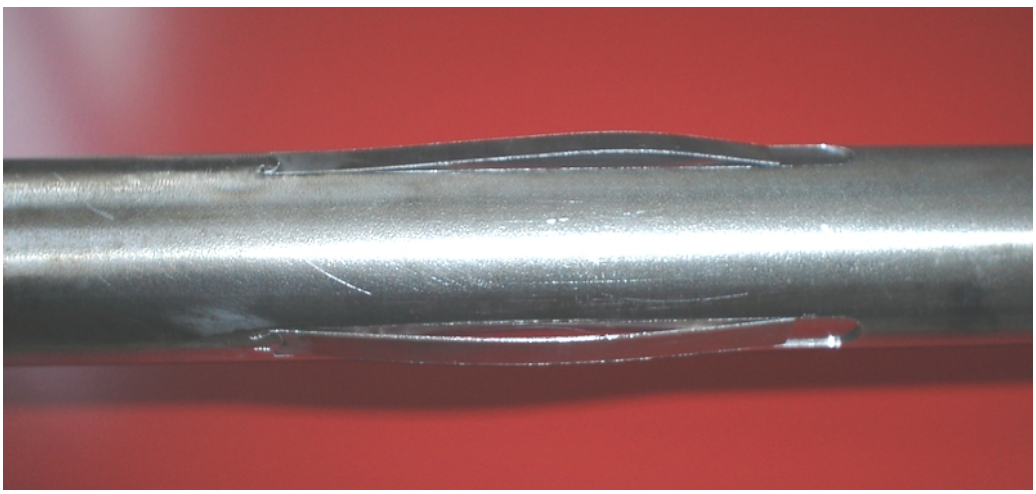


Figura 3.5 Particolare delle linguette in acciaio costruite per garantire il contatto elettrico tra tubo in acciaio e target di niobio.

All'interno del tubo di acciaio scorre un magnete permanente di Nd-Fe-B stretto tra due tondini in ferro (che minimizzano la dispersione delle linee di campo) fissato su un tubo di acciaio di diametro 9mm. Il magnete ha una altezza di 40mm e produce un campo magnetico, con linee di campo parallele al catodo di niobio, con un'intensità di 500 Gauss sulla superficie catodica. L'area del catodo interessata da un campo magnetico di intensità maggiore a 500 Gauss è pari a

circa 40 cm^2. Scorrendo dentro il catodo il magnete si pone a potenziale catodico, quindi si è studiato un sistema di isolamento che permetta a tutta l'asta su cui è montato il magnete di rimanere a potenziale nullo (si veda Figura 3.6). Attraverso il tubo che sorregge il magnete viene forzato un flusso di aria compressa a 7 bar per garantire un raffreddamento efficiente del magnete durante lo sputtering. La movimentazione del magnete lungo tutto il catodo avviene tramite un pistone montato a lato della camera da sputtering che si muove comandato da una pulsantiera ad una velocità regolabile dall'utente. Per conoscere in ogni istante la posizione si utilizza un pannello che riproduce la sagoma della cavità.

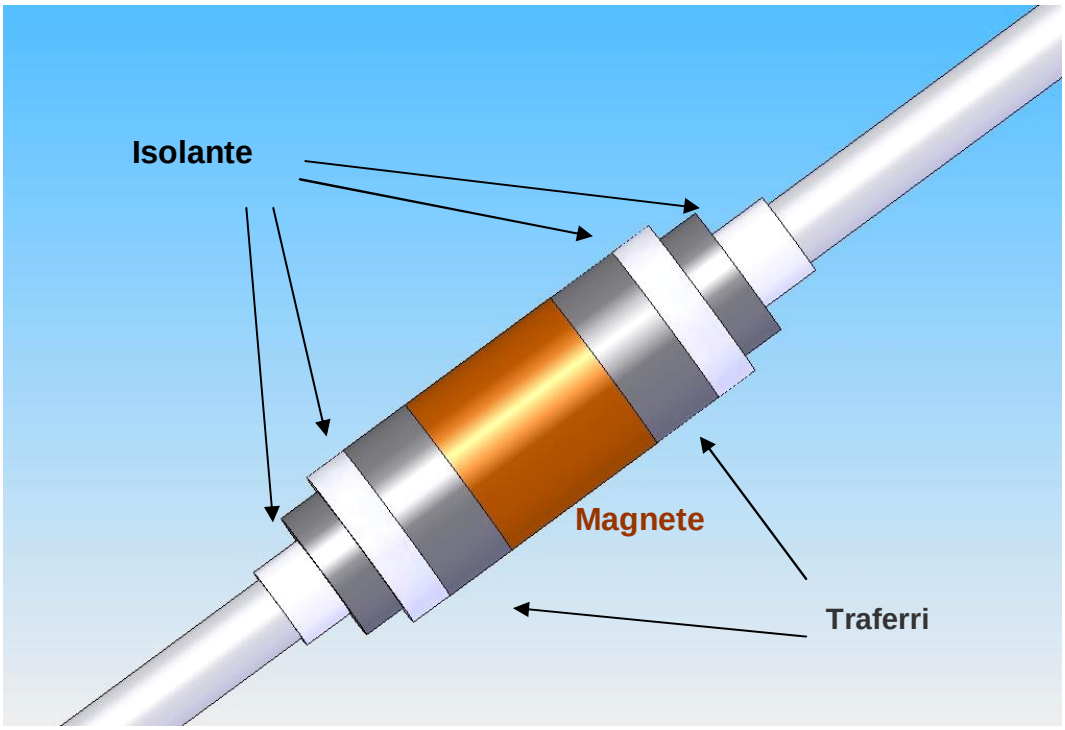


Figura 3.6 Schema del sistema di isolamento tra l'asta e il magnete.

3.1.3 Il sistema di baking e i quadri elettrici di controllo

Per raggiungere livelli di vuoto ottimali per la deposizione di niobio è necessario effettuare un trattamento di baking di tutto il sistema da vuoto di almeno 30h: questo procedimento migliora di due ordini di grandezza e passa da 10^{-7} mbar fino a 10^{-9} – 10^{-10} mbar. Il trattamento di baking del sistema viene eseguito applicandovi all'esterno delle fasce riscaldanti o degli anelli riscaldanti stretti attorno alle flangie, alimentati a 220 V e controllati in temperatura tramite termoregolatori che pilotano i relè.

Il sistema è diviso in otto zone per garantire un riscaldamento uniforme, per suddividere il carico di potenza e per consentire una temperatura più bassa in

alcune di esse. Gli elementi riscaldanti di sei zone sono collegati a due unità UHV BAKING CONTROL che sono in grado di attuare la regolazione e il controllo della temperatura. Il riscaldamento della settima zona (la pompa turbomolecolare) invece è autonomo e viene gestito con un interruttore della scatola di derivazione; il collare riscaldante della turbo funziona in coppia con un ventilatore che raffredda le componenti elettriche della pompa. Un quadro di controllo costruito in un precedente lavoro di tesi[23] permette il baking di un'ottava zona (il tubo del catodo) ma serve anche per mantenere le cavità di rame ad una temperatura costante durante le deposizioni mediante il controllo simultaneo di fasce riscaldanti e di ventilatori di raffreddamento. La temperatura viene controllata attraverso sensori a termoresistenza collegati alla scatola di controllo, da posizionare in corrispondenza dei riscaldatori.

Figura 3.7 Particolare delle due scatole UHV BACKING CONTROL e della scatola di derivazione principale.

La maggior parte degli elementi da riscaldare è di acciaio inossidabile e sopporta temperature fino a 200°C ma ci sono anche zone in cui la temperatura è più critica, ad esempio la gate utilizzata ha un o-ring di viton per cui il riscaldamento non può superare i 120°C e anche l'isolatore ceramico va trattato a temperature inferiori ai 150°C. In Tabella 3.1 sono elencate le temperature standard impostate per ciascuna zona.

Zona	Descrizione	Temperatura (°C)
1	Catodo esterno	200
2	Cavità	160
3	Gate	100
4	Gauges e CF35	150
5	Precamera	150
6	By-pass	150
7	Pompa turbomolecolare	120
8	Catodo interno	200

Tabella 3.1 Temperature di baking standard impostate per ciascuna zona.

3.2 Substrati di quarzo

Il substrato utilizzato in tutte le deposizioni di questo lavoro di tesi è un vetrino di quarzo 9x9 mm.

La scelta del substrato è di fondamentale importanza per una ottimale adesione e crescita del film sputterato. Il film depositato infatti risente della morfologia del substrato e in qualche modo la riproduce seguendone la rugosità, i bordi di grano e i difetti: la crescita del film è inizialmente epitassiale ma con l'aumento dello spessore si ha un passaggio ai parametri tipici della sua struttura bulk del materiale depositato. Il risultato è una serie di tensioni meccaniche interne e una deformazione del reticolo del film che ne influenza le caratteristiche. Oltre al missmatch reticolare[V], un altro parametro da considerare è la differenza di deformazione termica tra substrato e film (eccessive differenze possono portare alla delaminazione). Durante questo lavoro di tesi si è scelto di lavorare su substrati di quarzo perché:

- sono montabili facilmente sui portacampioni;
- possono essere analizzati al diffrattometro a raggi X e al PPMS (cfr. Capitolo 4);
- sono facilmente lavabili e relativamente poco costosi;
- sono utilizzabili in tutte le configurazioni adottate in questo lavoro di tesi, e permettono quindi una comparazione dei risultati ottenuti.

Particolare attenzione è stata riservata alla pulizia dei substrati, essenziale per la buona adesione del film. La procedura adottata per la pulizia dei vetrini ricalca il protocollo stilato in precedenti lavori di tesi[23]

- lavaggio con acqua deionizzata e sapone neutro in vasca ad ultrasuoni;
- lavaggio con acqua deionizzata in vasca ad ultrasuoni;
- risciacquo con alcol etilico;
- conservazione in alcol etilico in contenitori di polietilene.

[V] *definito come il rapporto tra il parametro reticolare del substrato e quello del materiale da depositare bulk.*

3.3 Protocollo di lavoro

Sia per le deposizioni con questo sistema, sia per quelle post magnetron, sia per le deposizioni Magnetron Sputtering enhanced Hollow Cathode è stato applicato un protocollo di lavoro standard con la finalità di rendere confrontabili i film ottenuti. Nonostante ciò, per le diverse configurazioni sono state cambiate tensione, corrente degli alimentatori e tempi di deposizione, allo scopo di ottenere film con spessori compresi tra 1500 e 2000 nm.

Chiusura del sistema

I vetrini di quarzo dopo essere stati accuratamente lavati vengono fissati mediante delle viti e dei dati al portacampioni. Le rondelle, frapposte tra vetrino e vite, hanno la doppia funzione di diminuire la pressione esercitata sul vetrino dalla vite e schermare una porzione del substrato dalla deposizione, per poter poi misurare al profilometro lo spessore di film depositato.

Pompaggio

Una volta montato il portacampioni, ed effettuato il serraggio delle flangie, si fa iniziare il pompaggio accendendo la rotativa e la turbomolecolare (che impiega circa 2 minuti per arrivare a regime). Dopo un'ora circa la pressione in camera arriva a 10^{-5} mbar.

Baking

Ogni deposizione è preceduta da un baking di almeno 30 ore (10 ore per il sistema a quattro camere) seguito da 10 ore per il raffreddamento del sistema; durante questa fase la valvola leak viene lasciata completamente aperta. Se il sistema non presenta qualche fuga (reale o virtuale) arriva sempre ad un vuoto compreso tra 10^{-9} e 10^{-10} mbar (10^{-7} e 10^{-8} mbar per il sistema a quattro camere). Nel caso la pressione sia più alta è necessario eseguire un leak test ed eventualmente ripetere la procedura dopo aver individuato e risolto il problema.

Deposizione

Il flusso di gas per sostenere la scarica è regolato tramite la leak valve; viene utilizzato Argon puro al 99,9999%. La pressione in camera è misurata con la gauge capacitiva e solitamente è mantenuta ad un valore di $5*10^{-3}$ mbar. La pompa turbomolecolare lavora a regime pompando attraverso il by-pass (nel sistema a quattro camere e in quello costruito in questo lavoro di tesi la pompa

turbomolecolare viene utilizzata in regime di stand-by, ovvero a 1000 Hz invece di 1500). Durante la deposizione si raffreddano i magneti con l'acqua della rete. L'alimentatore viene pilotato in corrente e durante tutto il processo il plasma viene controllato attraverso gli oblò della camera.

Post-deposizione

Finita la deposizione si chiude la linea di argon e la pressione scende immediatamente sotto i 10^{-4}-10^{-5} mbar. La camera impiega almeno 24 ore per raffreddarsi e tornare alla pressione base di 10^{-9}-10^{-10} mbar (10^{-7}-10^{-8} mbar per il sistema a quattro camere). A sistema freddo si spegne il pompaggio e si ripristina la pressione atmosferica con azoto per aprire la camera ed estrarre i campioni.

Da questo capitolo abbiamo imparato che:

- *Il sistema per la deposizione di cavità tipo CERN standard permette il raggiungimento di vuoti compresi tra 10^{-9} e 10^{-10} mbar.*
- *Per raggiungere tali vuoti è necessario un baking differenziato del sistema.*
- *I substrati utilizzati nelle deposizioni di prova sono lastrine di quarzo 9x9 mm.*

Capitolo 4

TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE UTILIZZATE

Questo capitolo descrive le tecniche di caratterizzazione utilizzate durante il lavoro di tesi. Si sono eseguite misure degli spessori dei film cresciuti con il profilometro. L'analisi delle proprietà superconduttive è stata eseguita sia con una workstation automatizzata chiamata PPMS, sia con il metodo resistivo a 4 punte in azoto liquido. Con un difrattometro a raggi X è stata eseguita l'analisi microstrutturale dei film di niobio.

4.1 Misura degli spessori

4.1.1 Apparato sperimentale

Per verificare lo spessore dei film depositati è stato utilizzato un profilometro Veeco modello Dektat 8. Lo strumento è costituito da una punta di 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. Tutte caratteristiche rispettate dai campioni prodotti; il fissaggio al portacampioni dei quarzi, mediante vite, dado ed una rondella, produce un effetto di schermo su parte del campione e ne permette pertanto 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.

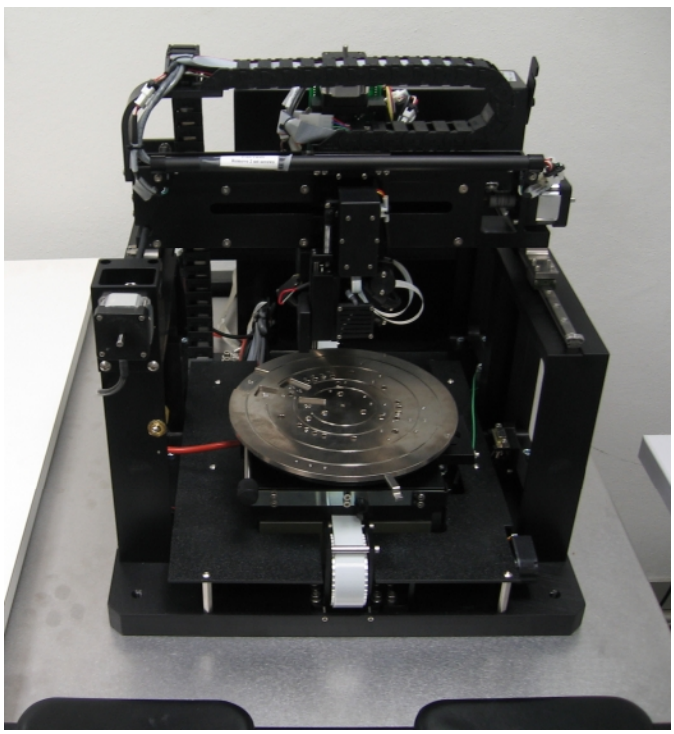


Figura 4.1 Foto del profilometro Veeco modello Dektat 8

La misura sui campioni viene effettuata eseguendo 6 diverse scansioni di 3 mm, su 3 punti diversi dello scalino della semicirconferenza mascherata dalla deposizione; 2 per ogni deposizione. Per ogni scansione si ottiene lo spessore del film, ricavato come valore medio su una lunghezza di 3 mm di niobio depositato. Sui 6 valori si esegue la media per ottenere lo spessore medio, del film di niobio, per un dato campione con relativo scarto quadratico medio.

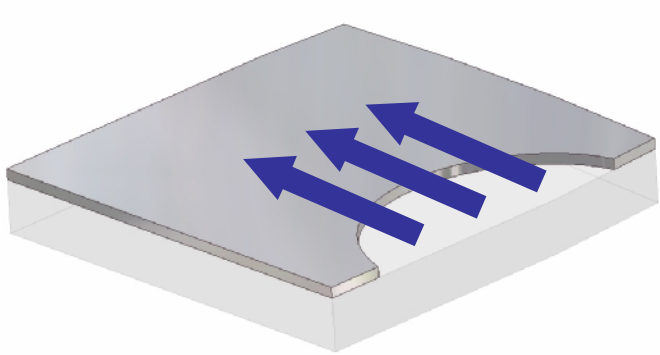


Figura 4.2 Posizione delle scansioni del profilometro nei campioni analizzati

4.2 Misura delle proprietà superconduttive

Il comportamento superconduttore di un materiale viene caratterizzato essenzialmente attraverso due parametri fondamentali:

- La temperatura critica (T_c)
- Il Rapporto di Resistività Residua (*RRR*)

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.

Come già accennato al paragrafo 1.2, la resistenza elettrica al di sopra della temperatura di transizione è composta dalla somma di due termini[24]:

$$R(T) = R_{ph}(T) + R_{res} \qquad \textit{Equazione 4.1}$$

dove $R_{ph}(T)$ è la resistenza causata da collisioni elettrone–fonone e decresce con la temperatura in quanto le vibrazioni reticolari vengono progressivamente inibite; R_{res} invece è la resistenza residua indipendente dalla temperatura.
Il Rapporto di Resistività Residua (RRR) è definito come:

$$RRR = \frac{R(300K)}{R(10K)} = \frac{R(300K)_{ph} + R_{res}}{R(10K)_{ph} + R_{res}} \approx \approx \frac{R(300K)_{ph} + R_{res}}{R_{res}} = 1 + \frac{r(300K)_{ph}}{r_{res}} \qquad \textit{Equazione 4.2}$$

$r_{ph}(300K)$ è costante e vale 15 μΩ·cm. Il terzo passaggio è giustificato dal fatto che a 10K la resistività fononica è trascurabile.

Siccome la resistenza residua è essenzialmente determinata dalla quantità di impurezze presenti nel campione, RRR fornisce una stima immediata della qualità del materiale: più è elevato e più il campione è puro, cioè si comporta da "buon" superconduttore. Si tratta inoltre di un parametro adimensionale che ha il vantaggio di potersi liberare dalle dimensioni geometriche che rimangono costanti al variare della temperatura e per questo si elidono.

La temperatura di transizione Tc ± ΔTc viene calcolata, dopo aver ottenuto tutta la curva di resistenza, attraverso la formula:

$$T_c = \frac{T_{(90\%)} + T_{(10\%)}}{2}$$
$$\Delta T_C = \frac{T_{(90\%)} - T_{(10\%)}}{2} \qquad \text{Equazione 4.3}$$

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

La misura di resistenza viene effettuata con il metodo voltamperometrico a quattro punte: sul campione vengono saldati quattro contatti, i due esterni iniettano una corrente sinusoidale, oscillante ad una frequenza impostata, mentre i due interni permettono di misurare la caduta di potenziale. Applicando la legge di Ohm R = V/I si ottiene la resistenza del campione.

L'inversione della corrente serve ad evitare errori sistematici dovuti alle resistenze di contatto: se è presente una tensione di offset V_0 costante, la tensione misurata V_m, sarà composta dalla tensione vera V ai capi dei contatti più il valore dell'offset e di conseguenza il calcolo della resistenza del campione sarà errato. L'inversione del segno della corrente ha effetto solo sulla tensione misurata dai contatti e non sulla tensione di offset, perciò mediando la misura sui due valori V_1, V_2 ottenuti con corrente di segno opposto si dovrebbe eliminare o almeno limitare l'offset:

$$V_m = \frac{V_1 + V_2}{2} = \frac{(V + V_0) - (V_0 - V)}{2} \approx V \qquad \text{Equazione 4.4}$$

dove V è il valore vero della tensione ai capi delle punte.

4.2.1 Il PPMS

Le proprietà elettriche dei film di niobio a basse temperature vengono misurate con una workstation automatizzata chiamata PPMS (Phyical Properties Measurement System) prodotta dalla Quantum Design. Si tratta di una workstation che esegue misure magnetiche, elettriche o termoelettriche in un range di temperatura tra 400 e 1.9 K e in campi magnetici tra -7 e 7 T tramite un sistema di capillari e un magnete superconduttore.

La temperatura è riportata con un'accuratezza del ±0.5% ed ha una stabilità minore dello 0.2% per temperature inferiori ai 10 K e 0.02% per temperature

superiori ai 10 K. La velocità di variazione della temperatura può variare tra 0.01 e 12 K/min.

4.2.1.1 L'apparato sperimentale

Il sistema è costituito da un dewar coibentato da una camicia di azoto, una camera portacampione (sonda) posta al suo interno, una pompa rotativa e il pannello di controllo Model 6000 PPMS Controller che permette di gestire tutto il sistema e di controllarlo in remoto tramite PC.

La sonda comprende l'hardware di controllo della temperatura, il magnete superconduttore, l'indicatore di livello dell'elio e il connettore della basetta portacampioni (puck); prima del raffreddamento la camera viene portata ad una pressione di 10 mbar tramite una pompa rotativa.

Per effettuare le misure i campioni vengono connessi tramite quattro saldature di indio su un portacampioni di rame OFHC di 2,3 cm di diametro che permette di mantenere un'alta uniformità termica. I contatti sono placcati in oro per evitare l'ossidazione.

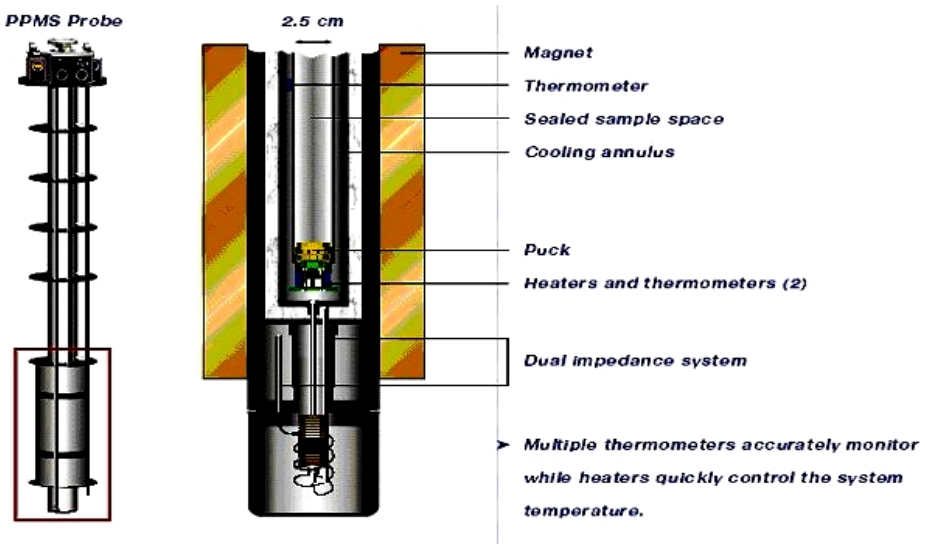


Figura 4.3 Struttura interna del sistema PPMS

Le proprietà elettriche misurate col PPMS sono:

- temperatura critica del film superconduttivo Tc;
- Residual Resistivity Ratio (RRR);
- andamento della resistenza o della resistività con la temperatura tra 300 K e 9 K.

La scansione lungo il range di temperatura impostato avviene automaticamente tramite una sequenza di istruzioni definita dall'utente. Nel criostato il controllo della temperatura del campione avviene attraverso un anello di raffreddamento (cooling annulus) che comunica con il bagno di elio tramite un capillare (*impedance tube,* Figura 4.4). Il campione è collegato termicamente all'anello di raffreddamento attraverso le pareti della camera e il portacampioni; la sua temperatura viene costantemente monitorata da un termometro al platino e un termometro NTC (Negative Temperature Coefficient) montati sotto i connettori elettrici del portacampione.

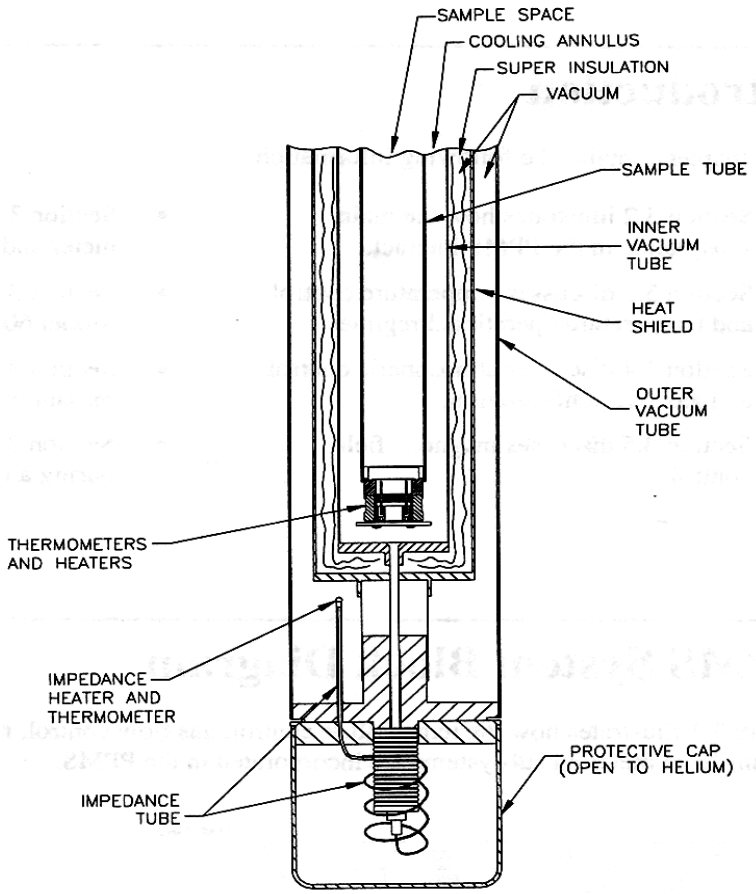


Figura 4.4 Componenti per il controllo della temperatura nella camera PPMS

Le resistenze, avvolte intorno alla camera del campione e fissate alla sua base, ricevono segnali di potenza variabile per scaldare il campione alla temperatura impostata. Per garantire la stabilità termica, il riscaldamento del campione avviene contemporaneamente a quello dell'anello di raffreddamento e delle pareti della camera.

Temperature fino a 4,2 K vengono raggiunte, con rate variabili, pompando gas freddi di elio dal criostato verso l'anello di raffreddamento e tutto intorno la camera del campione. Per garantire un rapido controllo termico le valvole di controllo del flusso e le resistenze utilizzano le letture dei termometri come segnali di feedback. I parametri utilizzati per le misure sui film di niobio depositati per questo lavoro sono: corrente 1mA, frequenza 100 Hz.

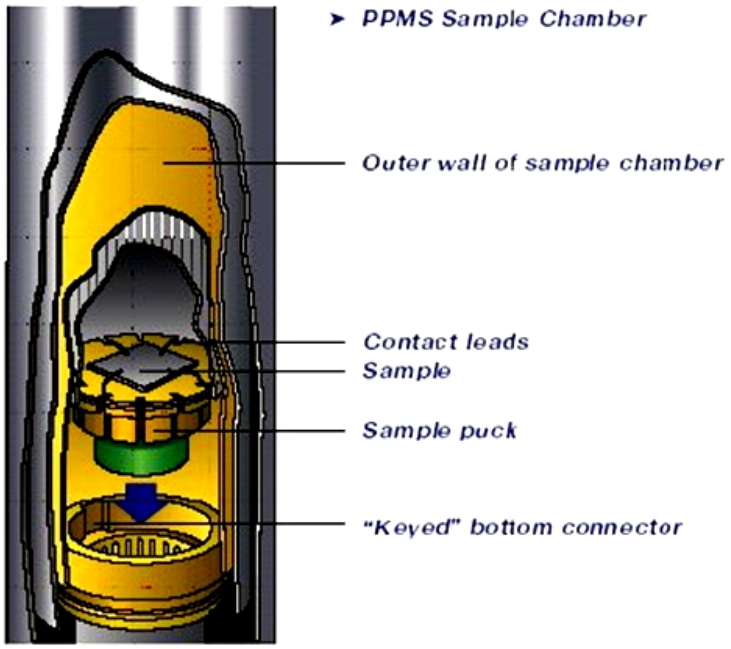


Figura 4.5 Inserimento del Puck

4.2.2 Calcolo di RRR e di T_c dalla misura della resistenza a 77K

Durante questo lavoro di tesi le deposizioni effettuate con diverse configurazioni hanno prodotto più di 100 campioni da analizzare: parte dei quali sono stati analizzati al PPMS. Per ogni misura di T_c e RRR occorrono circa sei ore. Un tempo così lungo è necessario perché il campione raggiunga e superi la T_c molto lentamente in modo da consentire l'acquisizione dei punti della curva in prossimità della transizione. Un altro deficit del sistema PPMS è la difficoltà incontrata nel determinare l'errore sperimentale e nel saldare sul film di niobio i quattro punti di indio necessari per eseguire la misura. Non va inoltre dimenticato che questa è una misura distruttiva, perché la saldatura di indio sul film non è sempre facilmente rimovibile.

In vista di una possibile meccanizzazione dei processi di produzione della cavità, si prevede di dover analizzare in breve tempo un gran numero di campioni:

per questo motivo è stato utilizzato un metodo più immediato per la misura del RRR, già adottato con soddisfazione in precedenti lavori di tesi[23]. Misurando la resistenza dei campioni a temperatura di 77 K è possibile calcolare il valore di RRR(10K) dei film:

fatte le sostituzioni iniziali

$$RRR(77K) = b_{77} \quad e \quad RRR(10K) = b_{10} \qquad \text{Equazione 4.5}$$

abbiamo

$$b_{10} = \frac{R(300K)}{R(10K)} = \frac{r_0 + r_{ph}(300)}{r_0 + r_{ph}(10)} \approx \frac{r_0 + r_{ph}(300)}{r_0} \qquad \text{Equazione 4.6}$$

e

$$b_{77} = \frac{R(300K)}{R(77K)} = \frac{r_0 + r_{ph}(300)}{r_0 + r_{ph}(77)} \qquad \text{Equazione 4.7}$$

è possibile stabilire una relazione tra b_{10} e b_{77} e stimare il relativo errore:

$$b_{10} = 1 + \frac{b_{77} - 1}{1 - \left(r_{ph}(77) \,/\, r_{ph}(300) \right) b_{77}} = 1 + \frac{b_{77} - 1}{1 - a\, b_{77}} \qquad \text{Equazione 4.8}$$

$$\Delta b_{10} = \frac{b_{10} \cdot \Delta b_{77}}{1 - a\, b_{77}} \qquad \text{Equazione 4.9}$$

dove

$$a = \left(r_{ph}(77) \,/\, r_{ph}(300) \right) = 0.18 \qquad \text{Equazione 4.10}$$

Per il niobio la relazione tra la temperatura critica e RRR, indipendentemente dal metodo di deposizione utilizzato, mostra un comportamento universale che segue la curva di Testardi[25].

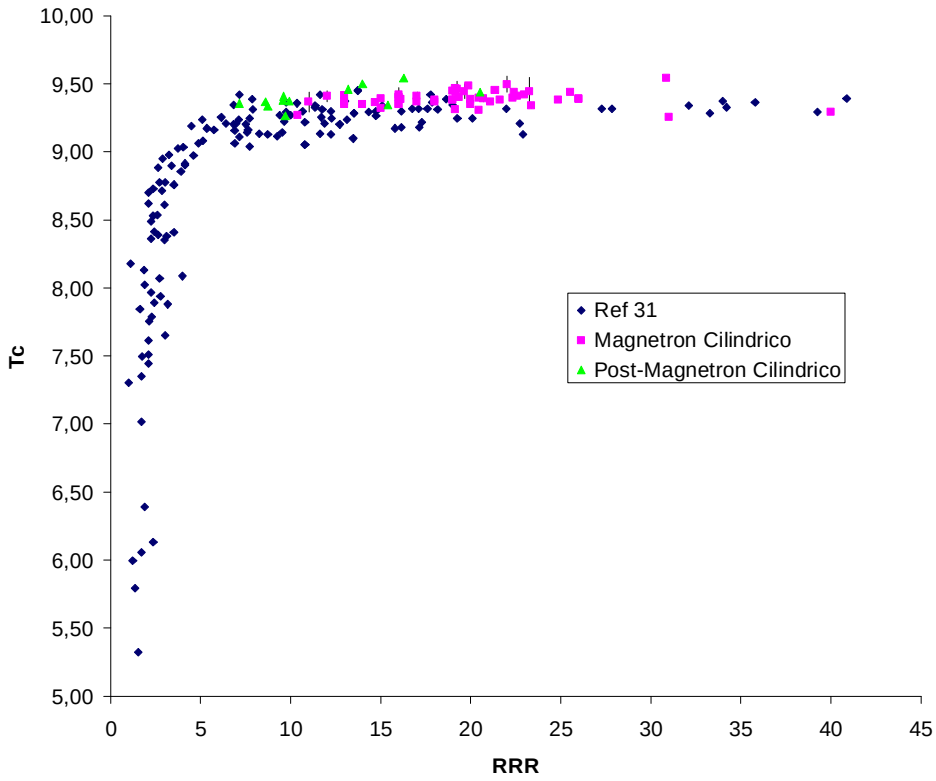


Figura 4.6 Temperatura di transizione superconduttiva verso RRR per i film depositati durante precedenti lavori di tesi[25] assieme a misure effettuate presso il laboratorio di superconduttività, LNL-INFN[26].

Dalla legge di Matthiessen risulta che la resistività del niobio, a basse temperature e nello stato normale, è legata a RRR (Equazione 4.11) dalla resistenza fononica ρ_{ph} a 300K che per il niobio è 15 μΩ·cm:

$$r_n(10K) = \frac{r_{ph}}{RRR - 1} \qquad \textit{Equazione 4.11}$$

In Figura 4.6, è riportata Tc verso RRR per i film di niobio depositati durante precedenti lavori di tesi[25] con il magnetron in due diverse configurazioni, assieme a risultati presi da altri lavori[26].

Convertendo RRR in ρ_n gli stessi dati assumono un andamento a laurenziana, ma i film di niobio depositati per sputtering si stabilizzano sulla zona della curva di Testardi in cui Tc è poco influenzato da grosse variazioni di RRR per cui questa zona è interpolabile con una retta per ottenere la relazione generale che lega il valore di Tc a quello di RRR:

$$Tc = (9{,}46 \pm 0{,}02) - (0{,}117 \pm 0{,}0042) \cdot \frac{r_{ph}(300K)}{RRR - 1} \qquad \textit{Equazione 4.12}$$

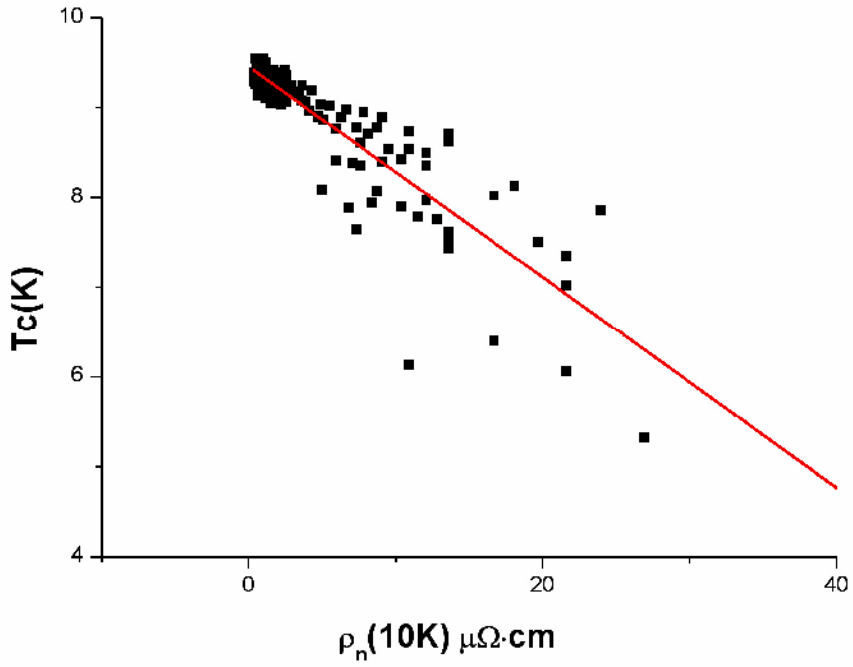


Figura 4.7 Temperatura di transizione superconduttiva per campioni di niobio al variare della resistività residua a bassa temperatura calcolata con la regola di Matthiessen[25].

4.2.2.1 L'apparato sperimentale

Per la maggior parte dei campioni dunque si è misurata la resistenza a 77 K utilizzando l'apparato mostrato in Figura 4.8. La misura di resistenza viene effettuata con il metodo voltamperometrico a quattro punte: sul campione poggiano quattro contatti; i due esterni iniettano una corrente costante di 0.1 mA prodotta dal generatore *Keithley 220*, mentre i due interni permettono di rilevare la caduta di potenziale tramite l'ausilio di un nanovoltmetro *Keithley 181*. Applicando la legge di Ohm R = V/I si ottiene la resistenza del campione. Per eliminare il contributo della tensione di offset, vengono eseguite due misure facendo fluire la corrente nei due versi (cfr. Paragrafo 4.2).

Si è visto in tesi precedenti[23] che le misure di RRR effettuate a 77K, differiscono da quelle eseguite con il PPMS per non più del 20%. Se i valori di RRR non sono molto elevati, questa tecnica di misura è abbastanza affidabile.

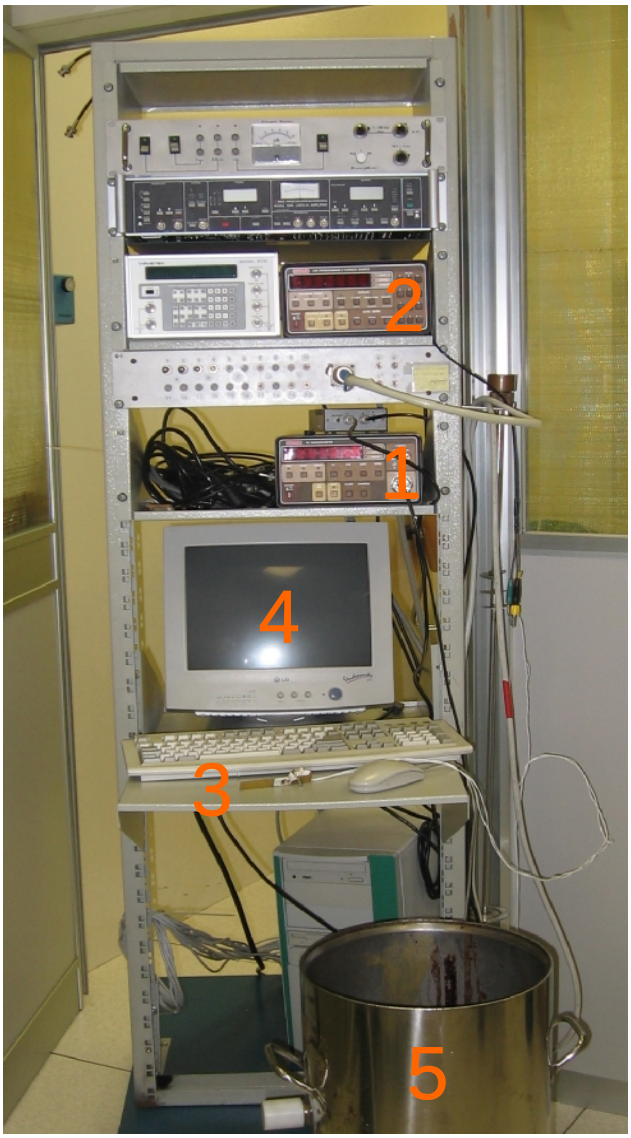


Figura 4.8 A sinistra: foto del sistema per la misura delle proprietà superconduttive. 1: voltmetro per la misura della tensione ai capi del campione, 2: generatore di corrente per il campione, 3:portacampioni, 4: personal computer per l'acquisizione dei dati, 5: deward per l'azoto liquido.

La misura della resistenza a 77 K richiede che il campione sia immerso in un dewar di azoto liquido per mezzo di un apposito portacampioni che mediante un sistema di serraggio a vite preme le quattro punte contro il campione da analizzare.

Figura 4.9 Portacampioni per la misura della resistenza a 77K.

Gli errori nel calcolo di RRR sono generalmente compresi tra 0,5 e 5 e sono stati calcolati per propagazione dell'errore sperimentale. L'incertezza nel calcolo di RRR(77K), stimata con prove di riproducibilità, risulta essere uguale a 0,1. Questo errore è soprattutto causa della fluttuazione nella lettura della tensione tramite il nanovoltmetro.

L'errore sul calcolo della T_c è stato stimato confrontando le T_c misurate con il PPPMS con il valore calcolato sullo stesso campione mediante il metodo resistivo a 77 K.

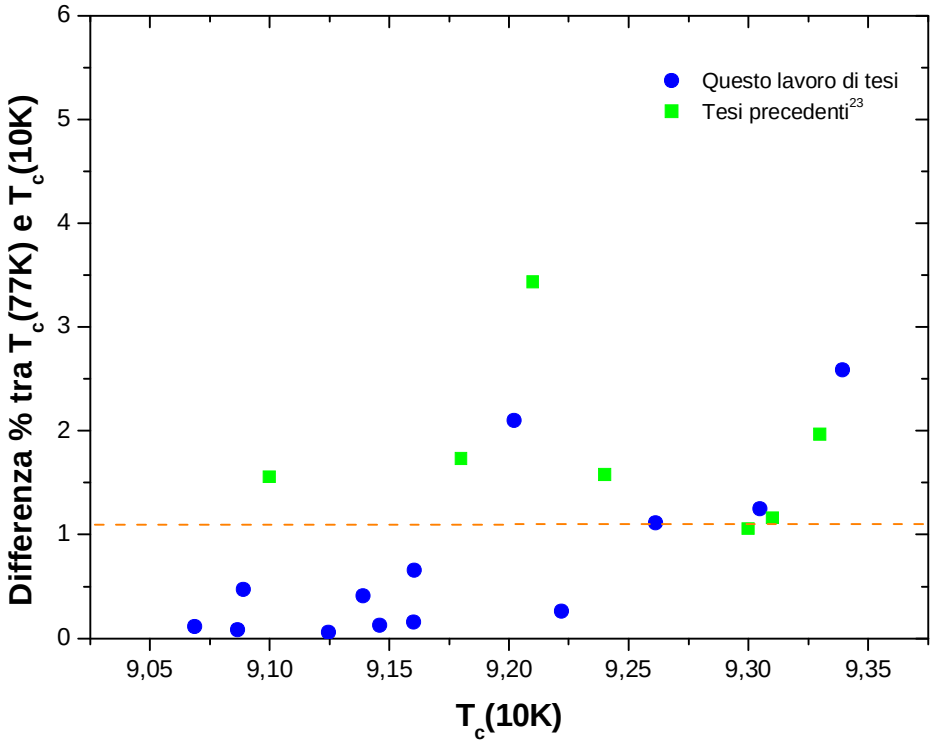


Figura 4.10 Errore sul calcolo di T_c stimato dal confronto con la misura effettuata al PPMS. Parte dei campioni proviene da tesi precedenti[23]. La linea arancione indica la variazione media tra i dati raccolti con le due differenti metodologie (1,1 %).

Si vede come le misure differiscano quasi sempre per meno del 2%. Si sovrastima quindi un errore sul calcolo della T_c con il metodo resistivo a 77 K, del 2%. Questi risultati confermano la bontà di questo metodo di caratterizzazione.

4.3 Analisi microstrutturale: difrattometria a raggi X

4.3.1 Scansione goniometrica

Attraverso la diffrazione dei raggi X ci si è proposti di studiare le modificazioni attuate sulla struttura cristallina del niobio al variare della configurazione adottata per le deposizioni di film sottili. Nello specifico si è voluto verificare la variazione di dimensione dei grani cristallini (indice della tendenza più o meno marcata verso l'amorfizzazione) e la presenza di stress residui nel film, determinata calcolando la variazione della distanza interplanare attraverso la legge di *Bragg:*

$$2d_{(hkl)}\sin q = n l \qquad \textit{Equazione 4.13}$$

e del parametro reticolare con:

$$a = \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}\cdot d_{hkl} \qquad \textit{Equazione 4.14}$$

La Tabella 4.1 elenca i picchi di diffrazione e la loro intensità relativa per un campione standard di polveri di niobio, per confronto con i risultati ottenuti dalla misurazioni sui film.

2 q (gradi)	Intensità relativa	Indici di Miller (hkl)
38.51	100	1 1 0
55.59	16	2 0 0
69.65	20	2 1 1
82.53	5	2 2 0
95.00	4	3 1 0
107.73	1	2 2 2
121.45	4	3 2 1
137.69	<1	4 0 0

Tabella 4.1 Picchi di diffrazione delle polveri di niobio (Fonte: ICPDS-International Centre for Diffraction Data).

4.3.1.1 L'apparato sperimentale

Per identificare e caratterizzare i film si è utilizzato un diffrattometro di Bragg Philps Xpert-Pro per polveri.

Il fascio di raggi X è generato da un tubo al Cu ed il rilevatore è un contatore proporzionale costituito da una camera cilindrica con all'interno una

miscela d'argon e metano. Questi rilevatori misurano la corrente generata dalla ionizzazione degli atomi del gas per interazione con i raggi X che lo attraversano.

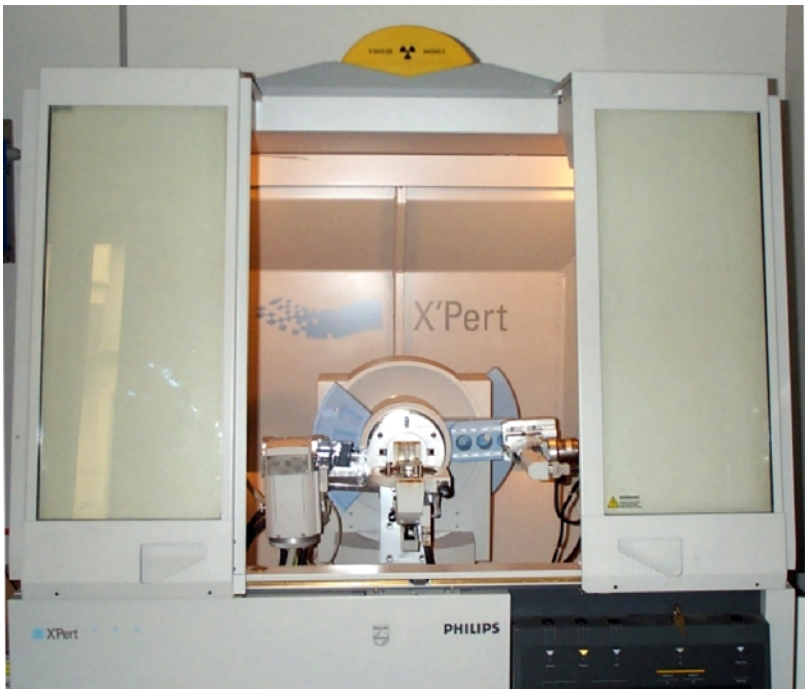


Figura 4.11 Diffrattometro Philips X'Pert Pro utilizzato per le analisi.

Per la caratterizzazione di polveri e campioni massivi la configurazione utilizzata è quella standard del diffrattometro con entrambi i bracci in movimento.

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

4.3.2 Tessiture

I film di niobio depositati per *sputtering*, sono generalmente costituite da un elevato numero di cristalliti. L'ipotesi che i cristalli che compongono un materiale siano orientati con distribuzione casuale è un approssimazione troppo restringente, in quanto numerose cause fisiche contribuiscono ad impartire orientazioni preferenziali dei piani cristallini, che comunemente vengono indicate con il termine *tessiture*[27].

4.3.2.1 L'apparato sperimentale

Per verificare l'esistenza di orientamenti preferenziali dei film rispetto al substrato e determinare la loro dipendenza dalla posizione occupata nella cavità sono state effettuate analisi di tessiture utilizzando il diffrattometro con una culla portacampioni che possa esplorare lo spazio di Eulero[28].

Dato un sistema di riferimento cartesiano solidale con il campione OXYZ, ed una terna di assi Oxyz solidale con un singolo grano cristallino, la relazione che intercorre tra i due sistemi è data da una rotazione Ω prodotto di tre rotazioni parziali fra loro indipendenti definite nel seguente modo:

- una rotazione Ψ attorno all'asse OZ;
- una rotazione ϑ attorno al nuovo asse OY_1 definito dalla prima rotazione;
- una rotazione Φ attorno al all'asse OZ_2 definito dalle due rotazioni precedenti.

Gli angoli Ψ, ϑ, Φ sono detti *angoli di Eulero*[29].

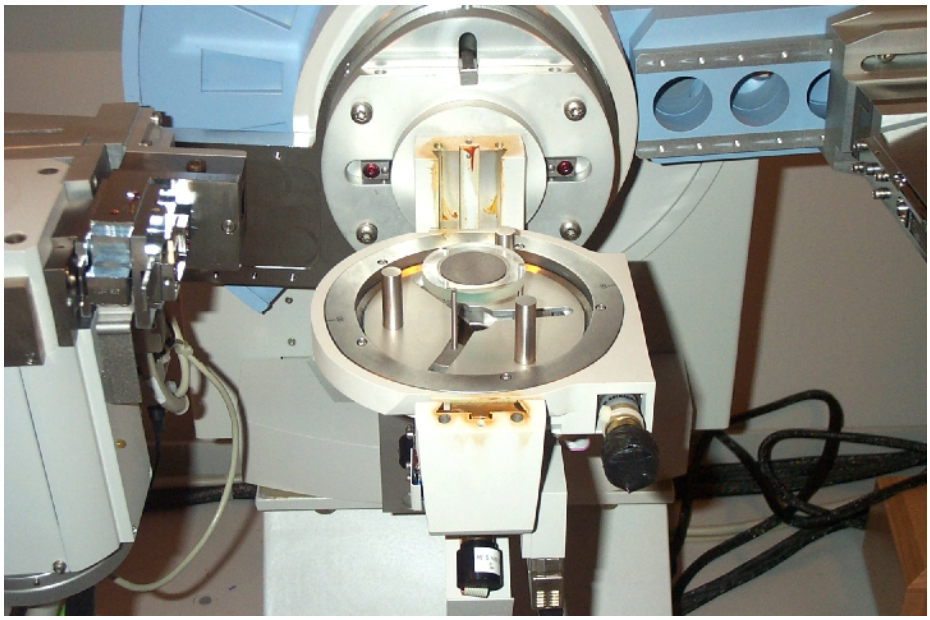


Figura 4.12 Culla di Eulero per misure di tessiture.

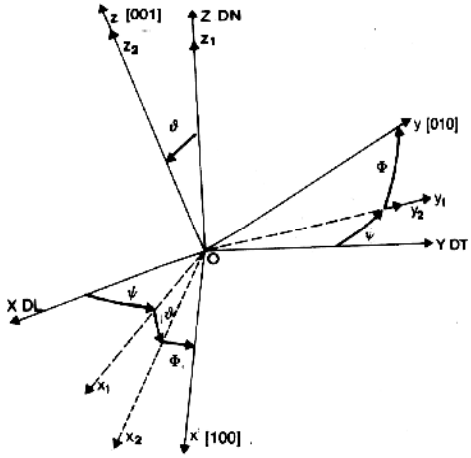


Figura 4.13 Definizione degli angoli di Eulero in un cristallo rispetto alla terna di assi di riferimento solidali con il campione.

Se si pone un campione costituito da un solo cristallo al centro della sfera di proiezione stereografica e si considerano solo i poli di un certo tipo {hkl}, si ottiene la *figura polare diretta* del grano relativa alla famiglia di piani {hkl}, rappresentata come dei punti in precise posizioni del cerchio della proiezione. Se il campione, come nel caso dei film realizzati, è costituito da un materiale policristallino, occorre sostituire ai punti che corrispondono ai poli una funzione normalizzata della densità dei poli, ottenendo così la figura polare diretta del materiale policristallino, che rappresenta l'informazione sperimentale ottenuta dal diffrattometro per la determinazione degli orientamenti preferenziali.

In una geometria di tipo θ-2θ la perpendicolare alla superficie del campione in esame deve giacere nel piano definito dai fasci incidenti e diffratti. Per l'analisi delle tessiture sono invece necessari altri due gradi di libertà in modo che la normale al campione possa assumere tutte le posizioni nello spazio e di conseguenza ogni cristallite si trovi in condizione di riflettere la radiazione X incidente; l'intensità della radiazione diffratta sarà proporzionale al numero di cristalli con un particolare piano in posizione di riflessione. Questa configurazione geometrica è ottenuta montando sul normale cerchio θ-2θ la culla di Eulero che supporta altri due cerchi: uno per la rotazione di un angolo Φ attorno alla normale alla superficie del campione e un secondo per la rotazione Ψ attorno ad un asse parallelo alla superficie del campione (*tilting*); nello specifico Φ varia da 0° a 360° mentre Ψ va da 0° a 90°.

La misura viene condotta in *riflessione* (sorgente e rivelatore si trovano dallo stesso lato rispetto alla superficie del campione) secondo lo schema seguente:

1. Con una breve scansione di tipo θ-2θ si identifica l'esatta posizione del picco (110) del niobio per il campione in esame che nel materiale massivo e privo di stress è a $2\theta = 38.503°$ mentre nei film può essere leggermente spostato a causa di fenomeni di stress o errori indotti dalla non perfetta planarità del campione o dal montaggio non esattamente orizzontale sul portacampioni.
2. Si posizionano sorgente e rivelatore in modo che il campione sia in condizione di riflessione per il picco (110), da ora in poi l'angolo 2θ non verrà più variato per tutta la durata della misura.
3. Inizia la scansione per esaminare le tessiture: l'angolo Φ viene variato in modo continuo da 0° a 360°.
4. Dopo una rotazione completa di Φ, il campione viene inclinato di $\Psi = 5°$ e si effettua una nuova scansione completa di Φ.
5. La misura procede in questo modo finché Ψ non vale 90°, a questo punto l'analisi è completa.

Il sistema memorizza i conteggi del rivelatore per ogni coppia di coordinate (Φ,Ψ) e le restituisce rappresentati in una figura polare in cui Ψ è definito come la lunghezza di un vettore con l'origine nel cerchio di proiezione, Φ è l'angolo che tale vettore fa con l'asse orizzontale e l'intensità è riportata come curve di diversi colori che collegano fra loro i punti corrispondenti ad un ugual numero di conteggi.

Da questo capitolo abbiamo imparato che:

- *La misura del Residual Resistività Ratio è un indice della purezza del film depositato e fornisce indicazioni sulle proprietà superconduttive del materiale.*
- *Può essere effettuata anche in azoto liquido invece che in elio liquido, velocizzando notevolmente i tempi di analisi.*
- *La stima della T_c, calcolata dalla misura della resistenza a 77K, presenta una differenza media dell'1,1% rispetto alla misura diretta effettuata con il PPMS.*
- *L'analisi tessiturale ci permette di valutare la direzione di crescita dei grani cristallini.*

Capitolo 5

RISULTATI DELLE CARATTERIZZAZIONI SISTEMA CERN STANDARD

Questo capitolo espone i risultati ottenuti dalle deposizioni con il sistema CERN standard che serviranno da campione di confronto per valutare i risultati che si otterranno con i film cresciuti con le configurazioni high-rate sputtering.

5.1 Caratteristiche delle deposizioni

Si sono eseguiti due *run* seguendo il protocollo di lavoro del sistema CERN standard, per poter comparare i risultati ottenuti con la nuova configurazione a post magnetron in regime di emissione termoelettronica. I campioni sono 16, 8 per portacampioni, posizionati come in Figura 5.1. Le analisi eseguite sono state mediate su quattro posizioni, come indicato sempre in Figura 5.1.

Run	CERN1	CERN2
Tempo tot di deposizione (min:sec)	16:00	16:00
Pressione di base (mbar)	$3*10^{-9}$	$2*10^{-9}$
Pressione di sputtering (mbar)	$5*10^{-3}$	$5*10^{-3}$
Corrente Magnetron (A)	3,0	3,0
Tensione Magnetron (V)	444	446
Potenza Magnetron (W/cm^2)	32	32
Sputtering Rate medio (nm/s)	2,2	2,2

Tabella 5.1 Caratteristiche delle deposizioni di controllo effettuate con il sistema tipo CERN Standard

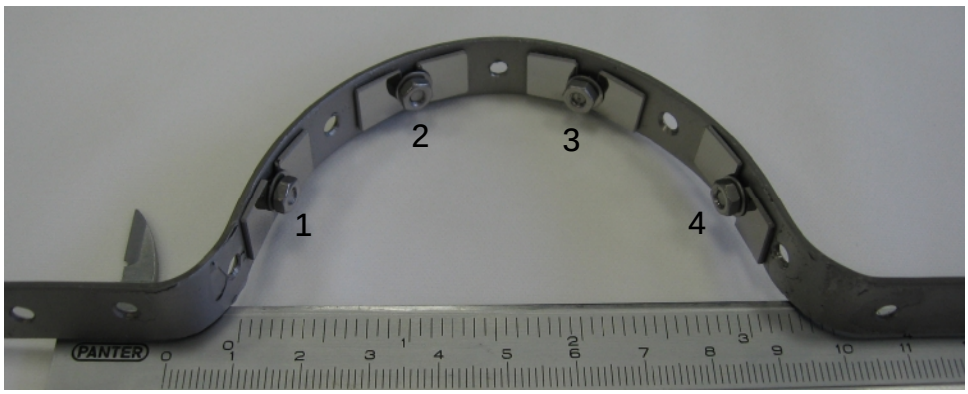


Figura 5.1 Posizione e numerazione dei campioni nel portacampioni della cavità 1,5 GHZ.

5.2 Spessori

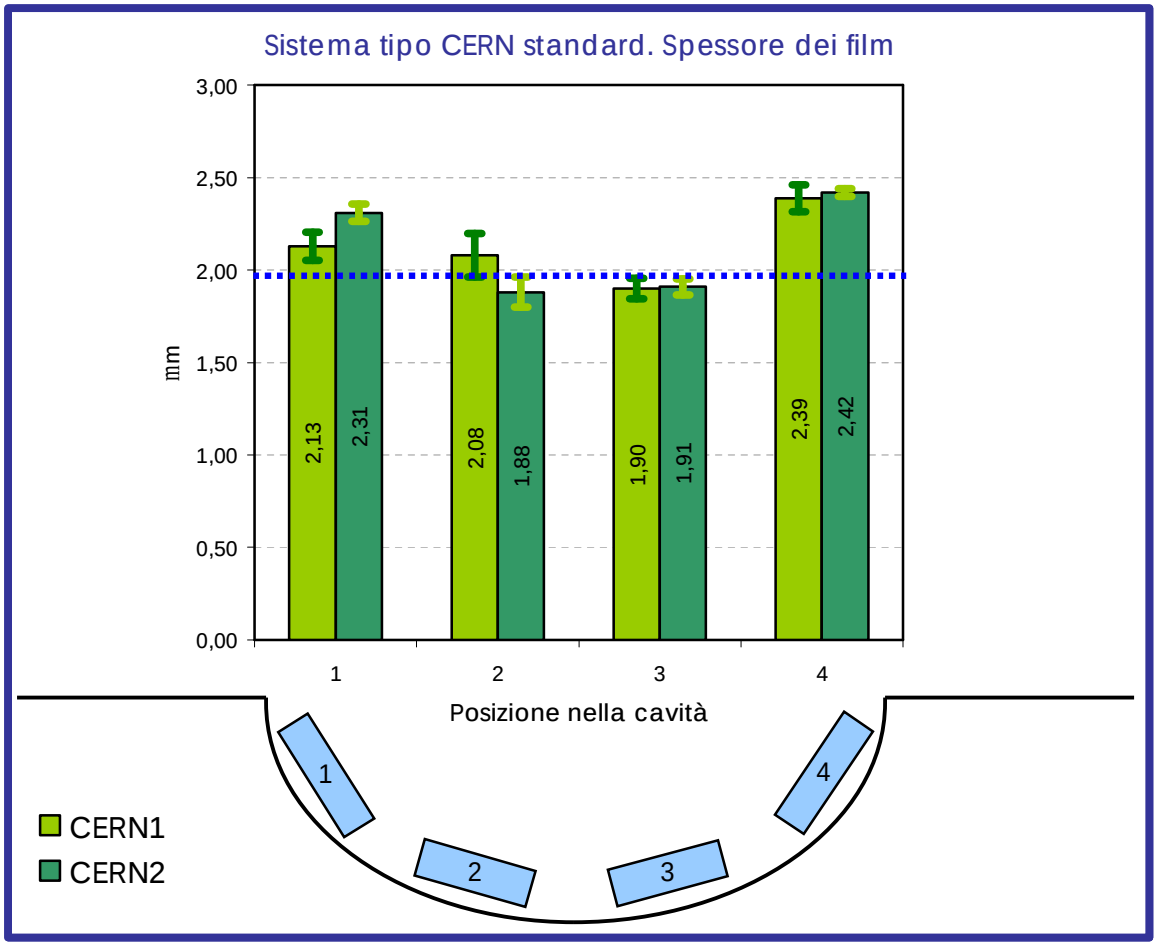


Figura 5.2 Spessore medio con relativa deviazione standard dei film di niobio depositati con il nuovo Sistema per cavità 1,5 GHz, rispetto alla posizione nella cavità. La linea tratteggiata blu indica lo spessore di 2 µm richiesto.

Il protocollo di lavoro per questo sistema è stato affinato nel corso degli anni e ora consente deposizioni con spessori pressoché costanti su tutta la cella della cavità.

5.3 Proprietà superconduttive

Le misure delle proprietà superconduttive su questi campioni sono state eseguite solo a 77 K. I valori di RRR (e di T_c) ottenuti sono piuttosto elevati. Un valore di RRR di 20 può essere considerato il limite per il sistema CERN standard. Oramai questo sistema è perfettamente ottimizzato e solo con modifiche più o meno radicali sarebbe possibile migliorare questi risultati. Due possibili vie da seguire potrebbe essere:

a) l'implementazione di una pompa getter al fine di migliorare il vuoto di base del sistema (ora compreso tra 10^{-9} e 10^{-10} mbar);

b) l'utilizzo di Kripton come gas di processo al posto dell'argon al fine di aumentare il *deposition rate*.

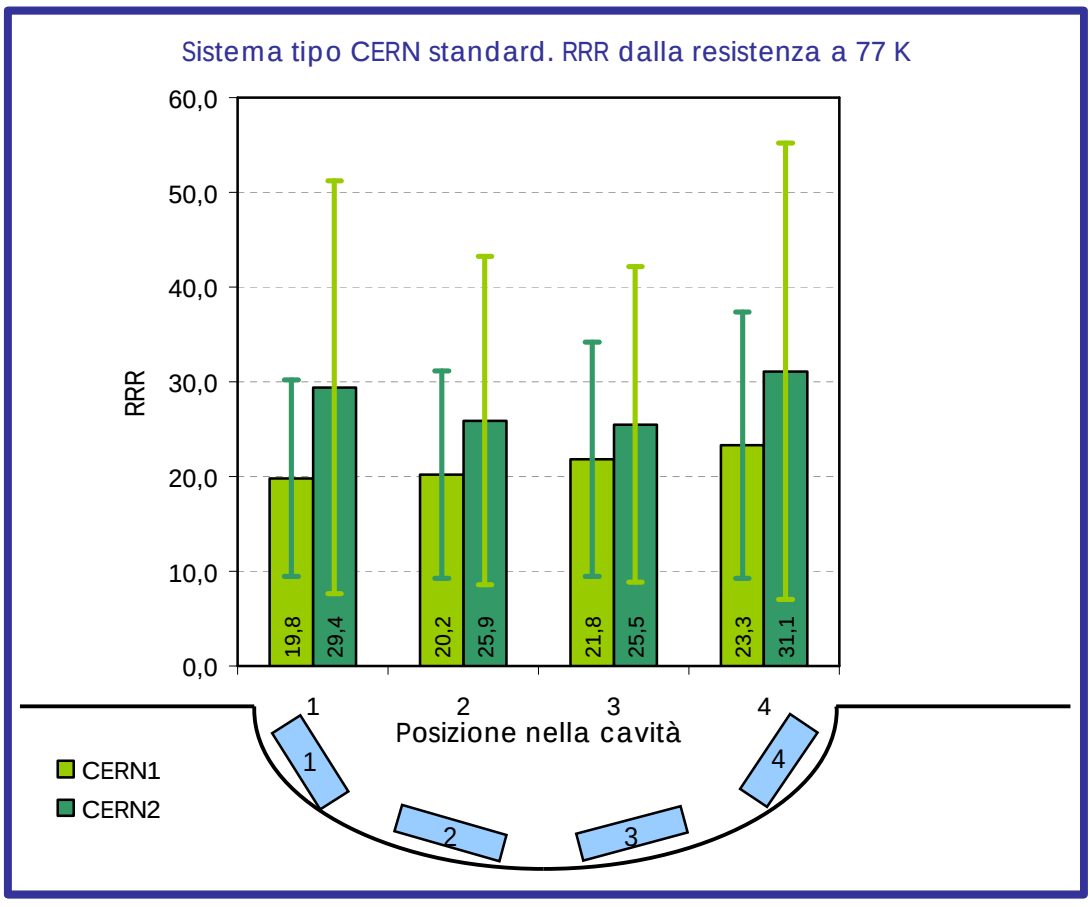


Figura 5.3 RRR medio, con relativo errore, dei film di niobio depositati con il sistema CERN standard, rispetto alla posizione nella cella.

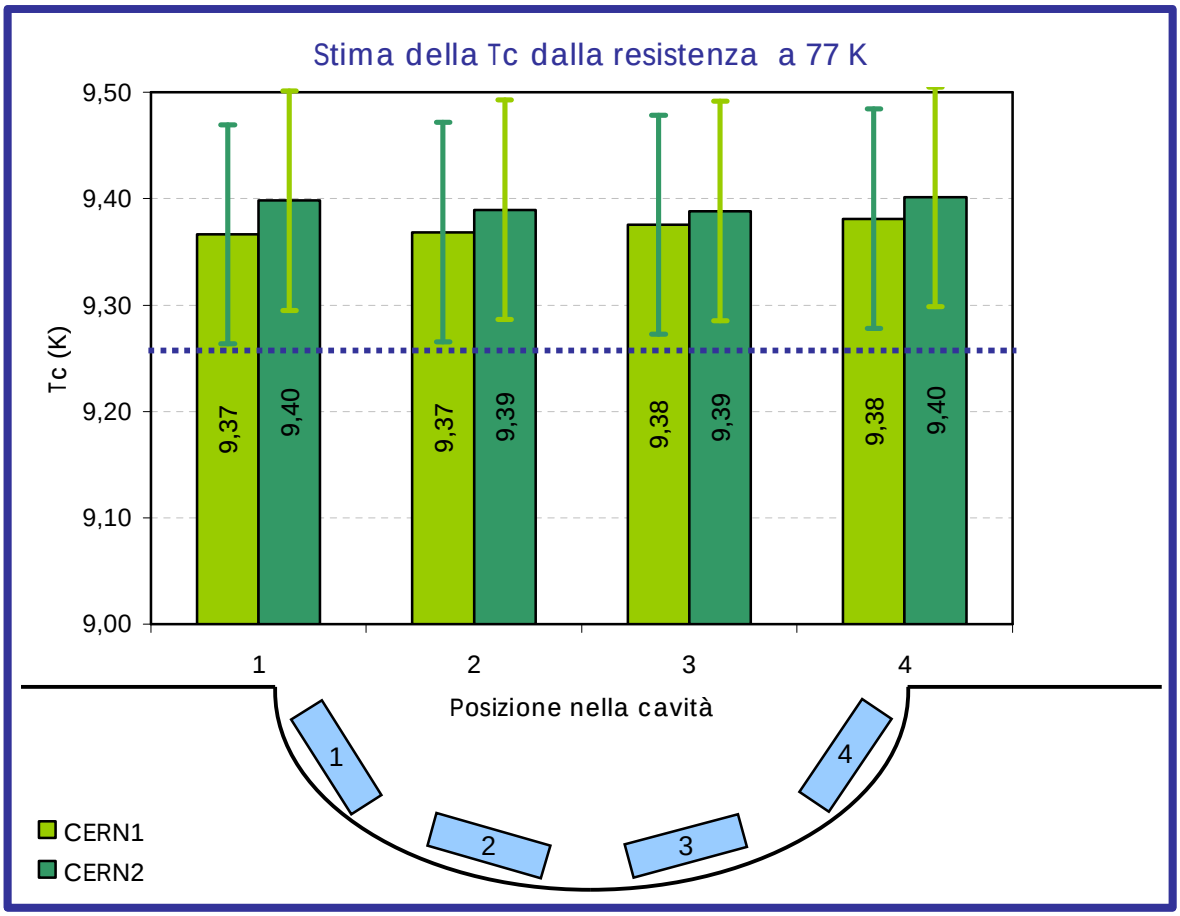


Figura 5.4 Stima della Tc (a partire dal valore di RRR) dei film di niobio depositati con il sistema CERN standard rispetto alla posizione nella cavità. La linea blu tratteggiata indica la Tc del niobio bulk.

5.4 Proprietà microstrutturali

5.4.1 Scansione goniometrica

Confrontando il valore del parametro reticolare del film cresciuto con quello del niobio bulk, si vede chiaramente che il subisce chiaramente uno stress di tipo compressivo lungo tutta la cella. Questo è imputabile al substrato di quarzo su cui viene fatto crescere il film.

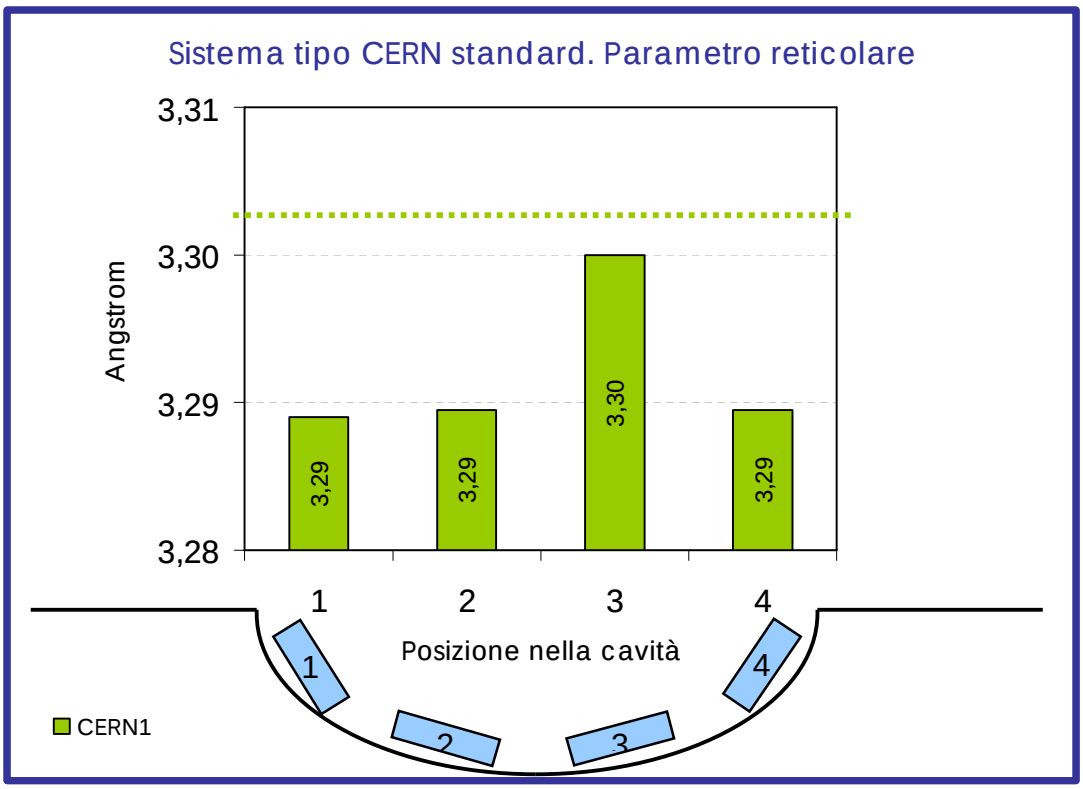


Figura 5.5 Valore del parametro reticolare dei film cresciuti con il sistema tipo CERN standard. La linea tratteggiata indica il valore del niobio bulk.

Per fornire una stima delle *dimensioni dei grani cristallini* si è utilizzata la formula di Debye – Scherrer, applicandola sul picco più intenso degli spettri di diffrazione, cioè (110), situato attorno a 2θ = 38.5°:

$$D = \frac{0.9\,l}{\cos(q)\cdot\Delta(2q)} \qquad \textit{Equazione 5.1}$$

dove l è la lunghezza d'onda della radiazione X incidente (1.5418 Å), q è l'angolo di diffrazione e $D2q$ l'ampiezza a mezza altezza (*FWHM*) del picco di diffrazione considerato espressi in radianti.

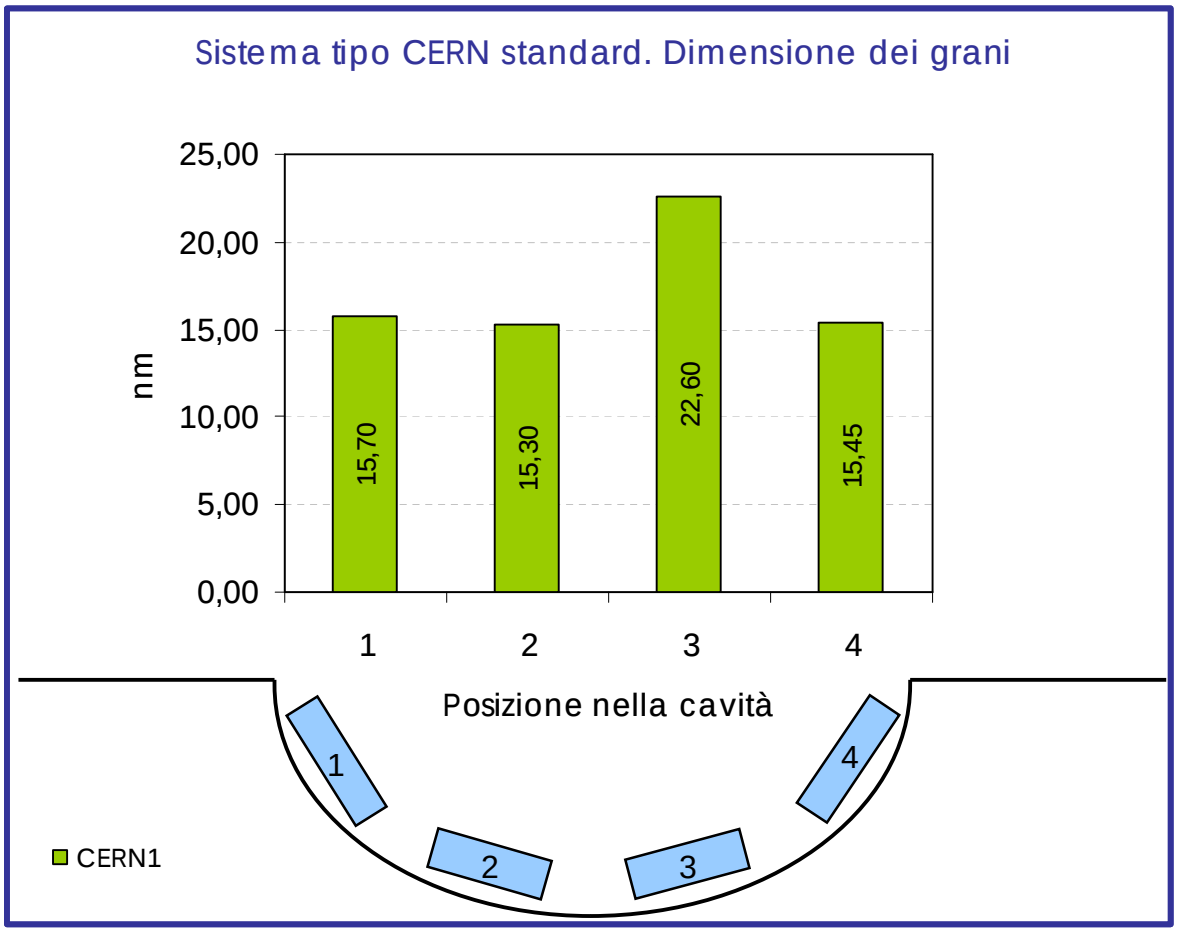


Figura 5.6 Dimensione dei grani dei film cresciuti con il sistema tipo CERN standard.

5.4.2 Tessiture

L'analisi tessiturale fornisce uno strumento di indagine molto potente sulla dinamica di crescita di un film sottile, in quanto può rivelare le orientazioni preferenziali dei grani causate dalle condizioni di deposizione. Nella figura polare i punti corrispondenti ad uno stesso numero di conteggi, cioè alla stessa quantità di piani cristallini che sono in posizione di riflessione, sono collegati fra loro da curve di livello; in un film cresciuto senza orientazioni preferenziali le linee a intensità costante sono rappresentate come cerchi concentrici perché non sono presenti direzioni parallele alla superficie del campione in cui si osserva un incremento del numero di piani posti in riflessione. L'inclinazione preferenziale dei piani cristallini rispetto alla superficie del campione è invece descritta dalla posizione del massimo di conteggi sul raggio del cerchio di proiezione, cioè sulla coordinata Ψ: se il massimo è posto nel centro della figura, la maggior parte dei grani è orientata

parallelamente alla superficie, uno spostamento lungo il raggio indica che la crescita dei grani procede con una certa inclinazione rispetto alla superficie.

	Intensity	Colour
1	2718.848	
2	4926.937	
3	7135.025	
4	9343.113	
5	11551.202	

Figura 5.7 Legenda per l'interpretazione dei grafici polari di Figura 5.8: i colori indicano i numeri di conteggi registrati.

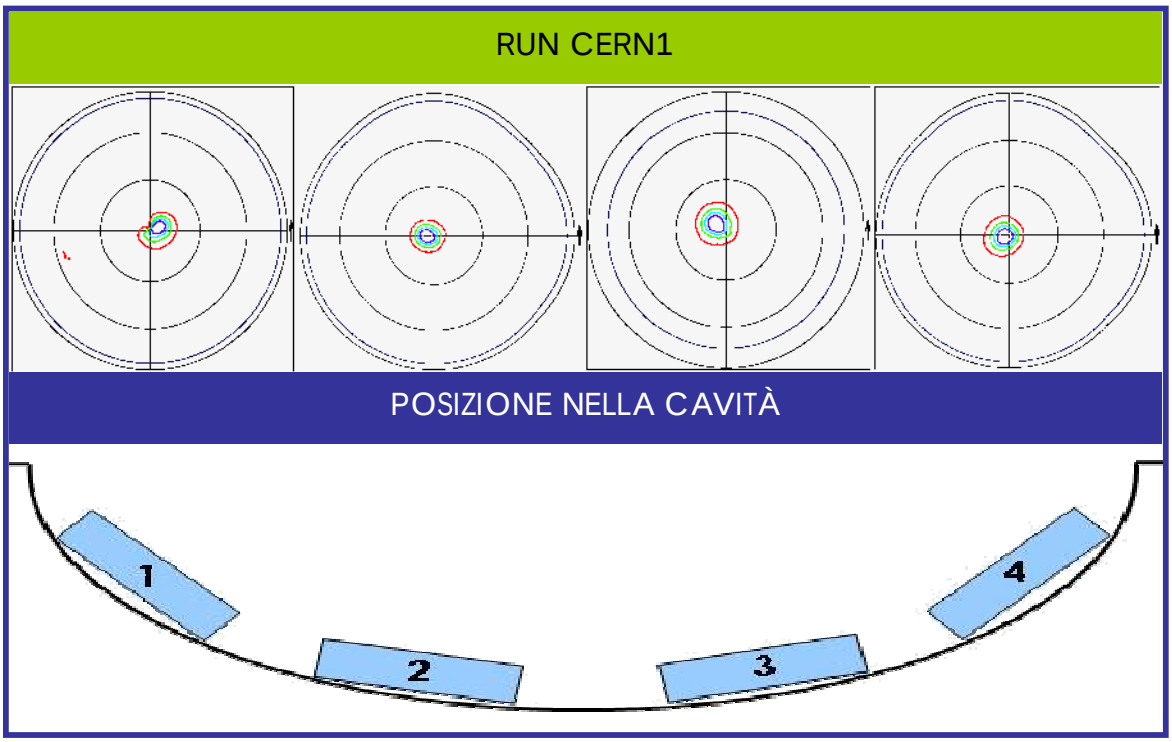


Figura 5.8 Grafici polari delle tessiture per diverse posizioni dei campioni nel run CERN1. Le linee colorate indicano il numero di conteggi (si veda Figura 5.7) in funzione dell'angolo Ψ ovvero la distanza rispetto all'origine degli assi.

La Figura 5.8 mostra le tessiture dei film di niobio sui campioni fissati in posizioni diverse della cavità. La deposizione eseguita con la configurazione tipo CERN standard ha prodotto film con grani orientati parallelamente alla superficie su tutta la cella della cavità.

Da questo capitolo abbiamo imparato che:

- *Il sistema per la deposizione di cavità tipo CERN standard permette il ricoprimento con film dalle caratteristiche ripetibili.*
- *Il protocollo di lavoro è stato ottimizzato nel corso degli anni passati e permette un ricoprimento della cavità con uno spessore costante lungo tutta la lunghezza.*
- *I valori di RRR dei film depositati si attesta attorno a 20 lungo tutta la cella della cavità.*
- *I valori di T_c sono leggermente superiori a quelli del niobio bulk lungo tutta la cella.*
- *L'analisi difrattometrica ha mostrato che i film crescono con uno stress compressivo. Questo è dovuto al fatto che i film vengono cresciuti sopra ad un substrato di quarzo.*
- *La dimensione dei grani cristallini è in genere inferiore ai 20 nm.*
- *L'analisi tessiturale ha mostrato una crescita dei film perpendicolare al piano del substrato.*

Parte 3

Lavoro Sperimentale sulle nuove configurazioni

Capitolo 6

CONFIGURAZIONI AD ENHANCED IONIZATION DISCHARGE

Una delle possibilità per aumentare il valore di RRR dei film depositati è diminuire il tempo di deposizione, per diminuire il numero di impurezze inglobate durate la crescita del film. Lo sputtering-rate può essere aumentato incrementando la densità del plasma. In questo capitolo verranno introdotti i concetti di base sulle due configurazioni ad enhanced ionization discharge adottare: l'hollow cathode magnetron e l'high-rate sputtering.

6.1 Inclusione di impurezze nel film

La frazione f_i di impurezze della specie *i* intrappolate nel film è dato da[30]:

$$f_i = \frac{N_i a_i}{N_i a_i + R} \qquad \textit{Equazione 6.1}$$

dove N_i è il numero di atomi della specie i-esima che bombardano l'unità di area del film nell'unità di tempo, a_i è il relativo stiking factor[6] e R è la deposition rate del film. Ci sono tre modi per ridurre il valore di f_i:

- aumentare lo sputtering rate R;
- abbassare il numero di atomi della specie *i*-esima che arrivano sulla superficie (ad esempio abbassando il vuoto di base del sistema);
- abbassare il valore a_i della probabilità di adesione della specie *i*.

La velocità di deposizione può essere aumentata *massimizzando la probabilità di ionizzazione degli elettroni:* più lungo è il percorso compiuto dagli elettroni, maggiore è il numero di collisioni ionizzanti che essi effettuano. La forza che impone alle cariche negative di spiraleggiare intorno alle linee del campo magnetico è massima nel caso in cui campo elettrico e campo magnetico formino tra loro un angolo di 90° (paragrafo 2.4.3.1).

Altra possibilità per aumentare la densità del plasma è quella di *aumentare il numero di elettroni presenti nel plasma*. Questa seconda via è quella seguita in questo lavoro di tesi. Le configurazioni studiate sono state due:

1. *Accoppiare ad un magnetron un hollow cathode* che direzioni gli elettroni prodotti sul plasma del magnetron
2. Aumentare la potenza fornita al catodo fino a portare il *magnetron in regime di emissione termoelettronica.*

[6] *Ovvero la probabilità che un atomo della specie i che arriva sulla superficie vi rimanga adeso.*

6.2 Effetto dell'angolo sulle proprietà dei film

Altro parametro fondamentale da tenere in considerazione quando si decide di progettare una nuova configurazione da sputtering per cavità acceleratici superconduttive è l'angolo di incidenza target-substrato.

Studi effettuati su film di niobio, depositati per magnetron sputtering a diversi angoli target-substrato, mostrano che le proprietà morfologiche e fisiche variano[31] aumentando l'angolo di incidenza degli atomi rispetto alla normale al substrato:

- la ruvidità superficiale cresce mostrando un massimo a 75°;
- la T_c cala;
- il valore di RRR cala;
- il film mostra angoli di crescita preferenziali e diversi dalla normale[32].

Un'ipotesi accreditata dalle simulazioni[33] è che per angoli di incidenza maggiori di 75° gli atomi sputterati arrivino radenti alla superficie e promuovano l'abbattimento delle strutture colonnari dendridiche.

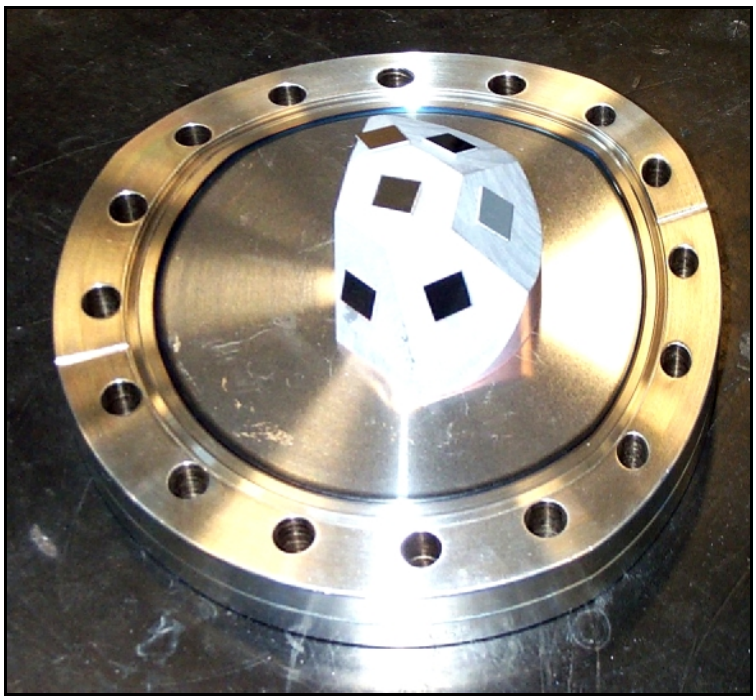


Figura 6.1 Porta substrati di quarzo utilizzato per variare sistematicamente l'angolo di deposizione e montato su flangia cieca CF 100.[31]

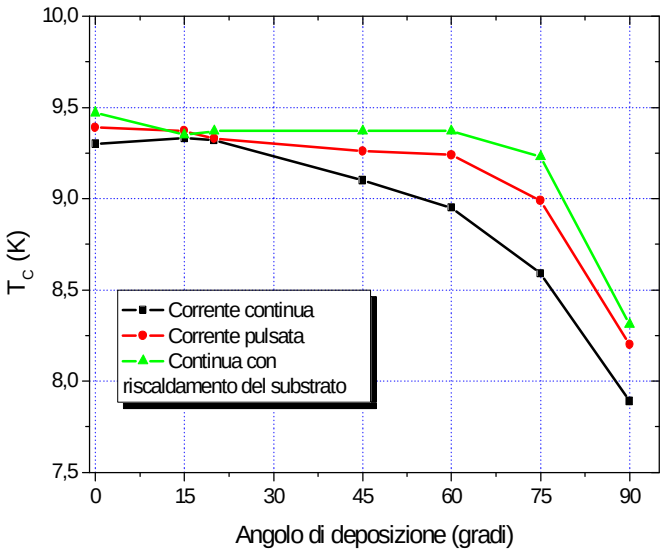


Figura 6.2 Variazione della temperatura di transizione per diversi angoli di deposizione e diverse configurazioni.[33]

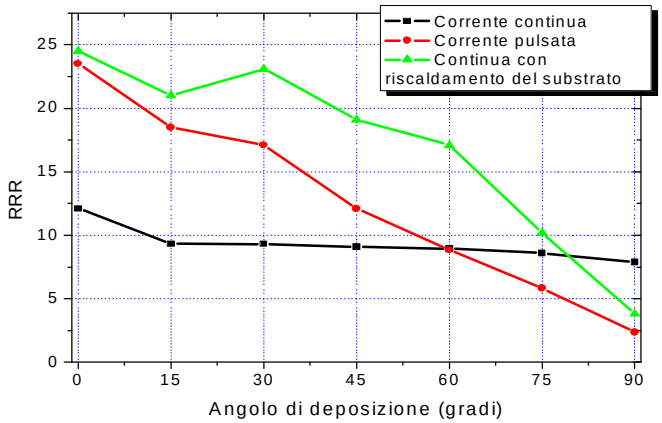


Figura 6.3 Variazione del valore di RRR per diversi angoli di deposizione e diverse configurazioni.[33]

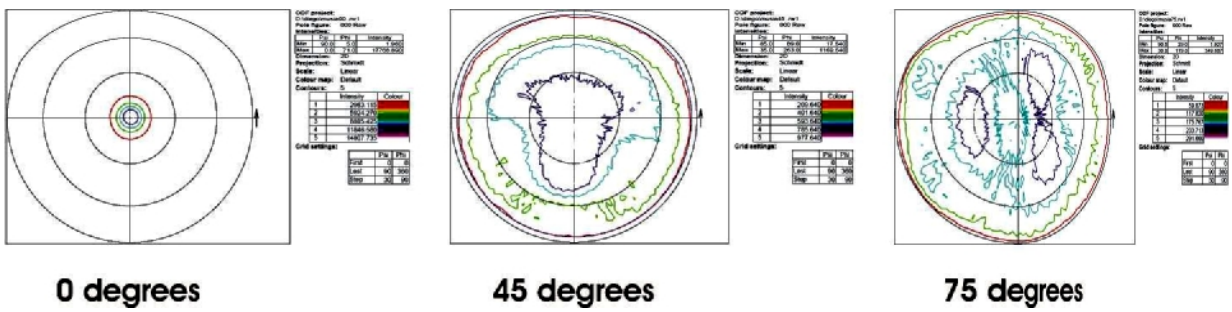


Figura 6.4 Tessiture dei film cresciuti a diversi angoli di deposizione ottenuti tramite analisi con rifrattometro.[33]

In generale, aumentando l'angolo di deposizione, si ha un peggioramento delle caratteristiche interessanti per i film di niobio in cavità risonanti superconduttive (minore RRR, T_c più bassa). È importante pertanto, quando si progetta una nuova sorgente Magnetron Sputtering per il ricoprimento delle cavità, che questa sia il più possibile puntiforme, di modo che gli atomi sputterati arrivino al substrato con un angolo il più possibile vicino alla normale.

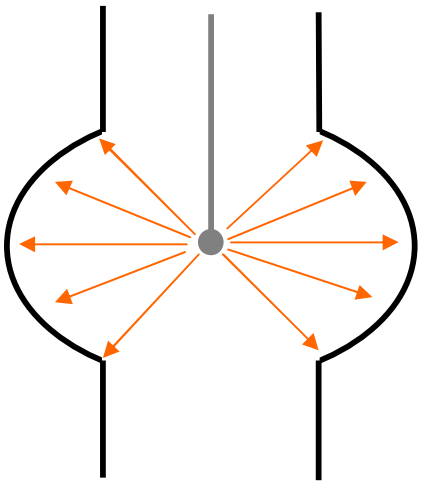


Figura 6.5 Immagine pittorica della direzione degli atomi sputterati in una sorgente puntuale posta al centro della cavità.

6.3 Hollow Cathode

L'accoppiamento di una sorgente Hollow cathode ad un magnetron è una delle configurazioni possibili per aumentare la ionizzazione del plasma utilizzata in questo lavoro di tesi. Prima di illustrare il lavoro sperimentale è però opportuno introdurre i principi fisici di funzionamento di questa sorgente.

6.3.1 Principi fisici di funzionamento

Esistono diversi tipi configurazioni catodiche che vanno sotto il nome di catodo cavo, comunemente anche detto *Hollow Cathode* (HC). Generalmente si tratta di sistemi che sfruttano l'emissione termica di elettroni da parte di un metallo o di un composto con una funzione lavoro particolarmente bassa, per ionizzare il gas che fluisce al loro interno e formare così un plasma. Questo plasma viene anche chiamato scarica dell'hollow cathode (HCD) perché si tratta di una scarica elettrica tra un anodo dalla forma arbitraria (per esempio le pareti della camera da vuoto) e un catodo a struttura cava. In Figura 6.6 è riportato lo schema della più semplice configurazione a catodo cavo, la scarica si innesca in un punto interno al catodo la cui distanza dall'estremità, dell'ordine di pochi diametri, è difficile da determinare con precisione a causa della ridotta sezione catodica (raramente superiore ai 5 mm). La temperatura di esercizio di un HC è vicina ai 2000 °C[34].

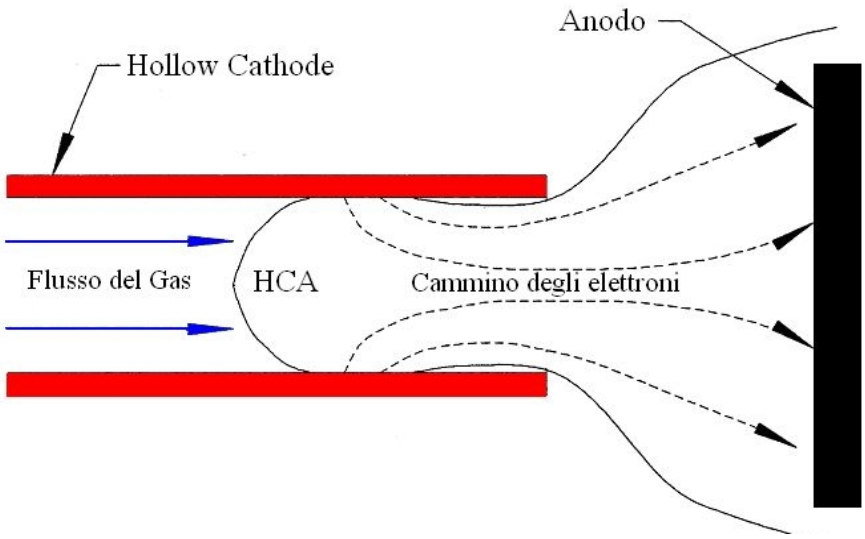


Figura 6.6 Schema di un catodo cavo tipo "Open-Channel" senza strozzatura in uscita

Il plasma generato da un hollow cathode può svilupparsi secondo due stadi che dipendono dalla corrente di alimentazione:

1) Glow Discharge: a correnti dell'ordine dei mA ed attorno al kV di tensione si osserva un plasma a diodo maggiormente denso in corrispondenza della superficie esterna dell'HC;

2) Hollow Cathode Arc: all'aumentare della corrente la glow discharge penetra nel catodo e fungendo da anodo virtuale modifica la distribuzione interna del campo elettrico che da assiale diventa radiale. La temperatura aumenta in seguito ad un debole bombardamento ionico ed il catodo emette elettroni termici che vengono accelerati verso l'asse dell'elettrodo. Ad una pressione *p* tale che il libero cammino medio per la ionizzazione sia dell'ordine del raggio del catodo questi elettroni guadagnano abbastanza energia da ionizzare gli atomi del gas neutro che si trovano dentro l'HC. Il maggiore bombardamento del catodo da parte degli ioni provoca un ulteriore innalzamento della temperatura ed un aumento dell'emissione termoelettronica, a questo punto il potenziale necessario per mantenere acceso il plasma decresce bruscamente a valori di poche centinaia di volt mentre la corrente aumenta.

Questo regime di scarica, caratterizzato da un potenziale decrescente all'aumentare della corrente, è la scarica del catodo cavo anche indicata come *Hollow Cathode Arc* o *Hollow Cathode Discharge* (HCA, HCD). Il plasma dentro il catodo cavo, formato dagli elettroni termici, viene chiamato *Internal Plasma Column* (IPC).

6.3.2 Eccitazione e ionizzazione dell'Internal Plasma Column

Una volta accesa la glow discharge il riscaldamento del catodo dovuto al bombardamento ionico determina l'emissione di elettroni per effetto termico, questo fenomeno è tanto più facilitato quanto minore è la funzione lavoro del metallo scelto per realizzare il catodo. In Tabella 6.1 sono riportate le funzioni lavoro relative ad alcuni metalli: il Ta che presenta uno fra i valori minori è il più usato per la realizzazione di sorgenti hollow cathode. Essendo un metallo refrattario é in grado di resistere alle elevate temperature raggiunte durante la scarica. Anche il niobio è comunque adatto allo scopo. Pellets di tungsteno toriato o di esaboruro di lantanio possono venire utilizzati per velocizzare l'innesco della scarica.

Metallo	Ti	V	Fe	Cu	Nb	Pd	Acciaio	W toriato	Ag	Ta	Pt	Au	Pb	Sn	LaB_6
Φ (eV)	4.1	4.3	4.4	4.5	4.3	5.0	4.4	2.63	4.7	4.1	5.3	4.8	4.0	4.4	2.6

Tabella 6.1 Valori della funzione lavoro di alcuni metalli

In alcuni tipi di hollow cathode la scarica viene innescata dall'emissione termoelettronica di materiali che vengono riscaldati utilizzando una resistenza al posto della glow discharge. Il calore prodotto dalla colonna di plasma interna è poi sufficiente per autosostenere la scarica. In Figura 6.7 è riportato lo schema di una configurazione HC del tipo sopradescritto: un disco in esaboruro di lantanio viene inserito in prossimità della parte terminale del catodo la cui sezione ridotta ha lo scopo di aumentare la densità di atomi attorno al pellet termoemettitore incrementando così la ionizzazione.

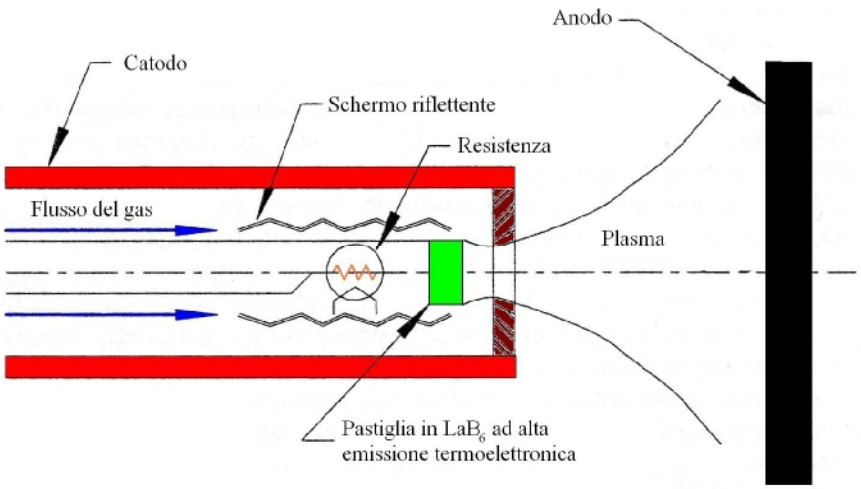


Figura 6.7 Schema di Catodo Cavo ad innesco termoresistivo con terminale sagomato

Dopo l'innesco dell'HCA, sulla superficie interna all'hollow cathode viene a formarsi uno strato a densità di carica spaziale negativa generato dall'emissione termica degli elettroni ed ha l'effetto 1) di abbassare la funzione lavoro del catodo, 2) di accelerare gli elettroni verso il plasma e gli ioni verso le pareti del catodo mantenendone elevata la temperatura. Questa densità di carica viene indicata come *sheath catodico* ed è posizionata tra le pareti del catodo ed il plasma centrale, ossia l'IPC. In Figura 6.8 è schematizzato lo sheath e la sua influenza sul IPC, si noti che in letteratura può anche venire indicato come *Double Sheath* a causa della densità di carica positiva formata dagli ioni attirati verso le pareti interne dell'Hollow Cathode. Il *keeper* è un elettrodo estrattore che può

venire utilizzato per variare energia e composizione del plasma estratto dal catodo, permette di utilizzare sorgenti hollow cathode a pressioni più basse ma, fungendo da collettore di elettroni, se non ben dimensionato abbatte sensibilmente la densità di corrente di scarica.

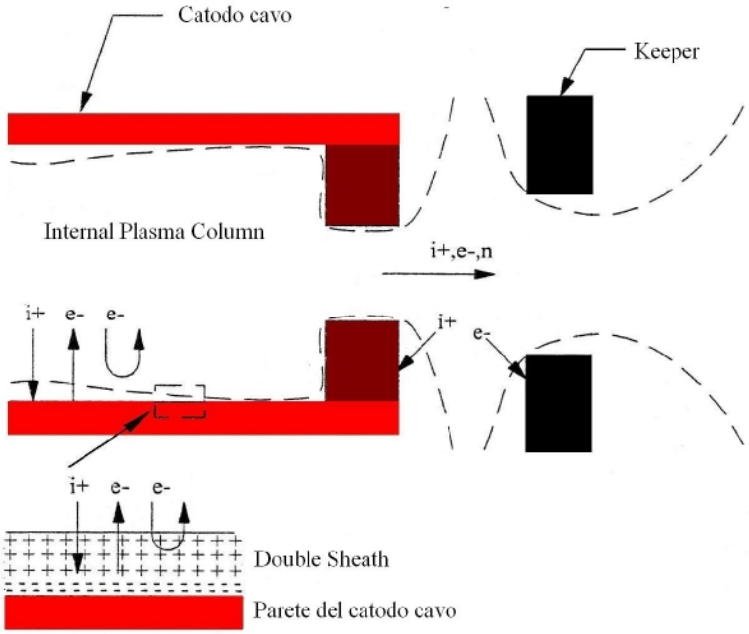


Figura 6.8 Azione e posizione dello sheath all'interno di un Hollow Cathode

L'eccitazione e la ionizzazione del gas neutro sono in prevalenza dovute agli elettroni emessi dal catodo per effetto termico. Questi hanno energia dell'ordine delle decine di eV, pari a quella del potenziale dello sheath più quella termica del catodo, e sono detti *elettroni veloci*. Quelli che invece fanno parte del plasma hanno energia minore, dell'ordine dell'eV (elettroni veloci termalizzati) e sono quindi detti *elettroni lenti*. La dimensione dello sheath, minore del libero cammino medio, garantisce che in fase di accelerazione gli elettroni non collidano con alcun atomo del gas.

Una volta all'interno del plasma gli elettroni veloci termalizzano perdendo energia prevalentemente attraverso urti anelastici che portano alla ionizzazione degli atomi del gas, e poi, quando la loro energia scende sotto quella di ionizzazione, attraverso collisioni elettrone-elettrone. Raggiunta un'energia dell'ordine dell'eV gli elettroni, ormai "lenti", vengono trasportati verso l'uscita del catodo cavo a sostenere la corrente della scarica HCA.

L'IPC può essere quindi vista come un plasma sostenuto da un *electron-beam*, dove la ionizzazione del gas è determinata dagli elettroni veloci emessi per effetto termico dal catodo ed accelerati dallo sheath, mentre la corrente della scarica è sostenuta dagli elettroni lenti. Questo tipo di plasma è profondamente diverso da altri plasmi più convenzionali (come per esempio quelli sfuttati nelle deposizioni per PVD tipo sputtering o Magnetron-sputtering) dove gli elettroni prendono l'energia per la ionizzazione direttamente dal campo elettrico generato dalla differenza di potenziale anodo-catodo.

6.3.3 Hollow Cathode Magnetron (HCM)

La necessità di modificare il plasma generato da un magnetron al fine di aumentare la qualità e la velocità dei film depositati per magnetron-sputtering ha portato allo studio di differenti sistemi a triodo in cui un filamento emettitore di elettroni viene accoppiato ad una sorgente magnetron sputtering[35,36]. Un sistema a triodo più versatile rispetto a quelli che utilizzano un filamento incandescente come sorgente di elettroni è quello formato dall'accoppiamento magnetron-hollow cathode. In questa configurazione il catodo del magnetron è l'elettrodo a potenziale più basso, il substrato e la camera messi a massa fanno da anodo, mentre il catodo cavo ha potenziale leggermente negativo e ha la funzione di fornire elettroni per aumentare la densità del plasma[37].

In Figura 6.9 è riportato lo schema di un magnetron planare con catodo cavo. L'uscita del catodo cavo è posizionata in modo da essere inserita all'interno delle linee di campo magnetico più vicine alla superficie catodica, quelle che confinano gli elettroni trattenendoli vicino al target. Gli elettroni emessi dal catodo cavo vengono distribuiti nel cammino di confinamento magnetico attraverso un effetto $E \times B$ simile a quello che genera la corrente di drift nei magnetron semplici[37]. Essi hanno abbastanza energia da ionizzare gli atomi del gas presente in camera. L'aumento di ionizzazione porta ad un plasma più denso di quello che genererebbe un magnetron se funzionasse da solo.

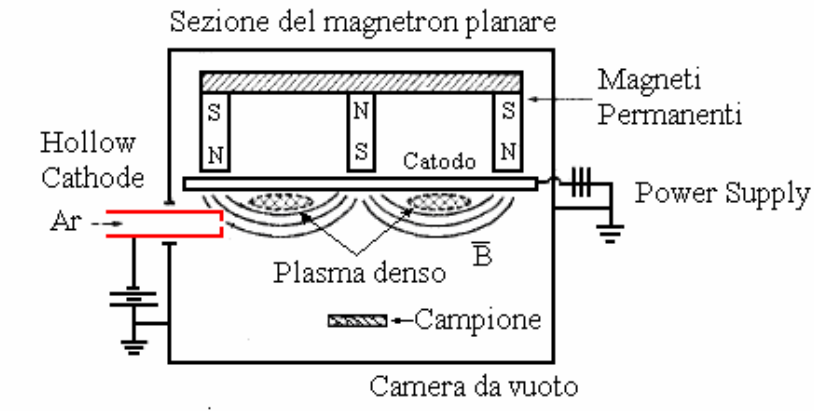


Figura 6.9 Magnetron planare con sorgente hollow cathode che inserisce elettroni sulla parte sinistra del plasma

Questo plasma è anche caratterizzato da un'impedenza minore e di conseguenza a parità di tensione fornisce correnti maggiori o a parità di correnti necessita di potenziali minori.

La corrente elettrica di emissione dell'hollow cathode viene direttamente accoppiata con il plasma del magnetron, Il coefficiente di accoppiamento percentuale delle due scariche si determina graficamente dalla derivata prima della curva $I_{magnetron}$(V=cost) *vs* $I_{hollowcathode}$ mentre visivamente si traduce in un aumento della luminosità del plasma che indica un aumento del materiale eroso per sputtering. Sperimentalmente è stato verificato che l'accoppiamento dell'hollow cathode con il magnetron è funzione del potenziale del magnetron, della pressione e soprattutto della posizione del hollow cathode all'interno del campo magnetico del magnetron. Ci sono due regole da seguire per poter migliorare l'accoppiamento 1) l'hollow cathode deve intersecare le linee del campo magnetico dove queste sono parallele alla superficie del catodo; 2) non deve interferire con la corrente di *drift* che si muove sulla superficie del catodo. In Figura 6.10 è riportato da letteratura l'andamento del coefficiente di accoppiamento in funzione dello spostamento verticale del catodo cavo tenuto a posizione radiale fissata sopra un magnetron planare: all'aumentare della distanza target-hollow cathode l'accoppiamento decresce mentre l'avvicinamento dell'hollow cathode alla superficie del magnetron porta ad un aumento del coefficiente di accoppiamento. Sotto una certa distanza il catodo cavo ostacola fisicamente il passaggio della corrente di drift portando ad un progressivo disaccoppiamento delle due sorgenti.

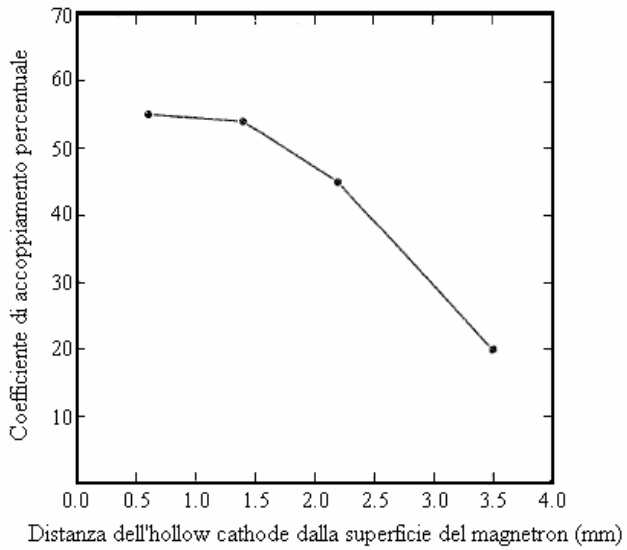


Figura 6.10 Coefficiente di accoppiamento percentuale della corrente di emissione di un hollow cathode in un magnetron planare in funzione della distanza ad un raggio costante rispetto al centro del magnetron.[37]

La tensione di lavoro per le convenzionali sorgenti diodo/magnetron dipendono dalla pressione, dal materiale del target, dal tipo di gas e dall'efficacia del confinamento magnetico ma generalmente si mantengono entro un intervallo che va da 300 a 400 V. Sotto questi valori non è possibile accendere un plasma e quindi l'utilizzo di tali sorgenti determina un limite inferiore al valore di energia con cui gli ioni bombardano il target; inoltre, sebbene sia possibile, operare a potenziali appena superiori a quello di accensione del plasma limita la corrente a valori molto bassi.

Affiancando un hollow cathode ad una sorgente magnetron non è più necessaria l'alta tensione per mantenere acceso il plasma, il quale viene sostenuto dalla scarica dell'hollow cathode. In questo modo il target del magnetron può lavorare a potenziali anche bassi pur essendo bombardato da una significativa corrente ionica, responsabile dell'erosione.

6.3.3.1 Target Hollow Cathode Magnetron

L'impedenza del plasma generato da un magnetron e la sua densità possono essere modificate creando delle strutture tipo catodo cavo (*hollow cathode-like*) direttamente sul catodo del magnetron[38,39]. È possibile così aumentare il range di pressione entro il quale una normale sorgente magnetron riesce a sostenere il plasma senza tuttavia arrivare a raggiungere la flessibilità di

utilizzo che ha una sorgente hollow cathode magnetron con catodo cavo posizionato esternamente.

In Figura 6.11 è riportato lo schema di un magnetron planare con target sagomato in modo da creare strutture hollow cathode-like. Queste sorgenti permettono di avere una pressione sul target molto più elevata rispetto a quella vicino al substrato: 10^{-1} contro 3×10^{-4} mbar[40], ciò porta due grandi vantaggi: 1) si raggiungono correnti di scarica elevate (come avviene se si innesca un plasma ad alte pressioni) pur conservando un grande libero cammino medio degli atomi emessi per sputtering dal target (come vale per i plasmi innescati a basse pressioni); 2) è possibile utilizzare due gas, uno di alimentazione per l'hollow cathode del target e uno immesso vicino al substrato per fare deposizioni con gas reattivo. Le sorgenti target hollow cathode margnetron sono inoltre compatte, interamente assemblate in un unico pezzo ma obbligano ad introdurre la scarica dell'HC perpendicolarmente alle linee di campo magnetico del magnetron invece che parallelamente riducendo così l'efficacia del confinamento degli elettroni. Un altro svantaggio è che non permettono il controllo indipendente della tensione del magnetron e del catodo cavo.

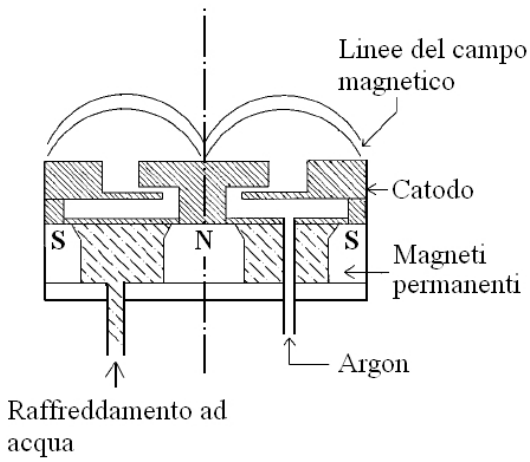


Figura 6.11 Schema di una sorgente magnetron con strutture hollow cathode-like scavate nel catodo[40].

In Figura 6.12 sono messe a confronto le caratteristiche corrente-tensione relative ad una sorgente tipo target hollow cathode con gas immesso attraverso il target e con gas immesso direttamente in camera, per alcuni diversi valori di pressione. Si vede come, a parità di tensione, la corrente di scarica del magnetron sia maggiore quando il gas viene immesso dal target.

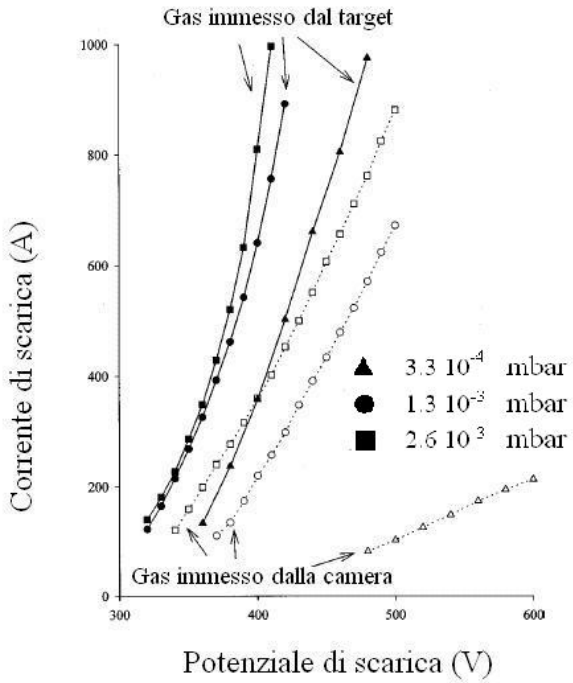


Figura 6.12 Caratteristiche corrente-tensione per sorgente target hollow cathode[40].

6.4 High-rate sputtering

Nel recente passato[41] l'attenzione è stata puntata sull'high-rate sputtering, per 3 ragioni essenziali:

1) la possibilità di ridurre i tempi di deposizione
2) ionizzazione del materiale sputterato
3) eliminazione del gas inerte (in questo caso si parla di self-sputtering[42])

La ionizzazione del materiale sputterato e l'assenza del gas inerte influenza il meccanismo di crescita del film e aumenta la reattività nella formazione di leghe e composti. Questo apre la possibilità alla preparazione di nuovi materiali e allo sviluppo di nuove tecnologie.

L'high-rate sputtering consiste in pratica nel portare il catodo a correnti talmente elevate, che le alte temperature raggiunte a causa del bombardamento ionico portano il target ad emettere elettroni per effetto termoelettronico. Questi elettroni alimentano la scarica aumentando la ionizzazione del plasma.

Vi sono però anche delle limitazioni fisiche che vanno analizzate. La principale limitazione è nella produzione della scarica, che dipende dalla presenza o meno di un sufficiente numero di particelle cariche necessarie per l'high rate sputtering. Principalmente sono tre le condizioni necessarie per poter avere high rate sputtering:

1) elevate densità di potenza sul target
2) elevato sputtering yeld del materiale che funge da target
3) pressioni relativamente alte del gas inerte

E' evidente che l'high-rate sputtering non può avvenire a pressioni troppo basse, dove il numero di particelle cariche è insufficiente a sostenere la scarica.
Altra limitazione è che l'elevato rate di deposizione causa importanti aumenti della temperatura di target e substrato. Per il primo è quindi da prendere in considerazione la possibilità di un raffreddamento, mentre il riscaldamento del substrato può influenzare il meccanismo di crescita e impedisce l'applicazione della tecnica in quei processi in cui è importante lavorare a basse temperature.
Recenti studi indicano che ad elevate densità di potenza oltre allo sputtering, avviene anche una parziale evaporazione del target. Questo può essere causa di una sostanziale differenza strutturale del film depositato[43].

Da questo capitolo abbiamo imparato che:

- *Uno dei modi possibili per aumentare il deposition rate è aumentare la densità del plasma nel processo di sputtering.*
- *Le configurazioni possibili per aumentare la densità del plasma sono due: accoppiare al magnetron una sorgente Hollow Cathode, oppure portare il Magnetron in regime di emissione termoelettronica.*
- *L'angolo con cui gli atomi raggiungono la superficie influenza le caratteristiche del film cresciuto. I film migliori sono quelli in cui gli atomi arrivano perpendicolari alla superficie del substrato.*

Capitolo 7

PROVE PRELIMINARI CON LE NUOVE CONFIGURAZIONI DI MAGNETRON SPUTTERING

Il capitolo illustra prima la struttura e le caratteristiche del sistema da vuoto utilizzato per le prove preliminari e passa poi alle nuove configurazioni utilizzate: l'hollow cathode magnetron e il post magnetron in regime di emissione termoelettronica. Per ogni configurazione si presenta prima l'eventuale progettazione, se ne illustrano le caratteristiche e infine si passa ad analizzare i risultati ottenuti dalla deposizione dei film di niobio sui substrati di quarzo.

7.1 Sistema a quattro camere

Il sistema a quattro camere, è stato utilizzato per le prove effettuate con la sorgente hollow cathode (cfr. 7.2) e per quelle preliminari sul post magnetron in regime di emissione termoelettronica. (cfr. 7.4) .

Questo sistema ha quasi 3 anni di vita e all'interno dei LNL viene utilizzato, per gli usi più diversi: una camera è solitamente impiegata per deposizione con ion-gun, una seconda per deposizioni ad arco e la terza per sputtering con svariati target. La quarta camera da vuoto, invece, è stata montata e utilizzata per la prima volta in questo lavoro di tesi. Si è provveduto inoltre ad implementare un sistema di anelli riscaldanti per poter effettuare il baking del sistema e raggiungere così vuoti più spinti.

7.1.1 Il sistema da vuoto

Partendo sempre dallo scarico, il sistema è composto da una pompa rotativa Pfeiffer che raggiunge un vuoto massimo di 10^{-3} mbar. Dopo la pompa preliminare vi è una trappola di assorbimento per impedire il backstreaming. Troviamo poi una croce a 3 vie con due valvole: una valvola elettropneumatica Pfeiffer e una valvola manuale ad angolo della VAT. La valvola elettropneumatica si apre all'accensione della pompa e si chiude con il suo spegnimento, oppure in caso di interruzione della corrente. Questa valvola può essere utilizzata per isolare la rotativa dal sistema durante il leak test. La valvola manuale invece permette il collegamento del leak detector al sistema per effettuare le detezioni di fughe senza interrompere il pompaggio in camera. Segue una pompa turbomolecolare Pfeiffer della portata di 60 l/s. La pompa turbomolecolare è collegata ad una camera da vuoto centrale separata dalle quattro camere e dalla pompa mediante cinque gate Varian flangiate CF63, comandate ciascuna da una diversa valvola elettropneumatica e azionate mediante cinque pulsanti del quadro comandi.

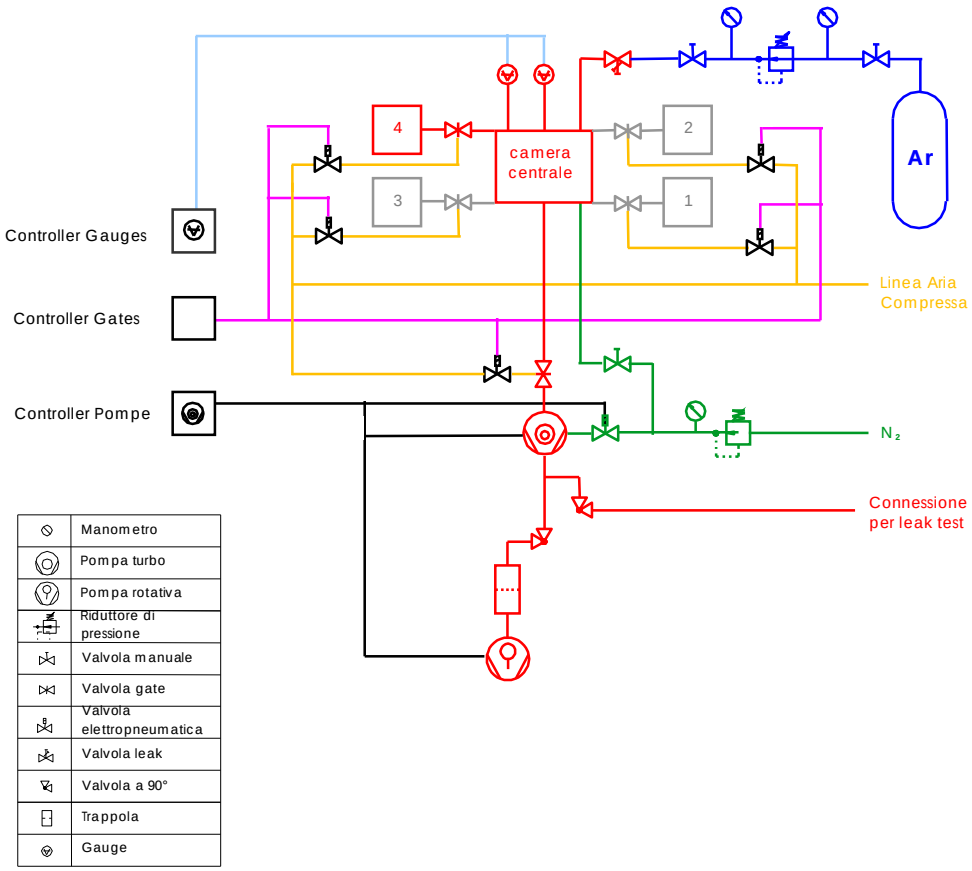


Figura 7.1 Schema del sistema da vuoto del sistema a quattro camere. La camera utilizzata in questo lavoro di tesi è la numero 4 (evidenziata in rosso).

Alla croce centrale arrivano due linee di gas: quella di azoto per il venting e quella di argon puro per lo sputtering. L'azoto della linea, la cui pressione viene controllata tramite un regolatore di pressione, entra tramite una valvola ad angolo all-metal Varian, mentre l'argon purezza 99,9999% è "stoccato" anche in questo sistema in una bombola da 15 l. La connessione tra la bombola e la linea utilizza un sistema di Cajon, seguito da una valvola ad angolo all-metal Varian e da una valvola di precisione all-metal dosing valve della VAT. Sempre alla camera centrale sono collegati i due misuratori di pressione (*gauges*) del sistema da vuoto:

- Full Range (BA-Pi) Pfeiffer (range di pressioni misurato 10^{3}-10^{-10} mbar)
- Capacitivo CMR264 Pfeiffer (range di pressioni misurato 10^{3}-10^{-4} mbar)

Il capacitivo viene utilizzato durante le deposizioni, perché a differenza del pirani montato sul Full Range la misura non è influenzata dalle elevate temperature; e per monitorare il *venting,* poiché il pirani mal sopporta le rapide risalite di pressione, per cui è opportuno spegnerlo durante i rientri.

7.1.2 Il sistema di baking

Per raggiungere livelli di vuoto ottimali per la deposizione di niobio è necessario effettuare un trattamento di baking di tutto il sistema da vuoto di almeno 10 ore: questo procedimento migliora il vuoto, nel sistema da sputtering utilizzato, di almeno 2 ordini di grandezza e passa da 10^{-6} mbar fino a 10^{-8} mbar. Il trattamento di baking del sistema viene eseguito applicandovi all'esterno degli anelli riscaldanti stretti attorno alle flangie, alimentati a 220 V e controllati in temperatura tramite termoregolatori che pilotano dei relè. Gli elementi riscaldanti sono stati suddivisi in 3 zone per garantire un riscaldamento uniforme, per suddividere il carico di potenza e per consentire una temperatura più bassa in alcune di esse[7]. Si è reso necessario, a causa dell'elevato numero di anelli riscaldanti, raccogliere tutti i collegamenti elettrici e tutti i fili delle fasce in una scatola di metallica, chiamata scatola di derivazione. Particolare attenzione è stata riposta nel collegare a terra tutti gli elementi riscaldanti. La scatola di derivazione è collegata ad una unità UHV BAKING CONTROL che è in grado di attuare la regolazione e il controllo della temperatura di tre diverse zone. Nella scatola di derivazione infatti le fasce riscaldanti sono suddivise in tre diverse zone, ognuna delle quali può mantenere una diversa temperatura. Le temperature di baking solitamente utilizzate sono:

- 200 °C nella camera da sputtering;
- 120 °C nella camera centrale.

Le basse temperature della camera centrale sono dovute alla presenza delle gate[7].

Per la deposizione di niobio ad elevato RRR sono richiesti vuoti di partenza di almeno 10^{-9} mbar. In questo sistema si è visto che, anche aumentando il tempo del processo di baking, non è possibile scendere sotto pressioni di $8*10^{-8}$ mbar. Questo è uno dei motivi principali che ci ha spinto alla costruzione di un nuovo sistema da sputtering ottimizzato per la deposizione di cavità da 1,5 GHz in cui svolgere delle prove più accurate. I motivi per cui il sistema a quattro camere non permette di raggiungere vuoti più spinti sono essenzialmente due:

[7] *Ad esempio sulle flange delle gate non è possibile superare i 120°C per la presenza di un anello in viton nel piattello della gate stessa.*

1. contaminazione della camera centrale e della pompa turbomolecolare con olio proveniente dalla rotativa;
2. usura della pompa turbomolecolare.

Il sistema infatti viene utilizzato per la deposizione ad arco di MgB_2, per la deposizione di film Diamond Like a partire da grafite. Quindi pur essendo la camera da sputtering per il niobio estremamente pulita, vi sono residui carboniosi e di magnesio sulla camera centrale e quel che è peggio sulle palette della pompa turbo, che impediscono il raggiungimento di vuoti superiori. Inoltre la pompa necessiterebbe di una manutenzione, poiché, anche pompando su se stessa, non scende sotto pressioni di 10^{-8} mbar.

7.2 Hollow Cathode Magnetron

Uno dei metodi più efficaci per aumentare la densità è l'accoppiamento di un hollow cathode ad una sorgente Magnetron Sputtering. Si è pertanto realizzato un sistema Hollow Cathode Magnetron Enhanced utilizzando un Magnetron planare due pollici, al fine di studiare l'effetto sui film sottili di niobio cresciuti utilizzando questa tecnica.

La progettazione, la costruzione e la caratterizzazione dell'Hollow Cathode Magnetron Enhanced sono stati inizialmente realizzati in un precedente lavoro di tesi[44]. Il candidato ha collaborato nella fase iniziale e ha portato a termine il lavoro.

7.2.1 Magnetron planare due pollici

L'hollow cathode è stato montato su un magnetron planare da due pollici di diametro, in Figura 7.2 è riportata la foto di questa sorgente. La parte superiore costituisce il magnetron vero e proprio che va inserito all'interno della camera da vuoto e fissato ad essa tramite la flangia CF 150 che si vede in basso al magnetron e che garantisce anche la tenuta da vuoto. Il campo magnetico viene generato da due magneti permanenti ad anello, raffreddati da un sistema a liquido. Il target viene appoggiato su un *backing plate* di rame e bloccato a contatto con esso da un coperchio di acciaio fissato lateralmente con quattro viti; il contatto termico è assicurato da una piccola quantità di pasta d'argento interposta tra il *backing plate* ed il target.

Sotto la flangia si trova una scatola di alluminio che contiene i contatti elettrici necessari per porre il target a potenziale catodico ed i collegamenti per l'acqua di raffreddamento.

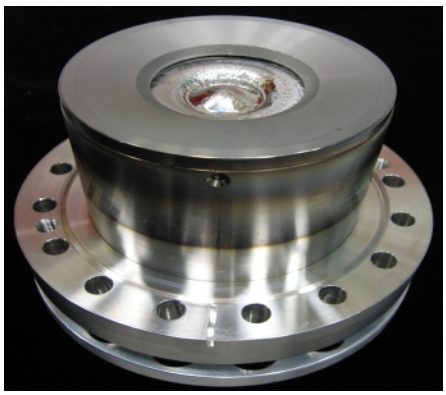


Figura 7.2 Magnetron planare 2" (15,95 cm^2) su cui è stato montato il catodo cavo.

7.2.2 Costruzione sorgente Hollow Cathode Magnetron

Il catodo cavo in Nb della lunghezza di 50 mm e diametro 2,5 mm è stato posizionato sul magnetron planare in modo che le linee di forza del campo magnetico fossero parallele al catodo. Questa configurazione permette di confinare più efficacemente gli elettroni provenienti dalla scarica, i quali appena usciti dal catodo vengono forzati a compiere un percorso a spirale attorno alle linee di campo. In Figura 7.3 è riportata un immagine del magnetron e del catodo cavo già montati nella camera di deposizione. L'hollow cathode è collegato ad un passante elettrico CF35, dentro al quale scorre l'argon, attraverso un cilindro in niobio che funge da camera di espansione e permette un miglior controllo del flusso di gas. Il catodo cavo si trova a 5 mm di distanza dal target e punta direttamente in corrispondenza del cammino di erosione del magnetron.

Il coperchio in acciaio del magnetron si trova a massa ed è interposto tra il target ed il catodo cavo.

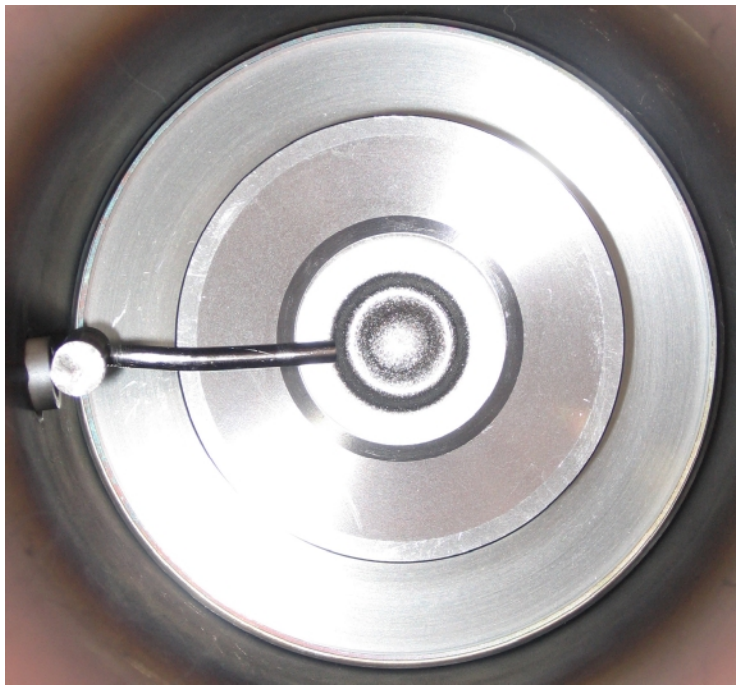


Figura 7.3 Sorgente magnetron planare da 2'' con l'hollow cathode (sulla sinistra) montato paralelamente al target.

7.2.3 Costruzione sorgente Hollow Cathode Magnetron

La sequenza di accensione messa a punto per le deposizioni e per la caratterizzazione della sorgente HCM prevede che per prima venga innescata la scarica dell'hollow cathode, poi, dopo aver abbassato la pressione al valore desiderato, venga acceso il magnetron. In Figura 7.4 è riportata un'immagine della

sorgente HCM accesa, sulla sinistra è visibile il catodo cavo incandescente la cui estremità immette direttamente la scarica sul tracciato di confinamento magnetico del magnetron. Il target è in niobio ed il colore azzurro del plasma è quello tipico di questo metallo.

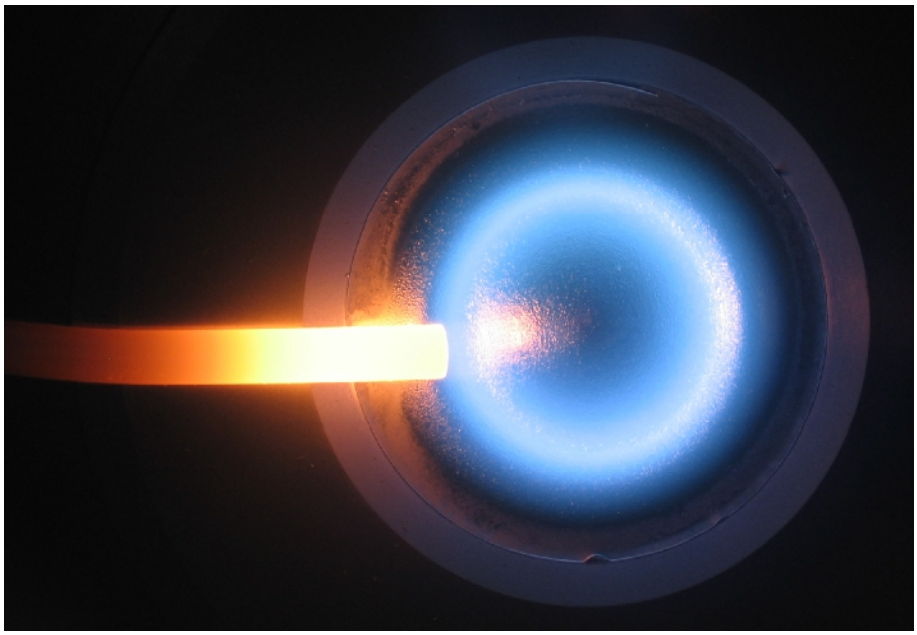


Figura 7.4 Sorgente HCM con target in niobio.

7.2.3.1 Accoppiamento tra le scariche Magnetron e Hollow Cathode

L'accoppiamento tra la scarica dell'hollow cathode ed il plasma del magnetron è stato studiato alla pressione di 6×10^{-3} mbar attorno alla quale normalmente si eseguono le deposizioni per magnetron sputtering. In Figura 7.5 è riportato il grafico da cui è stato ricavato l'accoppiamento, il coefficiente angolare della retta che interpola i punti sperimentali indica un valore appena inferiore al 70%. Il grafico è stato ottenuto ponendo la corrente iniziale del magnetron a 2 A e poi incrementando gradatamente la corrente dell'hollow cathode. L'aumento di corrente del magnetron è stato poi tabulato corrisponde alla cattura degli elettroni emessi dall'hollow cathode nella trappola magnetica del magnetron.

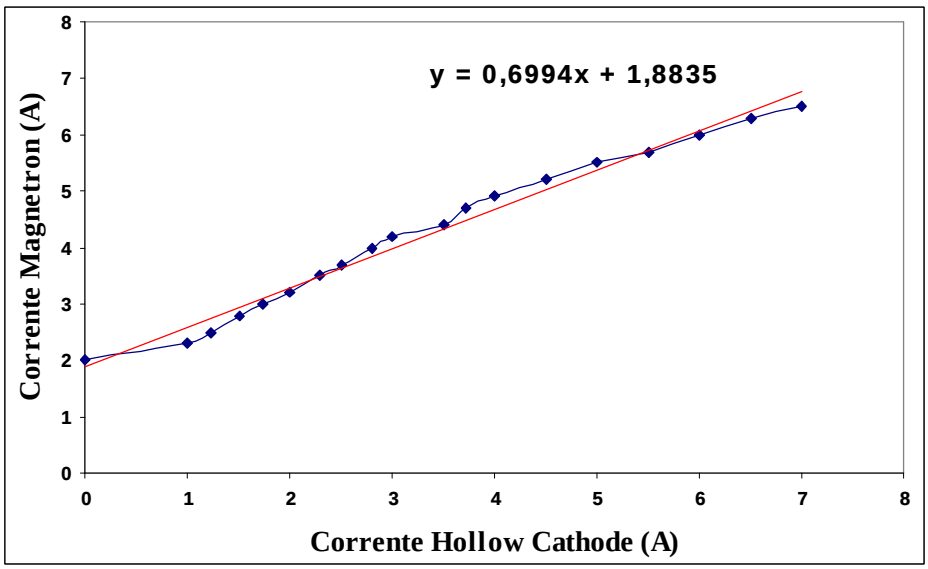


Figura 7.5 Grafico di accoppiamento tra la scarica dell'hollow cathode ed il magnetron planare.

Misure effettuate a pressioni maggiori, mantenendo invariata la posizione del catodo cavo sul magnetron, hanno dimostrato una diminuzione del coefficiente di accoppiamento all'aumentare della pressione. Questo comportamento potrebbe essere collegato al fatto che a pressioni maggiori diminuisce il libero cammino medio degli elettroni, aumentano le collisioni ionizzanti e di conseguenza la zona di confinamento si avvicina alla superficie del target catodico. Per mantenere lo stesso valore di accoppiamento sarebbe probabilmente necessario avvicinare il catodo cavo alla superficie magnetron.

7.2.3.2 Caratteristica corrente-tensione

L'effetto che la corrente elettronica emessa dall'hollow cathode ha sulle caratteristiche del plasma del magnetron, a causa dell'accoppiamento delle due scariche, può essere spiegato osservando il grafico delle curve corrente-tensione della sorgente Hollow Cathode Magnetron in Figura 7.6. I valori di corrente del magnetron sono stati acquisiti fissando la corrente del'hollow cathode e variando la tensione. La curva più a destra è relativa alla sorgente utilizzata come semplice magnetron planare, con l'hollow cathode spento, alla pressione di 6×10^{-3} mbar. Le curve sulla sinistra sono invece state ottenute per corrente dell'hollow cathode crescenti, alla pressione di 5.5×10^{-3} mbar.

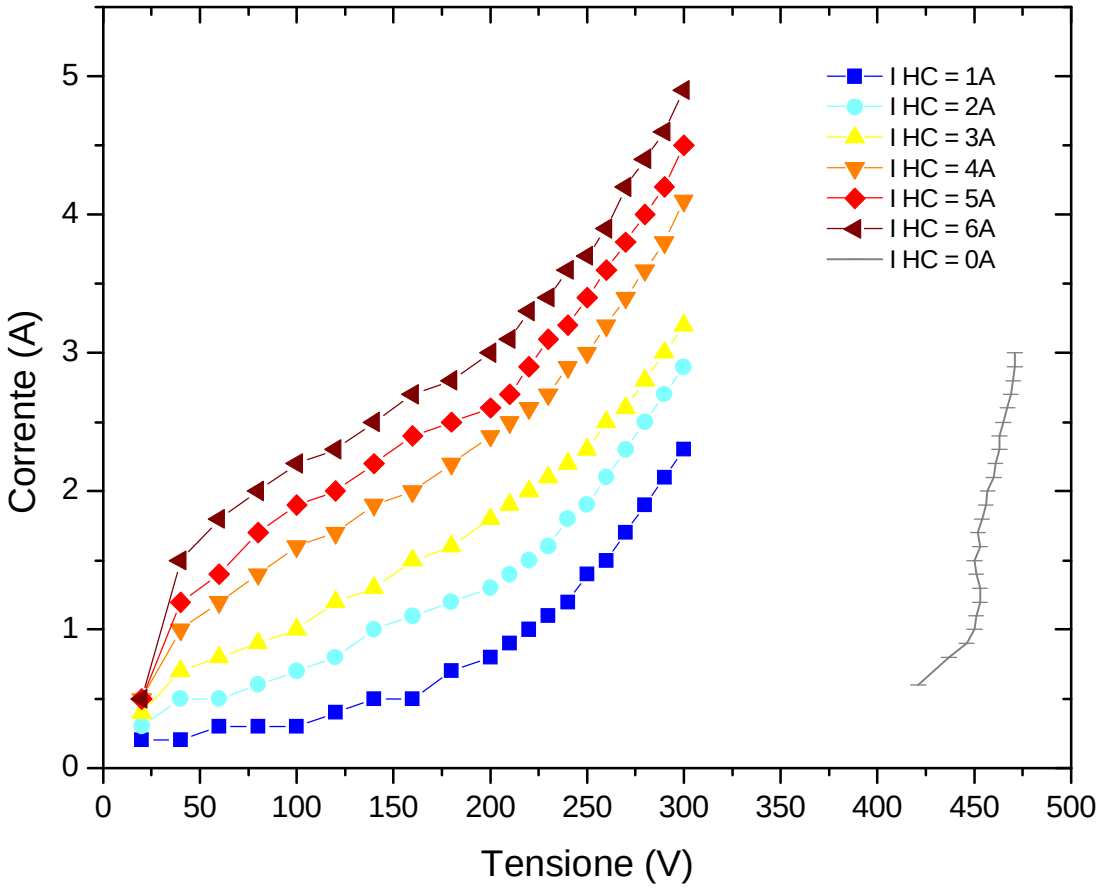


Figura 7.6 Confronto tra le caratteristiche I-V del HCM a differenti valori di corrente dell'hollow cathode e l'HCM utilizzato a corrente hollow cathode nulla.

Elevate correnti possono essere estratte dal magnetron a bassi potenziali se si utilizza la scarica dell'hollow cathode. Per esempio per raggiungere una corrente di 2 A il magnetron planare dovrebbe operare ad una tensione di circa 450 V, con l'aggiunta del catodo cavo la tensione può essere abbassata fino a raggiungere 80 V per 6 A di corrente del catodo cavo.

7.2.4 Deposizione di film sottili di niobio

Le deposizioni di niobio sono state effettuate a tensione magnetron di 300 V e corrente fissata a 2 A e portata a 5A utilizzando la scarica dell'hollow cathode. Il portacampioni utilizzato è riportato in Figura 7.7, si tratta di una barra di acciaio posta ad una distanza di 70 mm dal target in corrispondenza del suo diametro che funge da supporto al quale possono venire fissati 4 substrati di quarzo 9×9 mm in altrettante posizioni diverse. Sono state raggiunte velocità di deposizione di 180 nm/min alla pressione di 4×10^{-3} mbar.

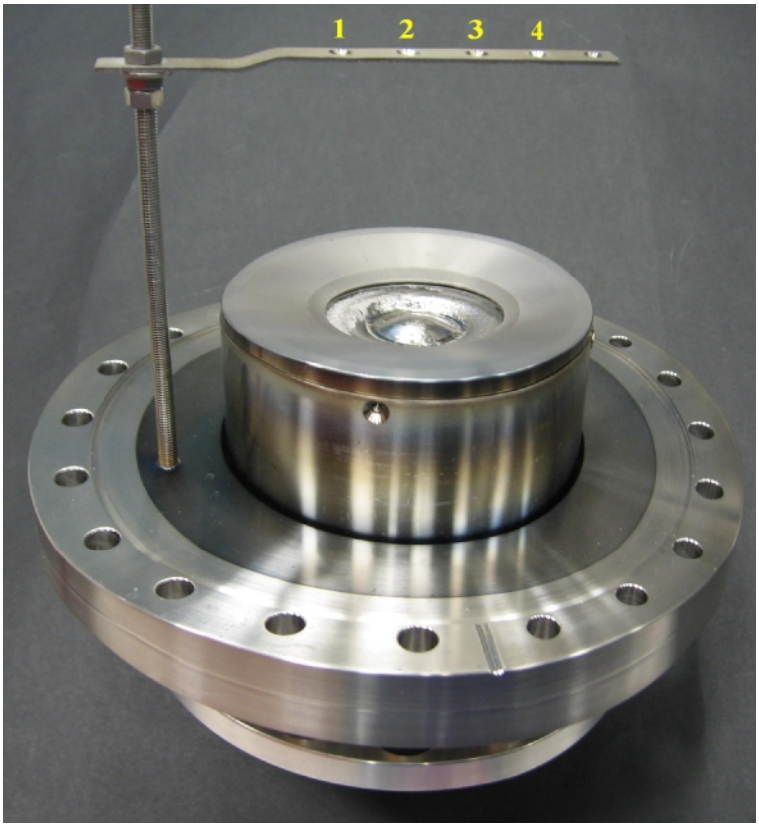


Figura 7.7 Portacampioni utilizzato per le deposizioni di Nb con sorgente HCM. Sono indicate le posizioni dei substrati e dall'hollow cathode.

Due guasti ai generatori elettrici che alimentano l'hollow cathode hanno drasticamente limitato il numero di campioni prodotti ed i risultati finora ottenuti, pur essendo incoraggianti, non possono essere considerati completi.

Si è potuto notare una particolare disuniformità nello spessore dei campioni i quali risultavano leggermente più spessi in corrispondenza della posizione 3 e 4, cioè nelle posizioni direttamente sopra l'hollow cathode.

L' erosione del target non avviene uniformemente, infatti sulla sinistra, dove si trovava l'hollow cathode, è visibile una zona della superficie particolarmente sconnessa e più erosa rispetto alla zona di destra del target.

Questo potrebbe essere dovuto:

a) ad un'asimmetria del plasma confinato dal magnetron determinata dalla presenza della sorgente elettronica lineare;
b) al calore dell'hollow cathode che ha localmente fuso e fatto evaporare la superficie del target determinando un aumento del deposition rate a causa dell'evaporazione del Nb.

7.3 Risultati Hollow Cathode Magnetron

7.3.1 Caratteristiche delle deposizioni

Si sono eseguite solo due deposizioni con la sorgente Hollow Cathode, a causa della rottura dell'alimentatore. La prima deposizione (*HC off*) si riferisce al solo Magnetron planare con Hollow Cathode spento. Nella seconda (*HC on*) la sorgente Hollow Cathode aumenta la densità del plasma del Magnetron planare.

Run	HC off	HC on
Tempo tot di deposizione (min:sec)	20:00	20:00
Pressione di base (mbar)	$2,2*10^{-5}$	$6,5*10^{-5}$
Pressione di sputtering (mbar)	$4*10^{-3}$	$4*10^{-3}$
Corrente Magnetron (A)	5	5
Tensione Magnetron (V)	481	300
Potenza Magnetron (W/cm^2)	151	94
Corrente HC (A)	0	7
Tensione HC (V)	0	90
Potenza Hollow Cathode (W/cm^2)	0	16
Sputtering Rate Medio (nm/s)	2,44	3,02

Tabella 7.1 Caratteristiche delle deposizioni effettuate con la sorgente Hollow Cathode Magnetron.

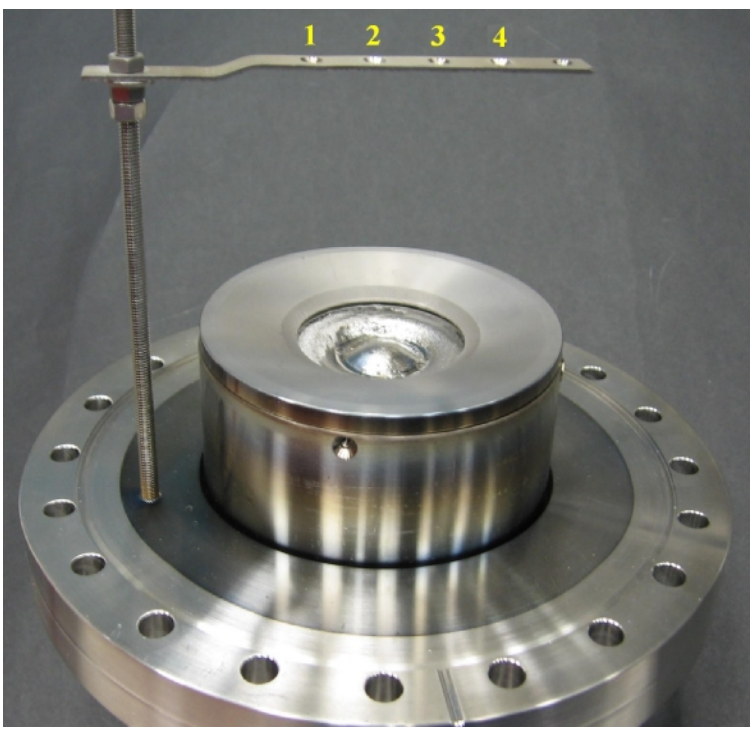


Figura 7.8 Posizione dei campioni sopra il Magnetron planare.

7.3.2 Spessori

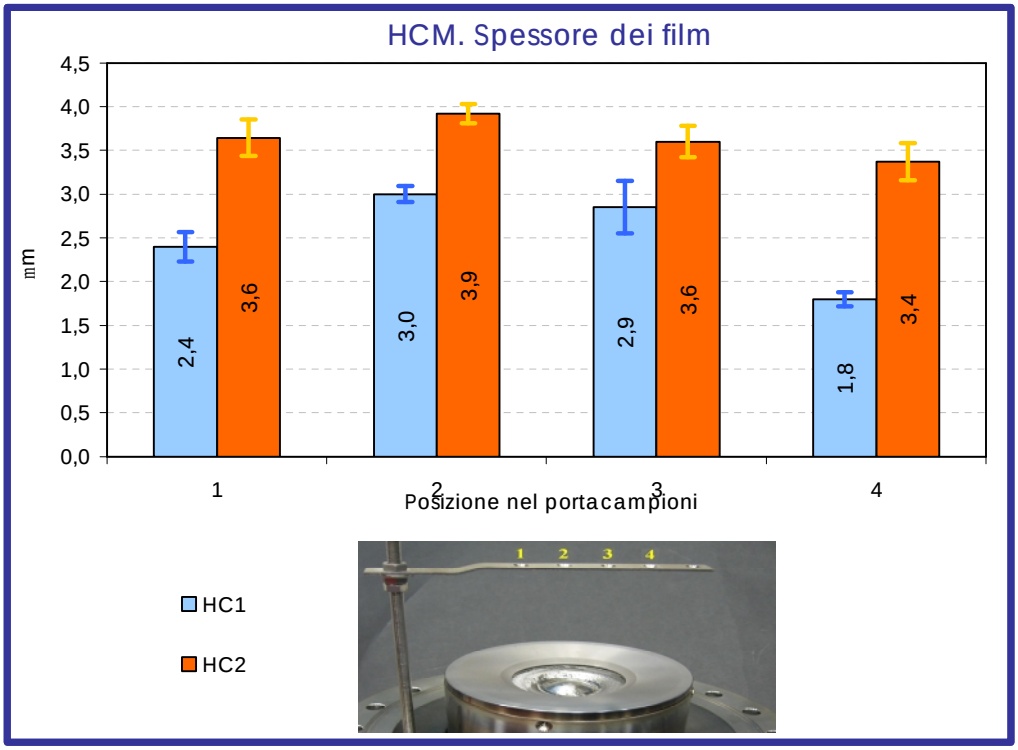


Figura 7.9 Spessore medio con relativa deviazione standard dei film di niobio depositati con la configurazione HCM rispetto alla posizione nel portacampioni.

Le deposizioni effettuate sono troppo poche per poter indicare una tendenza della crescita del film rispetto alla posizione. Quello che possiamo osservare è un buon incremento dello sputtering rate quando il Magnetron planare è accoppiato alla sorgente Hollow Cathode. Si vede inoltre come i campioni posizionati nel punto 4 presentino uno spessore più basso degli altri. Questo è con buona probabilità dovuto alla posizione leggermente decentrata rispetto al target di niobio.

Si suppone che utilizzando un Hollow Cathode anulare che diriga il fascio elettronico più uniformemente su tutta la superficie del target, e possibilmente più vicino, l'aumento della velocità di deposizione sarebbe notevolmente aumentata. Questo è uno degli studi che sarà portato avanti al termine di questo lavoro.

7.3.3 Proprietà superconduttive

L'impossibilità di eseguire ulteriori deposizioni, non ci ha permesso di verificare se i risultati ottenuti sono più o meno riproducibili. I valori di RRR (calcolati a partire dalla resistenza a 77K) sono piuttosto bassi, causa soprattutto del vuoto di

base del sistema (10^{-5} mbar). Si vede però, come i film ottenuti con l'HCM presentino valori di RRR più elevati di quelli ottenuti dal solo Magnetron planare.

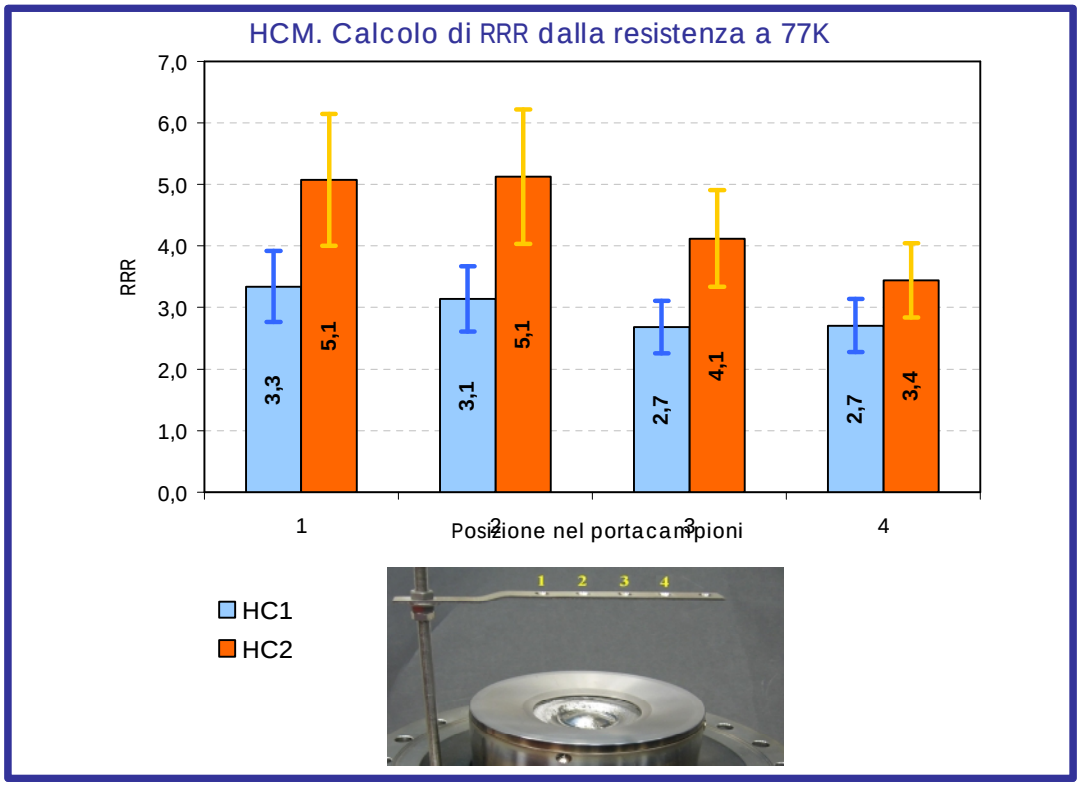


Figura 7.10 RRR medio, con relativo errore, dei film di niobio depositati con la configurazione HCM rispetto alla posizione nel portacampioni.

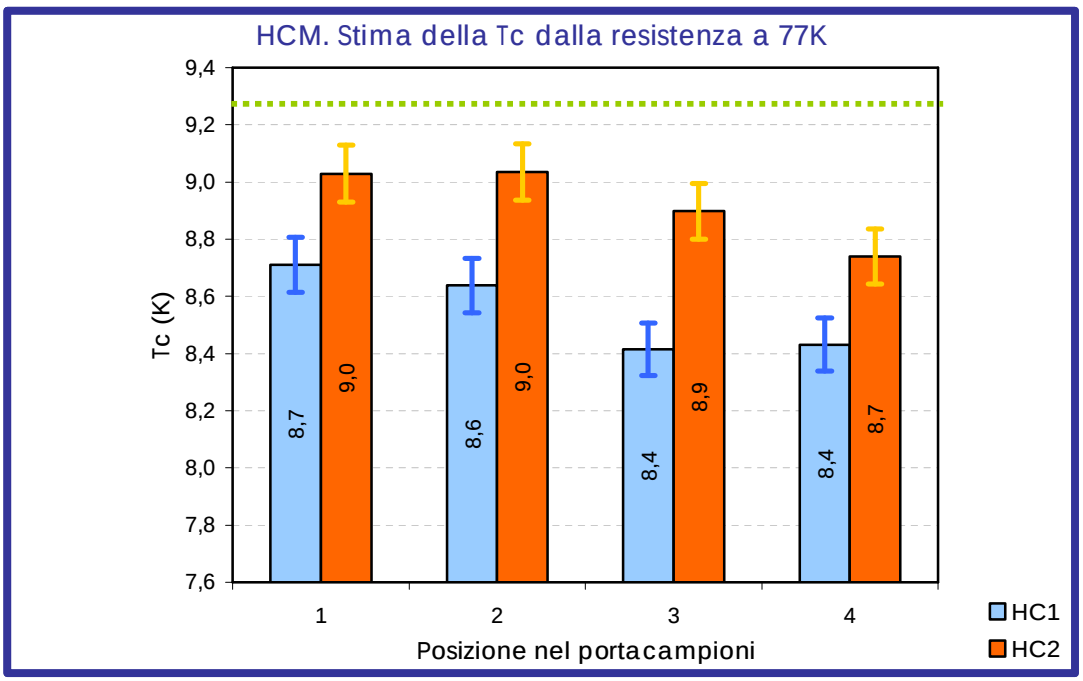


Figura 7.11 Stima della Tc (a partire dal valore di RRR) dei film di niobio depositati con la configurazione HCM rispetto alla posizione nel portacampioni. La linea verde indica la Tc del niobio bulk.

7.4 Post Magnetron in regime di emissione termoelettronica

L'accoppiamento di un hollow cathode ad un magnetron planare, ha dato dei risultati incoraggianti nell'incremento di RRR e si è pertanto cercato un modo per trasferire la configurazione HCM alla deposizione di niobio all'interno delle cavità risonanti di rame. Accoppiare un Hollow Cathode al Magnetron cilindrico utilizzato per lo sputtering delle cavità è però estremamente complicato. Si dovrebbe costruire un Hollow Cathode anulare capace di densificare il plasma omogeneamente su tutta la superficie catodica. L'HC dovrebbe poi essere mobile e seguire il movimento del magnete. Inoltre l'HC non dovrebbe schermare il flusso di atomi che dal target si dirigono verso il substrato.

Si è pertanto seguito un approccio diverso. Si è cercato di densificare il plasma portando il catodo stesso in regime di emissione termoelettronica, senza l'ausilio di una sorgente esterna di elettroni. Nella curva della glow discharge, discussa al paragrafo 2.3.2, si vede come aumentando la corrente si arrivi ad un punto in cui la tensione crolla bruscamente e si passa dal regime di Abnormal Glow Discharge (quello normalmente utilizzato nei processi di sputtering) a quello di Arco o Hollow Cathode. Questa avviene perché a quelle potenze il bombardamento ionico sul target riscalda quest'ultimo a tal punto da innescare l'emissione di elettroni per effetto termico.

Si è ritenuto che la configurazione più adatta per questo processo fosse quella a post magnetron, per:

a) L'elevata capacità di confinamento
b) la possibilità di utilizzare delle bobine esterne per la produzione del campo magnetico (che non risentono della Temperatura di Curie);
c) la possibilità di realizzare una sorgente quasi puntiforme (quindi con un angolo di deposizione all'interno della cella sempre vicino alla normale).

Prima di costruire un Post Magnetron adatto a lavorare ad elevate temperature, e con una configurazione tale da mimare il catodo che verrà poi utilizzato come target per la deposizione delle cavità risonanti tipo TESLA, si sono eseguite delle prove preliminari per comprendere le reali potenzialità di questa nuova configurazione di sputtering, mai testata prima d'ora ai LNL. Le prime prove effettuate sono servite per testare:

1. se l'attrezzatura del laboratorio (gli alimentatori essenzialmente) potevano essere sufficiente potenti per portare il catodo in regime di emissione termoelettronica;
2. l'effettivo aumento dello sputtering rate;
3. le temperature in gioco per poter utilizzare i materiali più adatti nella costruzione del post magnetron.

Solo con il Post Magnetron 24 si è cercato di capire se nella configurazione ad emissione termoelettronica vi fosse veramente un guadagno in termini di RRR.

7.4.1 Post Magnetron con target a forma di parallelepipedo

Si è pertanto proceduto utilizzando un vecchio post-magnetron dei laboratori, in cui il campo magnetico è generato da due magneti permanenti non raffreddati, posizionati rispettivamente sopra e sotto le due wing.

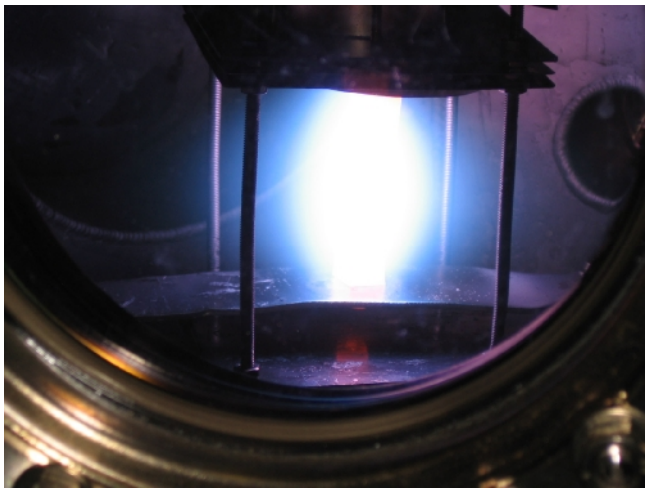


Figura 7.12 Post Magnetron rettangolare in regime di emissione termoelettronica

Con questo post magnetron è stato possibile realizzare solo una caratterizzazione V-I, perché le elevate temperature hanno portato al collasso della struttura in acciaio con conseguente cortocircuito tra catodo in niobio (a potenziale negativo) e struttura (a massa).

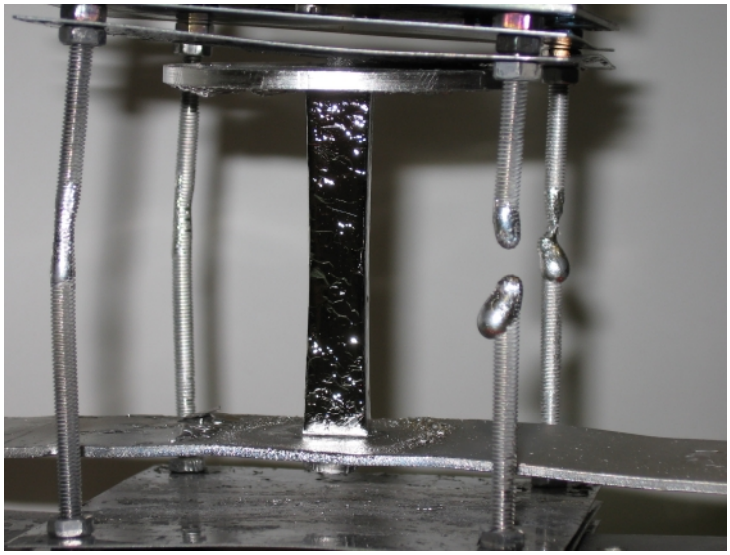


Figura 7.13 Post Magnetron in seguito alla fusione delle viti di sostegno

Nella pagina successiva è riportata la caratterizzazione di questa sorgente in regime di emissione termoelettronica. Non è possibile aumentare ulteriormente la corrente perché l'alimentatore non riesce ad erogarla.

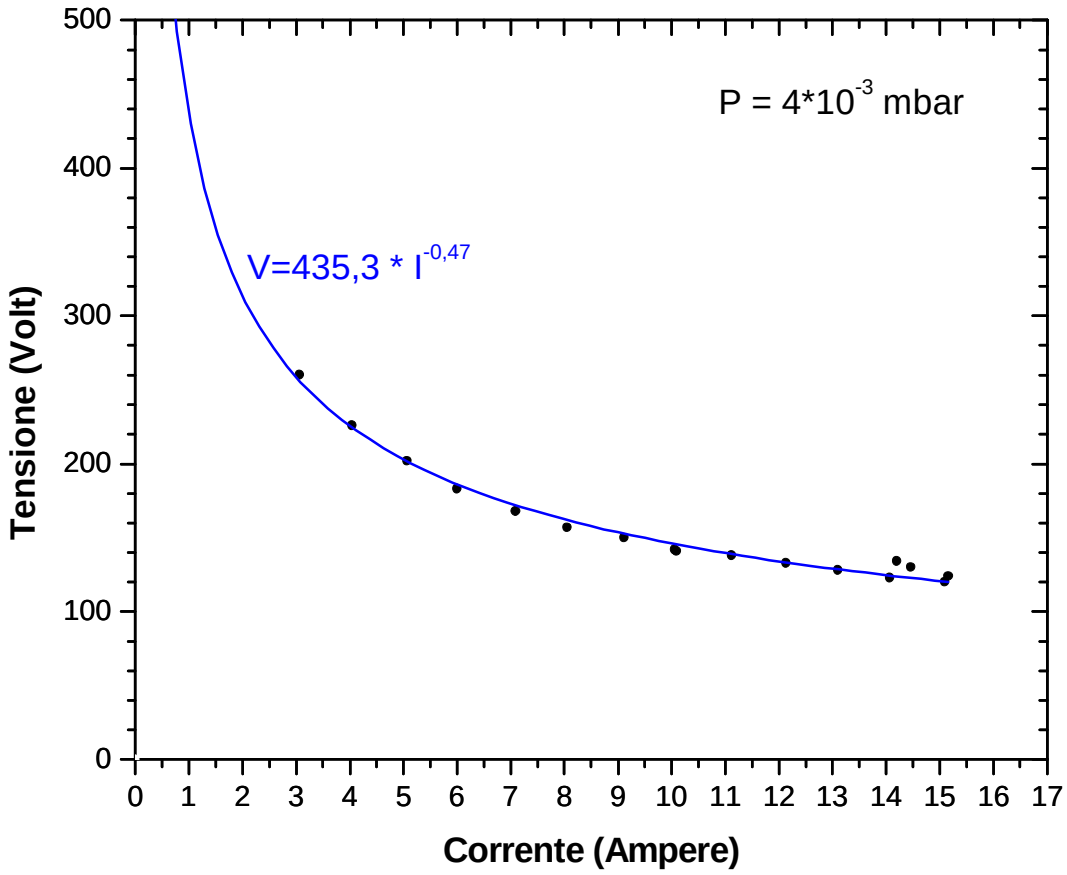


Figura 7.14 Caratterizzazione I-V del Post Magnetron Rettangolare

7.4.2 Post Magnetron cilindrico Ø 12 mm

Si è deciso pertanto di costruire un nuovo post magnetron privo di una struttura di acciaio, per evitare i problemi riscontrati con il primo post magnetron. Si sono utilizzati dei magneti permanenti di NdFeB racchiusi all'interno di due flangie CF 35 e raffreddati ad acqua mediante dei Tombak. Il campo magnetico attorno al catodo è compreso tra 500 e 600 Gauss. Il catodo, interamente di niobio RRR 300, è un pezzo unico ricavato tornendo un piatto, scarto della produzione di cavità in niobio bulk via spinning[45]. Le dimensioni del catodo sono riportate in Figura 7.16 La bassa altezza è determinata dal fatto che si vuole, nello sputtering del centro della cavità, una sorgente pressoché puntiforme, di modo che i film crescano con orientazione perpendicolare al substrato (cfr. 6.2). I magneti (a massa) sono separati dal catodo, mediante due dischi di allumina forati. Il potenziale al catodo viene fornito da un cavo di rame schermato con piccoli anelli di allumina per prevenire lo sputtering del cavo stesso.

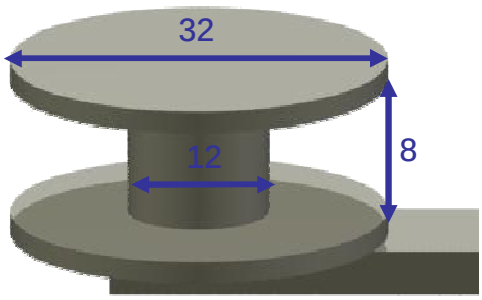


Figura 7.16 Dimensioni (in mm) del post magnetron

Figura 7.15 Catodo di niobio. Cilindro centrale e wing sono realizzate da un pezzo unico, la barra è invece saldata.

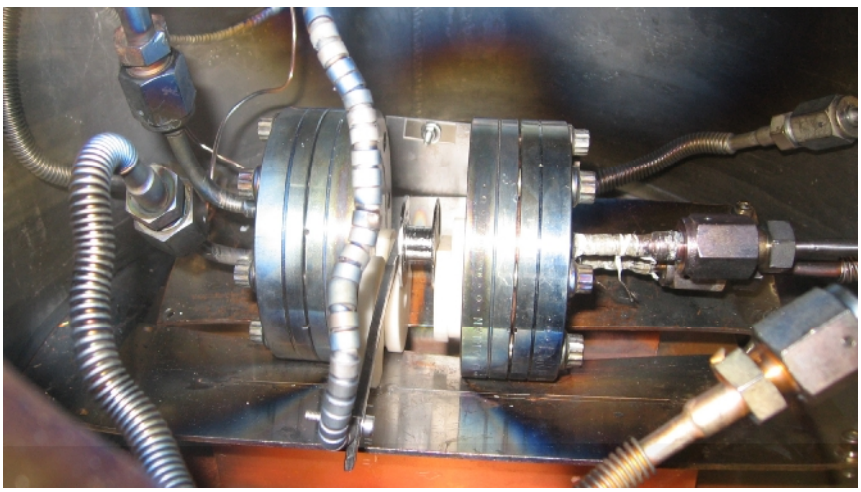


Figura 7.17 Post Magnetron completo

Questo Post magnetron però, presenta l'inconveniente di operare solo a pressioni superiori a 10^{-2} mbar e di formare plasma anche nello spazio compreso tra le wing ed i magneti (vedi figura). La causa di questo funzionamento anomalo è probabilmente imputabile a due fattori:

a) una dimensioni longitudinale inferiore al cammino libero medio degli elettroni a pressioni dell'ordine, o inferiori, di 10^{-3} mbar (compreso tra 1 e 10 mm);

b) un non perfetto allineamento dei magneti e catodo.

Sono state comunque effettuate caratterizzazione V-I del sistema ed una serie di deposizioni.

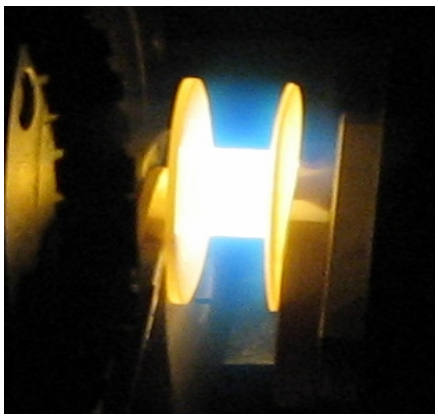


Figura 7.19 Post Magnetron in regime di abnormal glow discharge (I = 1 A)

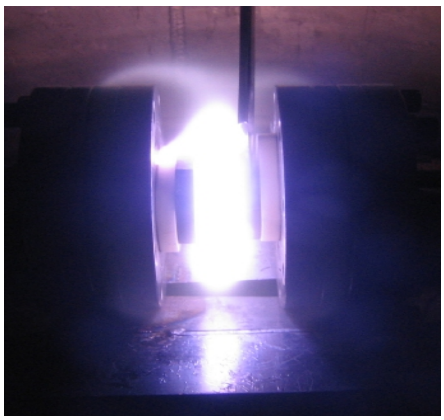


Figura 7.18 Post Magnetron in regime di emissione termo-elettronica (I = 13 A)

La temperatura raggiunta dal catodo durante gli esperimenti è stimabile essere vicine ai 2000 °C, dal fatto che i dischi di allumina (T_f = 2054 °C) sono colati in parte sul catodo. Durante lo sputtering, altresì, era ben visibile una colorazione rosso intenso di alcune parti dei dischi di allumina.

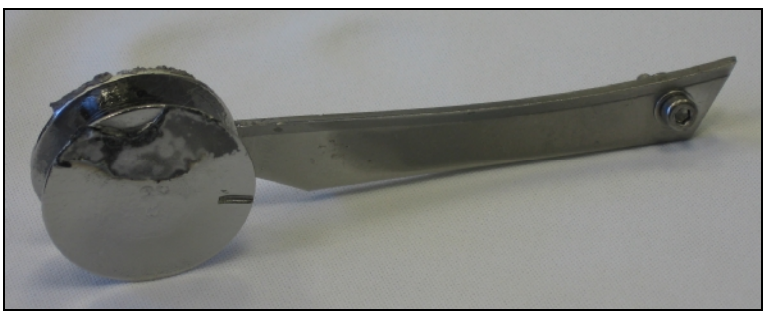


Figura 7.20 In seguito alle alte temperature raggiunte, parte dell'allumina è colata sul catodo. Il niobio inoltre è ricristallizzato formando grani molto grossi, con diametri dell'ordine dei cm.

Di seguito è riportata la caratterizzazione I-V effettuata per questo Magnetron. È Ben visibile il passaggio dal regime di Abnormal Glow Discharge a quello di emissione termoelettronica.

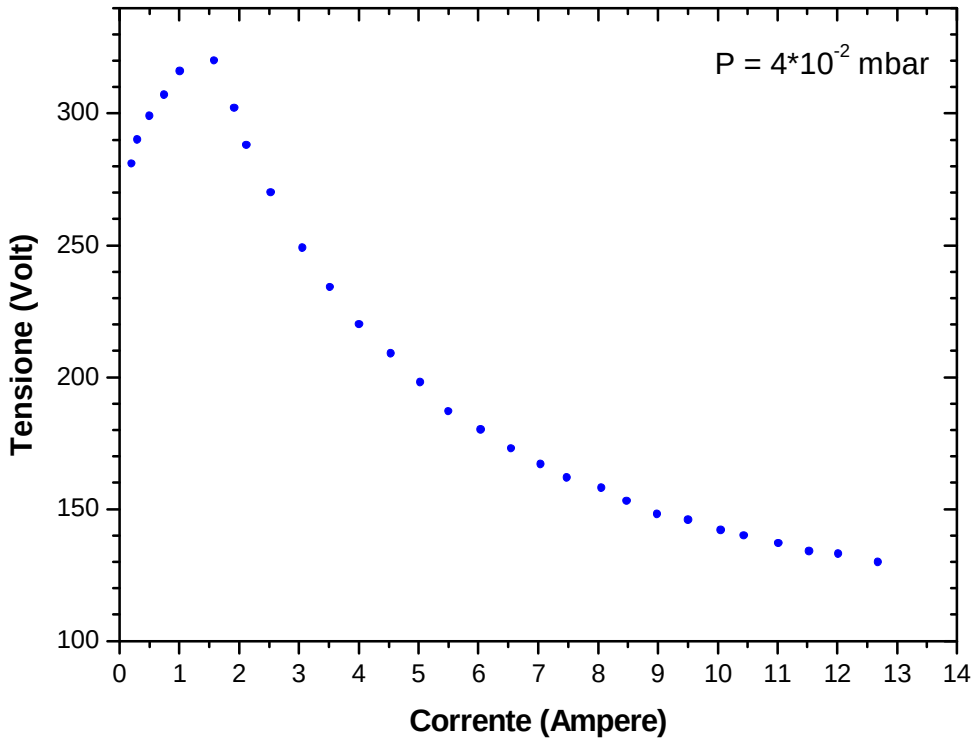


Figura 7.21 Caratterizzazione I-V del Post Magnetron cilinfrico Ø 12mm

7.4.3 Risultati Post Magnetron cilindrico Ø 12

I campioni sono 2 per ogni Run e posizionati a 70 mm dal post Magnetron.

Il protocollo di lavoro seguito è al paragrafo 3.3.

Queste deposizioni sono servite ad avere una stima dell'aumento dello sputtering rate di un Post Magnetron cilindrico operante in regime di emissione termoelettronica.

Run	Ø12 run1	Ø12 run2	Ø12 run3	Ø12 run4
Tempo tot di deposizione (min:sec)	10:00	10:00	10:00	10:00
Pressione di base (mbar)	$8*10^{-6}$	$9*10^{-6}$	$1*10^{-5}$	$8*10^{-6}$
Pressione di sputtering (mbar)	$5*10^{-2}$	$5*10^{-2}$	$5*10^{-2}$	$5*10^{-2}$
Corrente Post Magnetron (A)	0,5	0,5	11,0	11,0
Tensione Post Magnetron (V)	292	286	130	141
Potenza Post Magnetron (W/cm^2)	14,6	14,3	143	155
Sputtering Rate (nm/s)	0,12	0,16	1,08	0,67

Tabella 7.2 Caratteristiche delle deposizioni effettuate con il post-magnetron cilindrico Ø 12 mm

7.4.3.1 Spessori

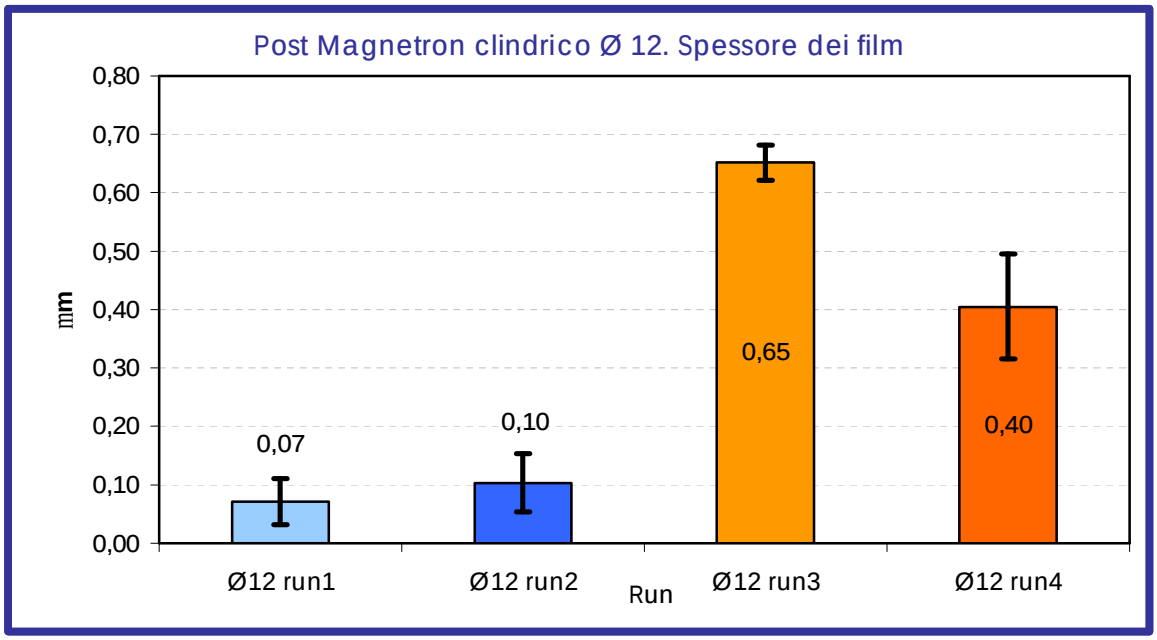


Figura 7.22 Spessore medio con relativa deviazione standard dei film di niobio depositati con post magnetron cilindrico Ø 12.

Dal grafici è chiaro il vantaggio in termini di sputtering rate della deposizione in regime di emissione termoelettronica. Si registrano incrementi compresi tra il 400% e il 700% rispetto al normale regime di sputtering (abnormal glow discharge). Le varie deposizioni presentano sputtering-rate non riproducibili, perché la distanza target-substrato non è mai esattamente la stessa. Questo è uno dei motivi, assieme alla difficoltà di allineamento di magneti e catodo e alle dimensioni troppo ridotte del target, per cui si è passati alla costruzione di un nuovo post-magnetron per eseguire le prove preliminari.

7.4.4 Post Magnetron cilindrico Ø 24 mm

Per poter effettuare delle prove più significative si è reso necessario progettare e costruire un nuovo post-magnetron. Si è partiti dal presupposto che il perfetto allineamento tra i due magneti sia fondamentale così come la necessità di un campo elettrico uniforme su tutta la superficie catodica. Inoltre si è deciso di eliminare i dischi di allumina che separavano il catodo dai magneti, perché fonti di archi quando sono ricoperti di niobio (anche solo parzialmente).

Tutte queste considerazioni ci hanno di fatto portato alla progettazione di una nuova struttura per sorreggere catodo e magneti. Inizialmente si è pensato a una struttura interamente di titanio, ma poi, considerati gli alti costi del materiale e

lo scopo di questi esperimenti, si è optato per una struttura in acciaio in cui le viti fossero più grosse (M5) e più distanti dal catodo rispetto alla struttura del magnetron rettangolare. Si è anche riprogettato e ricostruito il catodo in niobio. Si è optato per un catodo di diametro maggiore per aumentare la superficie sputterabile e quindi lo sputering-rate.

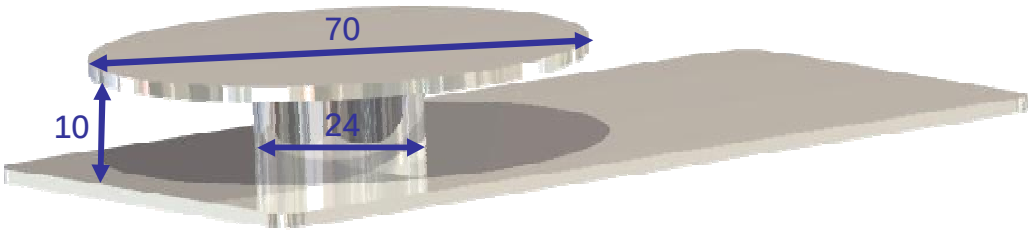


Figura 7.23 Dimensioni del post magnetron cilindrico Ø 24

Questo catodo è stato realizzato in tre pezzi: un cilindro interno e due wing, una circolare e una rettangolare che funge anche da sostegno. La barra infatti è fissata alla struttura di acciaio, da cui è isolata elettricamente da due cilindri ceramici di allumina, il cui ricoprimento è schermato da due cilindretti di acciaio. Dei fori asolati permettono il perfetto centraggio del catodo rispetto al campo magnetico. Due schermi termici di acciaio prevengono l'eccessivo riscaldamento dei magneti, per impedire che vadano a temperature superiori la T_c (temperatura di Curie). Le wing del catodo sono distanti solo pochi mm dagli schermi termici, per impedire la formazione di plasma in questo spazio.

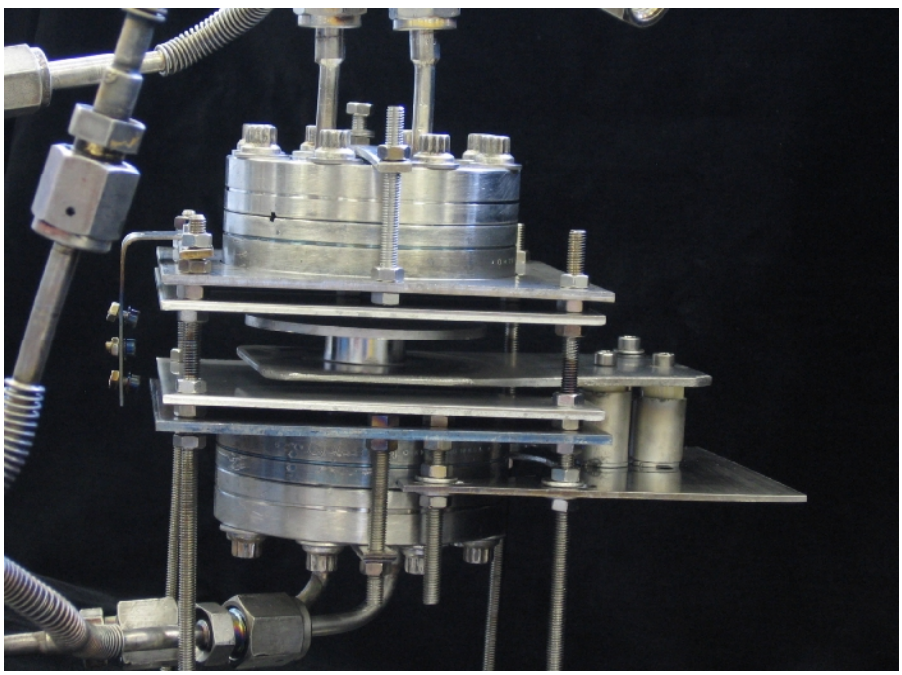


Figura 7.24 Post Magnetron Ø 24 mm con struttura in acciaio e magneti raffreddati.

Il plasma con questo sistema risulta ben confinato, anche ad alte correnti.

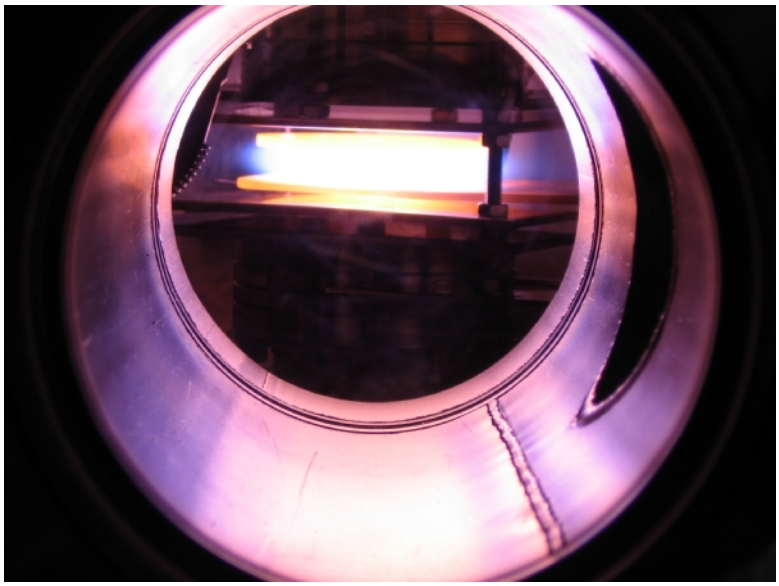


Figura 7.25 Post Magnetron in regime di emissione termoelettronica (I=15 A)

Purtroppo la messa a punto ha richiesto numerose giornate di lavoro per la presenza, in uno dei due magneti, di una leak molto difficile da rilevare, che non permetteva il raggiungimento di pressioni inferiori a 10^{-6} mbar.

Un problema di questo catodo è che in regime di emissione termoelettronica le alte temperature piegano gli schermi termici fino a creare un cortocircuito tra catodo e schermi termici con conseguente interruzione del processo di deposizione.

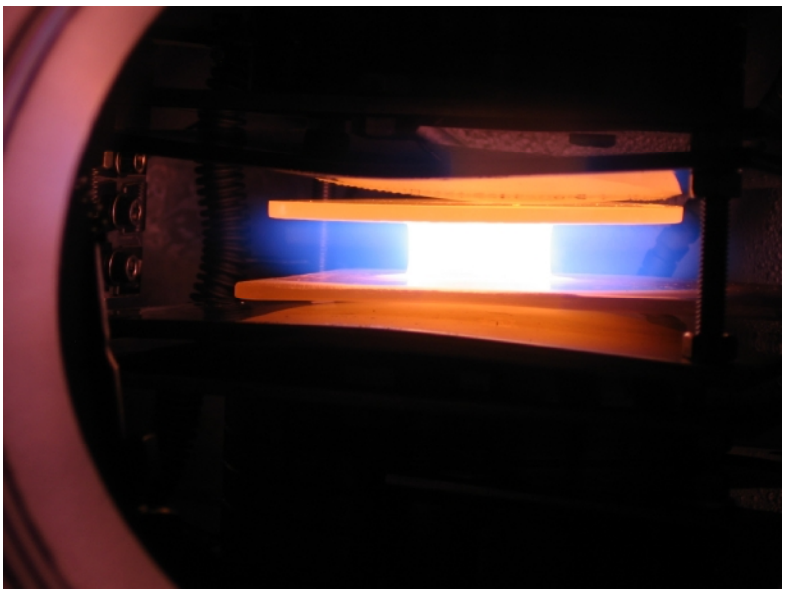


Figura 7.26 E' ben visibile da questa foto come la progressiva deformazione degli schermi termici porti dopo qualche minuto di processo al cortocircuito tra schermi termici e catodo.

Si è cercato di ridurre questo problema interrompendo lo sputtering quando la deformazione degli schermi termici diventava evidente e riprendendolo dopo qualche minuto, per concedere il tempo agli schermi termici di rilassare e tornare nella loro posizione originale.

Nonostante questi accorgimenti però, dopo una decina di processi il sistema era talmente deformato da risultare inutilizzabile.

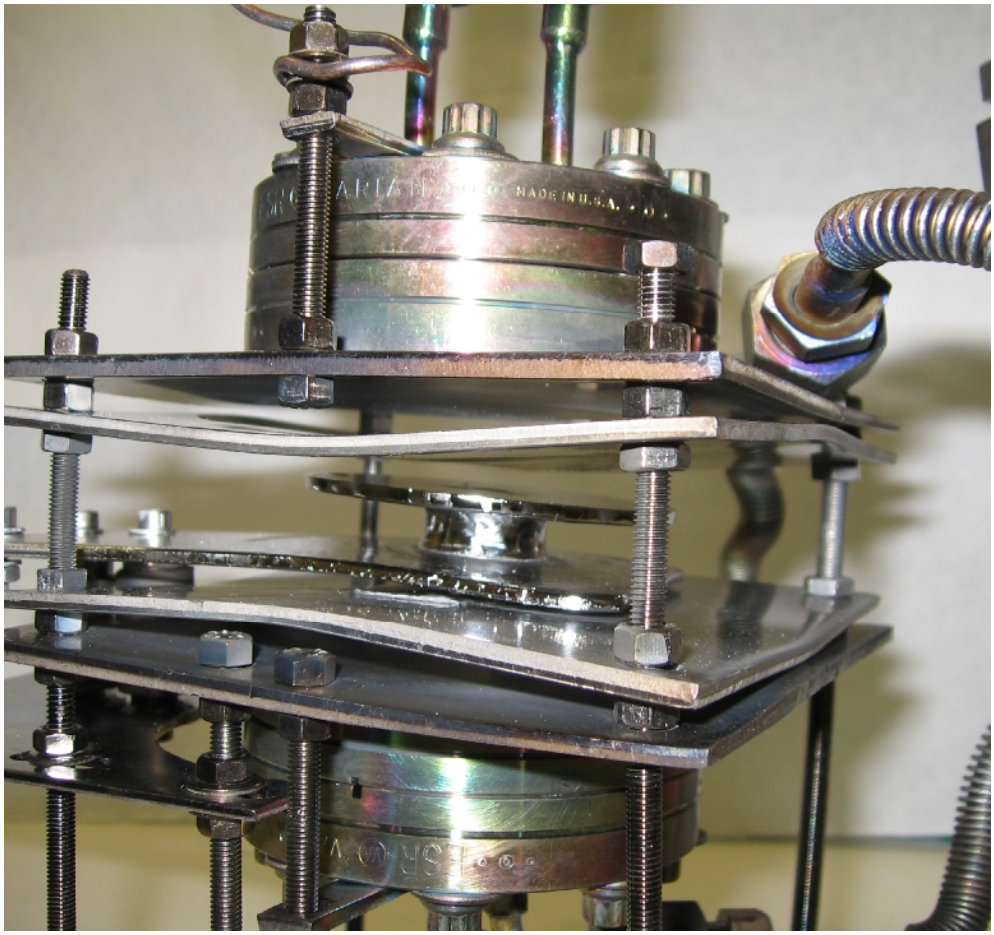


Figura 7.27 Notare come le elevate temperature hanno reso inservibile il post magnetron. Si è avuta la deformazione degli schermi termici e soprattutto del catodo in niobio.

Per questo sistema sono state eseguite più caratterizzazione I-V a pressioni diverse, per capirne il comportamento in funzione della pressione. Si vede come siano necessarie tensioni più basse, a parità di corrente, per tenere accesa la scarica. La pressione di deposizione prescelta è $5*10^{-3}$ mbar, come nel sistema CERN standard.

7.4.5 Risultati Post Magnetron cilindrico Ø 24 mm

I campioni sono 6 per ogni *run* e posizionati a circa 70 mm dal post Magnetron, come indicato nella figura sotto.

Il protocollo di lavoro seguito è al paragrafo 3.3.

Queste deposizioni avevano lo scopo di verificare se l'aumento del *deposition-rate* aumenta la purezza dei film sputterati. Le deposizioni Ø24run1 e Ø24run6 hanno lo scopo di confrontare i film ottenuti in regime di emissione termoelettronica, con quelli cresciuti in regime di Abnormal Glow Discharge a parità degli altri parametri. Le correnti di deposizione nel regime di emissione termoelettronica (Ø24run2- Ø24run5) sono effettuate sempre a correnti differenti. Il motivo è dato dall'impossibilità di aumentare le potenze del catodo a causa della deformazione degli schermi termici. Per continuare la deposizione eravamo obbligati a diminuire la corrente erogata.

Run	Ø24run1	Ø24run2	Ø24run3	Ø24run4	Ø24run5	Ø24run6
Tempo tot di deposizione (min:sec)	10:00	10:00	16:00	15:00	15:00	55:00
Pressione di base (mbar)	$1*10^{-7}$	$1*10^{-7}$	$1*10^{-7}$	$1*10^{-7}$	$1*10^{-7}$	$1*10^{-7}$
Pressione di sputtering (mbar)	$5*10^{-3}$	$5*10^{-3}$	$5*10^{-3}$	$5*10^{-3}$	$5*10^{-3}$	$5*10^{-3}$
Corrente Post Magnetron (A)	2,5	12,0	20,0	15,0	12,0	2,5
Tensione Post Magnetron (V)	261	239	195	207	222	322
Potenza Post Magnetron (W/cm^2)	8,6	38,0	51,7	41,1	35,3	10.7
Sputtering Rate (nm/s)	0,61	1,54	2,24	1,96	1,50	1,00

Tabella 7.3 Caratteristiche delle deposizioni effettuate con il Post-Magnetron Cilindrico ϕ 12 mm

Figura 7.28 Posizione dei campioni nella configurazione Post Magnetron Cilindrico ϕ 12

7.4.5.1 Spessori

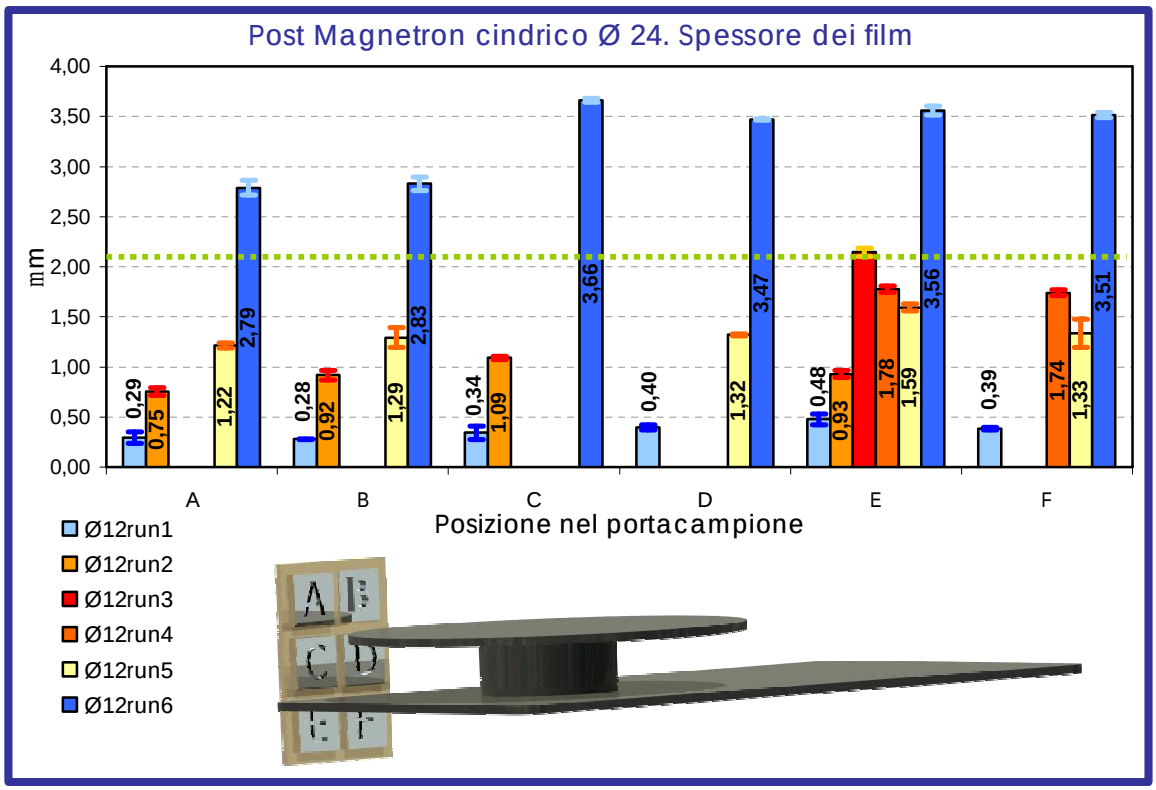


Figura 7.29 Spessore medio con relativa deviazione standard dei film di niobio depositati con la configurazione Post Magnetron cilindrico Ø 24, rispetto alla posizione nel portacampioni. La linea verde indica lo spessore "ideale" di 2 mm.

In alcune serie di dati mancano i valori per alcune posizioni nel portacampioni. I dati mancanti si riferiscono a substrati che sono caduti dal portacampioni o i cui film hanno subito delaminazione a causa di una non perfetta pulizia del substrato.

I run *Ø24run1* e *Ø24run2* hanno il solo scopo di calcolare lo Sputtering Rate di questo Post Magnetron nei due diversi regimi. Nelle successive serie si sono ottimizzati i tempi di deposizione per avere spessori di circa 2 µm. Solo nella serie *Ø24run6* si è eseguita una deposizione troppo lunga che ha cresciuto un film di 3,5 µm.

Tutte le serie di dati presentano i campioni A e B con uno spessore minore dei campioni C-F. Questo dipende dal fatto che già dai primissimi utilizzi la barra di niobio che sostiene il catodo ha subito una flessione, dovuta alle elevate temperature di utilizzo (cfr. Figura 7.30). In fase di progettazione si era previsto un sistema per centrare ed inclinare il catodo, ma, a causa delle temperature raggiunte, i dadi hanno "grippato" sulle viti e non è stato più possibile ricentrare il catodo.

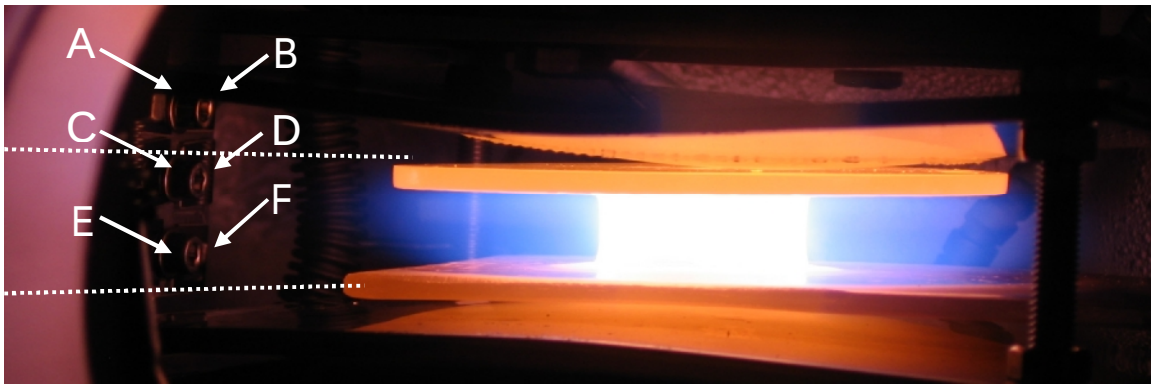


Figura 7.30 Posizione del portacampioni rispetto al Post Magnetron. Notare come i campioni A e B siano schermati dalle wing del catodo.

7.4.5.2 Proprietà superconduttive

Le misure delle proprietà superconduttive sono state eseguite solo sui campioni realizzati con il catodo diametro 24 mm. Per ragioni di tempo anche in questo caso si sono effettuate solo le misure a 77 K.

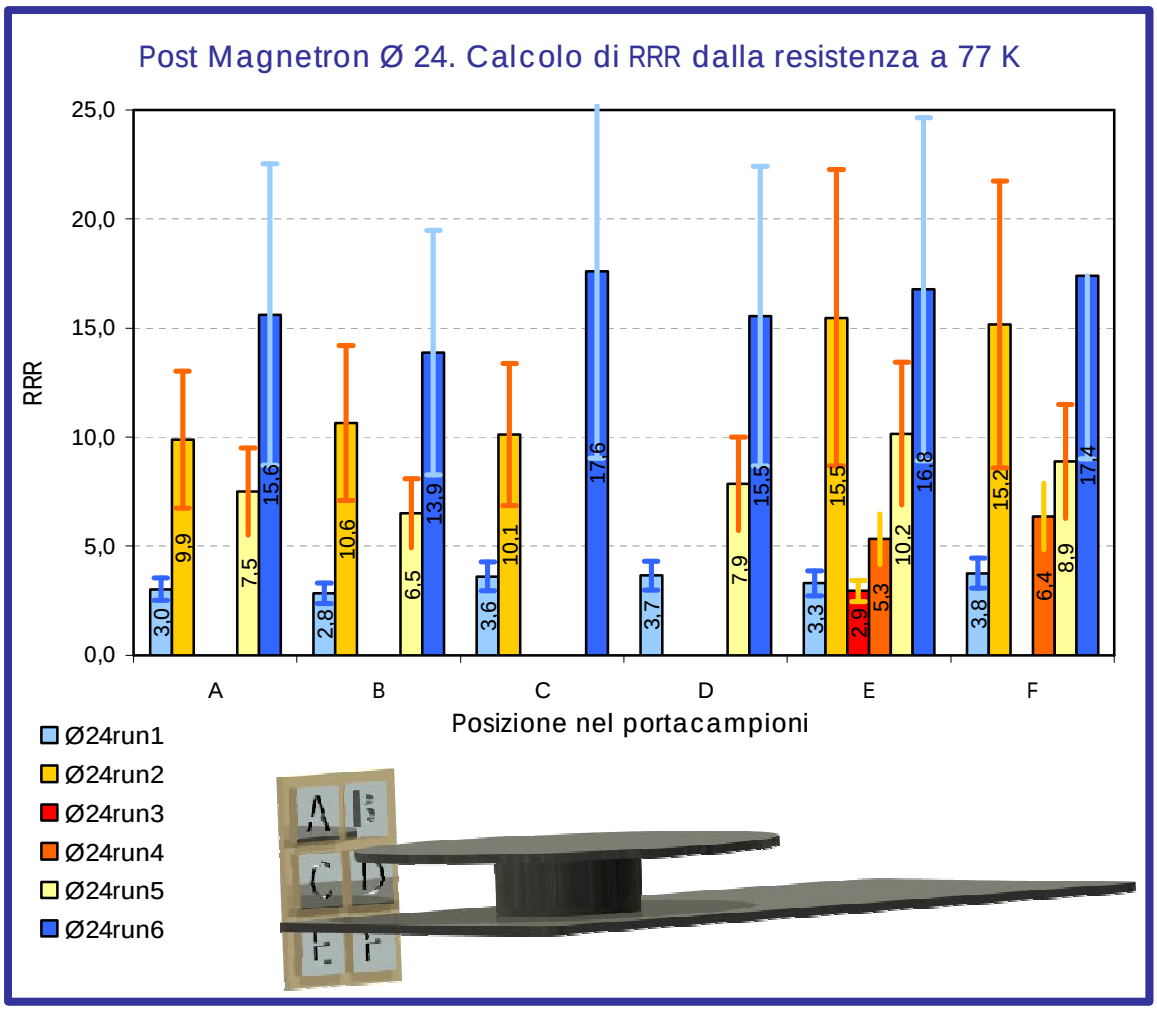


Figura 7.31 RRR medio, con relativo errore, dei film di niobio depositati con il Post Magnetron cilindrico Ø 24 rispetto alla posizione nel portacampioni.

Da questi risultati si evince subito come i valori di RRR aumentino man mano che il catodo viene utilizzato (e quindi pulito dallo strato superficiale di ossido). Dall'esperienza accumulata da questo laboratorio nello sputtering di cavità si è visto come i valori più elevati di RRR si ottengano dopo dieci deposizioni effettuate con lo stesso target. Purtroppo questi risultati sono sfalsati dall'ossidazione del catodo avvenuta tra il *Ø24run2* e *Ø24run3* a causa di un problema occorso durante l'utilizzo della camera adiacente a quella . Gli elevati valori di RRR del Run *Ø24run6* sono da imputarsi in parte al fatto di essere l'ultimo run eseguito cronologicamente e in parte agli elevati spessori di questi film. In generale questa configurazione a Post-Magnetron in regime di emissione termoelettronica sembra promettere la realizzazione di film di niobio ad elevata purezza, soprattutto tenendo conto del fatto che questi campioni sono stati realizzati con vuoti di base piuttosto "sporchi". Sotto riportiamo la stima della T_c di questi campioni.

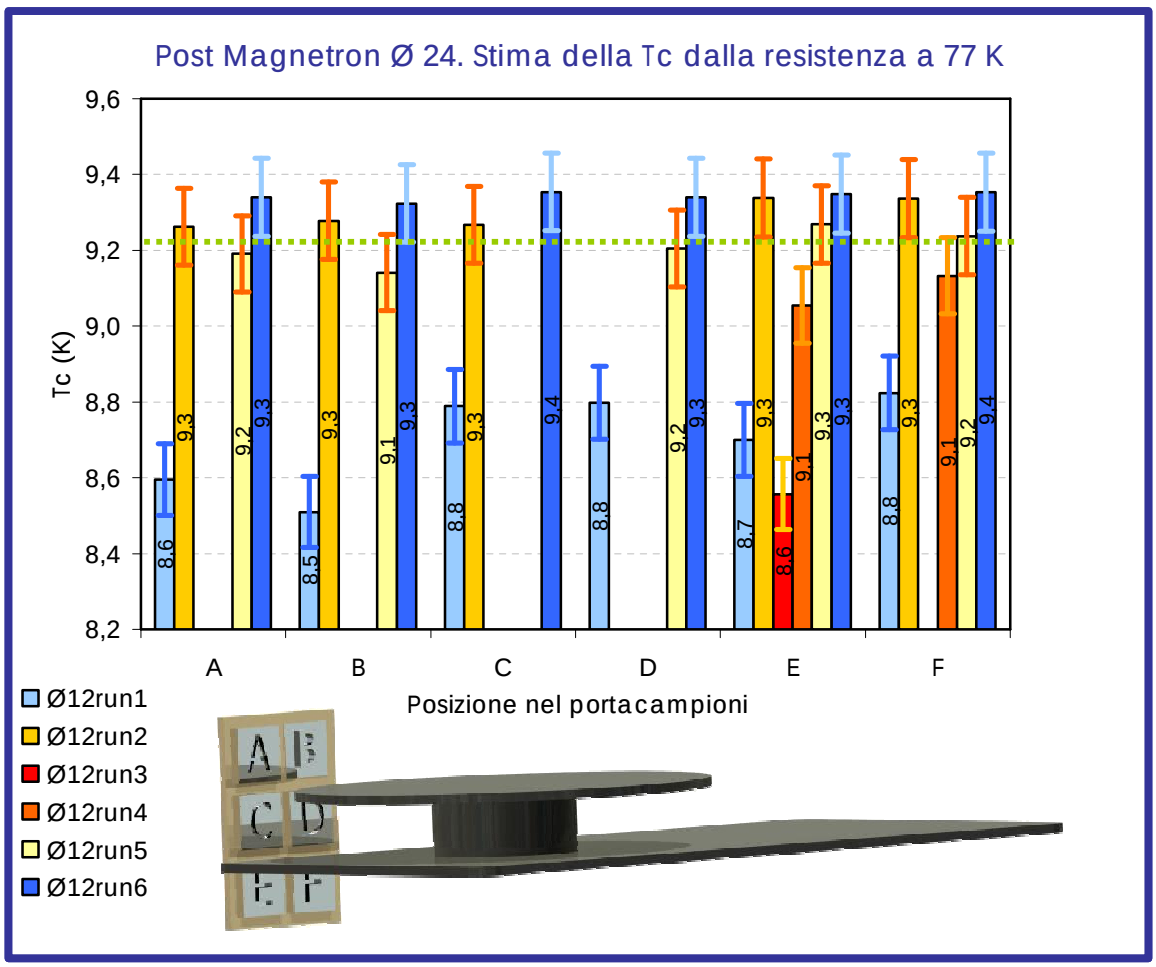


Figura 7.32 Stima della T_c (a partire dal valore di RRR) dei film di niobio depositati con il Post Magnetron cilindrico Ø 24 rispetto alla posizione nel portacampioni. La linea verde indica la T_c del niobio bulk.

Da questo capitolo abbiamo imparato che:

- *La configurazione Hollow Cathode Magnetron presenta un incremento del deposition rate rispetto al semplice Magnetron planare. Si è visto inoltre un leggero incremento del valore di RRR dei film depositati.*
- *La configurazione Post Magnetron in regime di emissione termoelettronica sembra essere più semplice da trasferire alla deposizione delle cavità acceleratici rispetto a quella Hollow Cathode Magnetron.*
- *La configurazione Post Magnetron in regime di emissione termoelettronica ha prodotto un incremento consistente del deposition-rate rispetto al regime di Abnormal Glow Discharge dello sputtering tradizionale, e ha permesso il raggiungimento di elevati valori di RRR tenuto conto del cattivo vuoto di partenza.*
- *La configurazione Post Magnetron in regime di emissione termoelettronica risulta essere pertanto molto promettente per l'ottenimento di film ad elevata purezza.*

Capitolo 8

NUOVO SISTEMA HIGH-RATE SPUTTERING PER CAVITÀ 1,5 GHz

In questo capitolo verrà presentata la parte più importante di questo lavoro di tesi: la progettazione, costruzione, ottimizzazione del nuovo sistema per la deposizione della cavità 1,5 GHz e le caratteristiche dei film depositati. Si effettuerà un confronto tra questi dati e quelli ottenuti con il sistema tipo CERN standard e si illustreranno i possibili sviluppi di questo lavoro sperimentale.

8.1 Introduzione

Data l'impossibilità di eseguire prove più approfondite a causa di vuoti non adeguati alla deposizione di Nb ad elevato RRR e all'impossibilità di utilizzare il post magnetron per un ciclo di processi adeguato, si è provveduto alla progettazione e costruzione di un nuovo sistema da vuoto adatto alla deposizione di cavità tipo TESLA da 1,5 GHz con un magnetron capace di operare in regime di emissione termoelettronica. Il lavoro di progettazione e di messa a punto del sistema ha richiesto buona parte del tempo a disposizione, in quanto in fase di collaudo della sorgente si sono dovuti risolvere molti dei problemi di carattere tecnico esposti nel seguito. Si è deciso di utilizzare una bobina esterna per produrre il campo magnetico, per non avere la limitazione della temperatura di Curie dei magneti permanenti e per poter semplificare al massimo la struttura del post magnetron e ridurre al minimo i problemi legati alle alte temperature che si sono verificati durante le prove preliminari.

Le richieste progettuali di questo sistema sono di seguito riportate:

a. la cavità deve poter essere inserita all'interno di una bobina;
b. il sistema deve essere compatto e spostabile mediante il carroponte dei laboratori per poter montare e smontare agevolmente la cavità;
c. il sistema deve implementare un sistema di baking per raggiungere vuoti di almeno 10^{-9} mbar;
d. il catodo deve poter resistere alle alte temperature e poter implementare un sistema di movimentazione per gli sviluppi futuri del progetto.

Si è optato per un sistema da vuoto sorretto da 3 bracci regolabili in altezza che possano poggiarsi sul bordo della bobina, più un quarto braccio che sorregge le scatole di controllo. La cavità si troverà quindi al di sotto del sistema di pompaggio, a differenza del sistema di deposizione tradizionale utilizzato in precedenti tesi di laurea. Uno dei vantaggi di questa configurazione è che per rimuovere la cavità non è necessario smontare anche il catodo, come invece accade nel sistema tradizionale (cfr. 3.1). Una delle limitazioni di questo nuovo sistema è l'impossibilità di osservare il plasma come è invece possibile fare nel sistema tipo CERN standard. Questa limitazione è intrinseca dell'uso della bobina.

Inizialmente il sistema monterà un catodo fisso, posizionato al centro della cavità e quindi capace di depositare solo la cella della cavità. Quando il sistema

sarà ottimizzato e si otterranno film con risultati migliori di quelli del sistema tipo CERN standard, si passerà alla fase di progettazione e costruzione di un sistema di movimentazione per il catodo, di modo da poter depositare il film di niobio lungo tutta la lunghezza della cavità.

Il progetto del nuovo sistema, riportato di seguito, è stato interamente eseguito dal candidato con il software *Autodesk Inventor*.

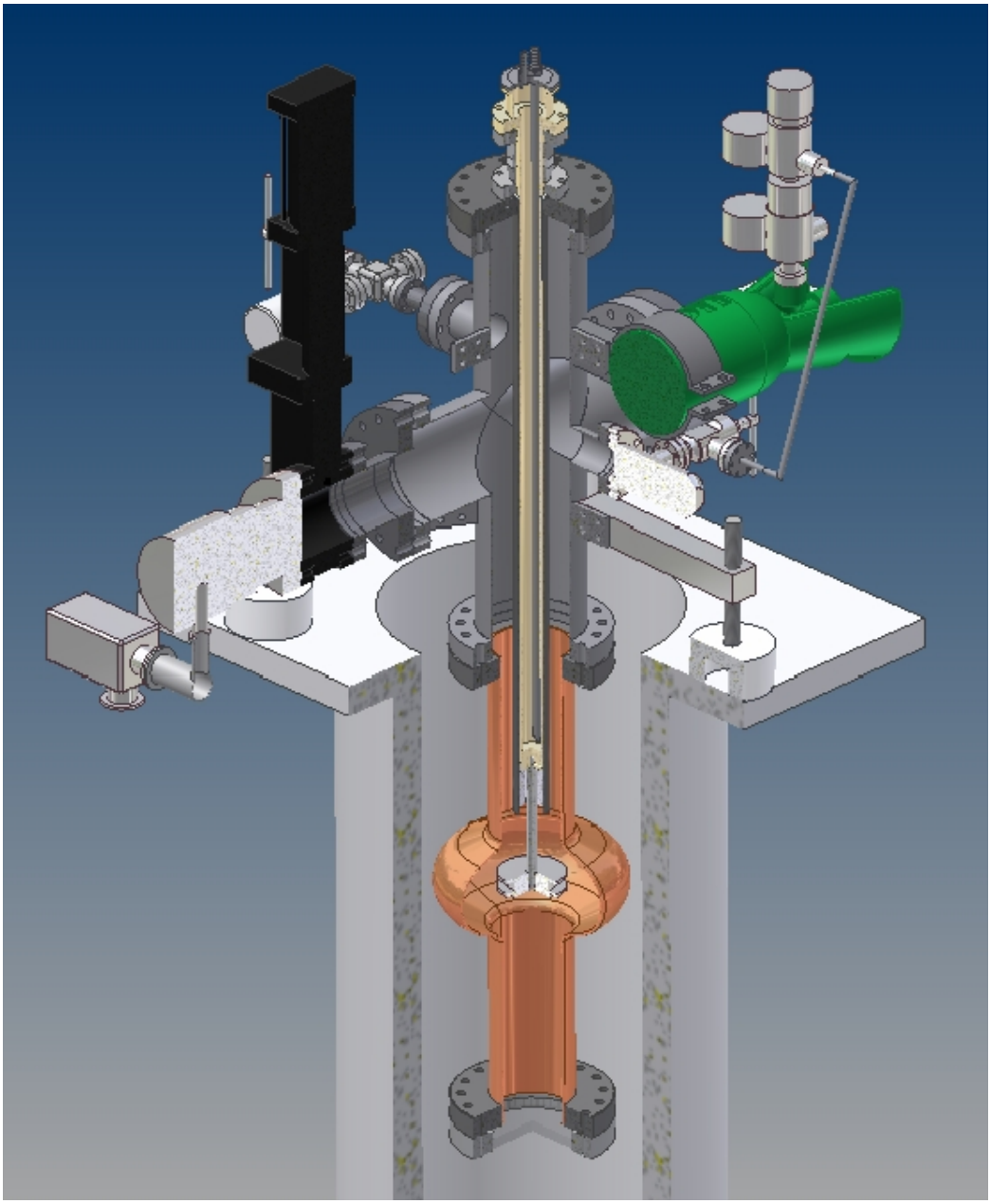


Figura 8.1 Spaccato del nuovo sistema di deposizione per cavità 1,5 GHz

8.2 Il sistema da vuoto

Come per i sistemi da vuoto precedenti, partiamo a descrivere il sistema da vuoto dallo scarico. Come pompa primaria è stata montata una pompa Scroll Varian che raggiunge un vuoto limite di 10^{-2} mbar. La scelta di una pompa a secco è stata dettata dalla necessità di avere un sistema estremamente pulito. La pompa è dotata di una valvola elettropneumatica che si apre all'accensione della pompa e si chiude con il suo spegnimento, oppure in caso di interruzione della corrente. Dopo la pompa troviamo una seconda valvola elettropneumatica, utilizzata per isolare la scroll dal sistema durante il leak test, che viene effettuato aprendo la valvola manuale ad angolo della VAT. Segue una pompa turbomolecolare Pfeiffer della portata di 60 l/s. La pompa turbomolecolare è separata attraverso una gate valve Varian CF63 ad una croce a 6 vie flangiata CF100 e CF35. Alla croce sono fissate la cavità e nella flangia superiore il catodo. Sempre alla croce arriva il gas di processo (argon purezza 99,9999%) e la linea di gas per il venting (azoto). L'argon è "stoccato" in una piccola bombola da 1 l fissata al sistema attraverso un anello di acciaio. La connessione tra la bombola e la linea utilizza un sistema di Cajon, seguito da una valvola ad angolo all-metal Varian e da una valvola di precisione all-metal dosing valve della VAT (cfr. 7.1.1).

Sempre alla camera centrale sono collegati i due misuratori di pressione del sistema da vuoto. Anche per questo sistema si è optato per un full-range e per un capacitivo da utilizzare durante le deposizioni. Di seguito sono riportate le caratteristiche complete delle due gauges.

- Full Range (BA-Pi) Pfeiffer (range di pressioni misurato 10^{3}-10^{-10} mbar)
- Capacitivo CMR264 Pfeiffer (range di pressioni misurato 10^{3}-10^{-4} mbar)

Ancorate al sistema vi sono anche le tre scatole di controllo che contengono il controller della pompa turbomolecolare, il maxigauge pfeifer per la misura del grado di vuoto, e permettono l'azionamento della pompa scroll, l'apertura e la chiusura della gate, l'azionamento e il controllo del sistema di baking, di cui si parlerà nel prossimo paragrafo.

Nella pagina seguente è riportato lo schema del sistema da vuoto.

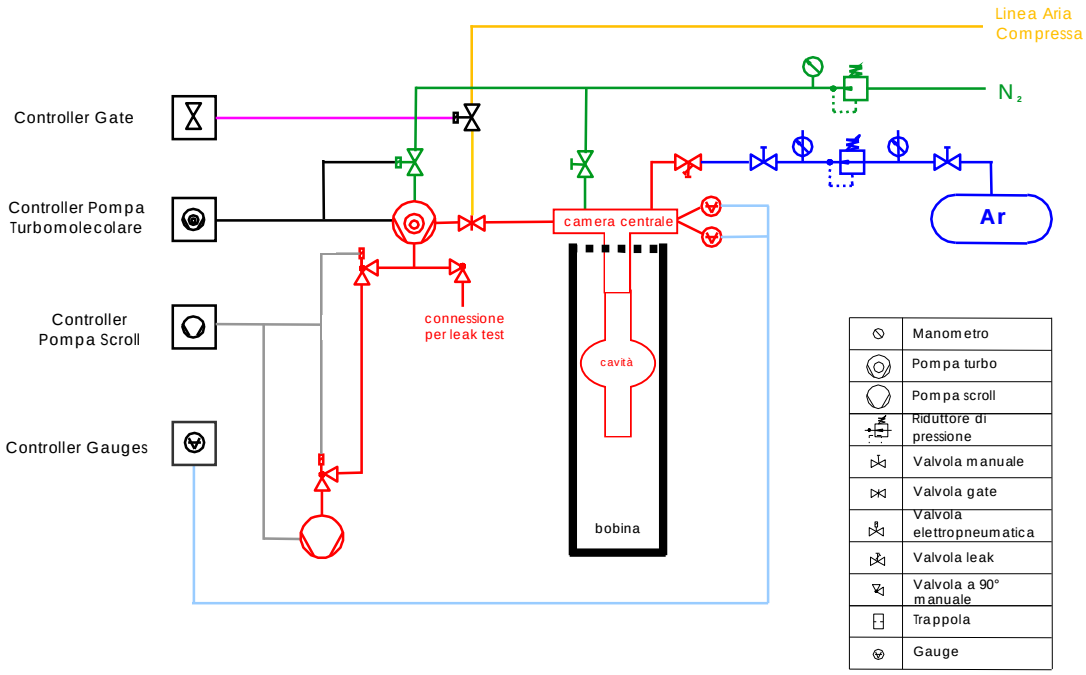


Figura 8.2 Schema del sistema da vuoto del nuovo sistema di deposizione della cavità 1,5 GHz.

8.3

Figura 8.3 Foto del nuovo sistema costruito, posizionato all'interno della bobina

8.4 Il sistema di baking e le scatole di controllo

Anche nel nuovo apparato è necessario predisporre un sistema di baking per raggiungere vuoti di 10^{-9}-10^{-10} mbar, migliorando di due ordini di grandezza il livello di vuoto che si raggiungerebbe senza il riscaldamento della camera da vuoto. Il trattamento di baking in questo sistema è analogo a quello dell'apparato di deposizione CERN standard e prevede pertanto una durata di almeno 30 h con i medesimi risultati in termini di livello di vuoto.

La necessità di un sistema estremamente compatto ha impedito l'utilizzo di un rack addizionale su cui montare la scatola elettrica di controllo (per pompe, gauges e gate), e la pesante unità UHV BAKING CONTROL per il controllo del processo di baking, che viene normalmente montata sui sistemi da vuoto dei LNL.

Il candidato ha pertanto dovuto realizzare un sistema elettrico di controllo miniaturizzato che contenesse:

a) Un sistema di controllo del processo di baking
b) Comando per accensione e spegnimento della pompa scroll
c) Comando per l'apertura e la chiusura della gate
d) Controller della pompa turbomolecolare
e) Controller dei vacuometri (Multigauge Pfeiffer)
f) Alimentazione per tutti gli apparati elettrici del sistema (es. pompa turbomolecolare, anelli riscaldanti, ecc.)

Si è optato per l'utilizzo di due scatole delle dimensioni di 390x160x100 mm e di una terza 390x230x145 mm (contenente Maxigauge Pfeiffer e controller Pfeiffer della pompa turbomolecolare) montate su di un braccio di alluminio ancorato, mediante delle viti, ad una aletta saldata alla camera da vuoto.

Prima di passare alla descrizione delle singole scatole, illustriamo brevemente lo schema a blocchi seguito per la realizzazione del controller del processo di baking.

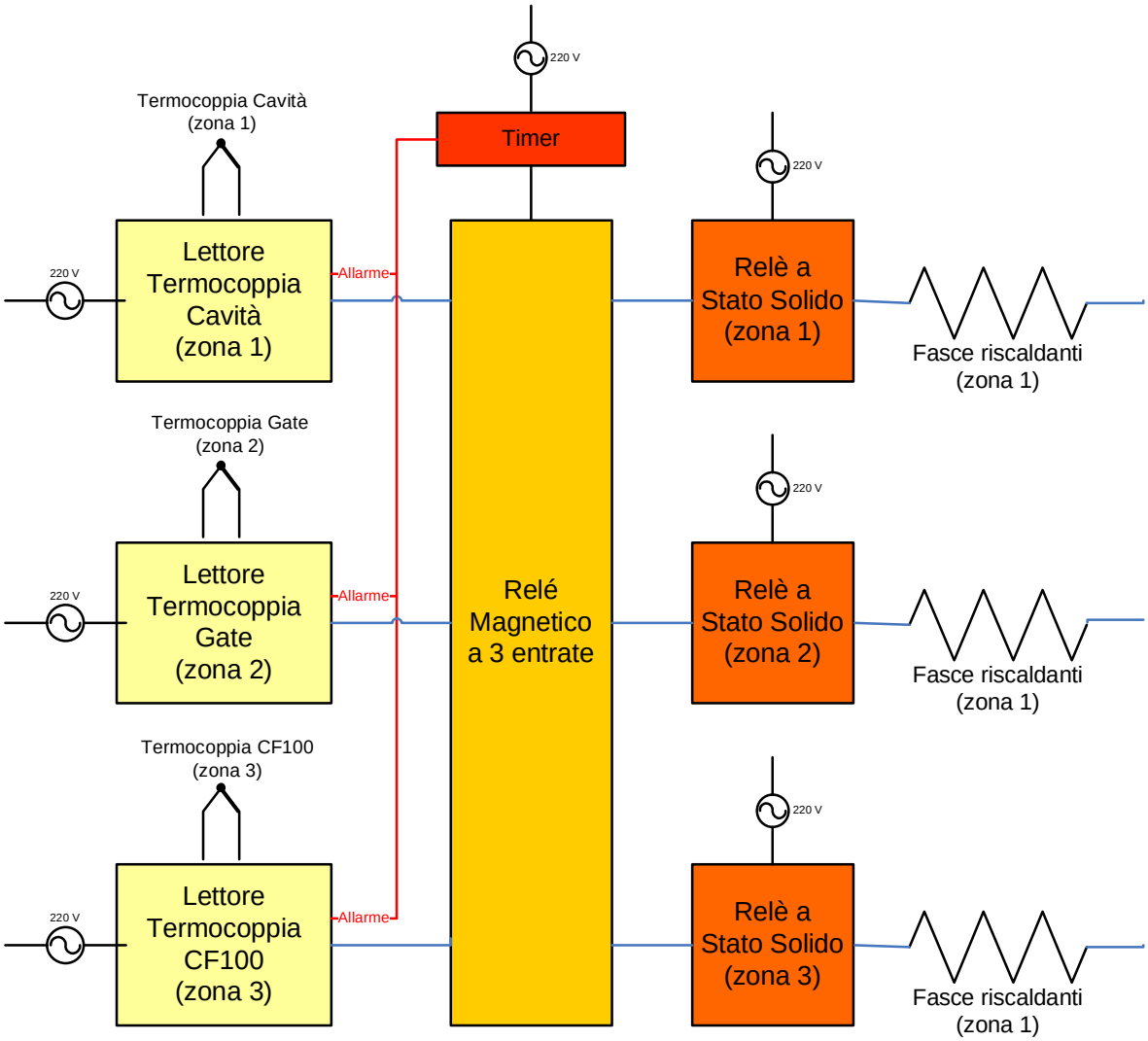


Figura 8.4 Schema a blocchi del sistema di baking. Si è suddiviso il sistema da vuoto in 3 zone distinte, in cui è possibile applicare 3 differenti temperature, per consentire un riscaldamento più blando in quelle zone in cui vi sono componenti sensibili alle elevate temperature (gate, gauges, isolatori ceramici). Ogni singola zona può sopportare al massimo potenze di 2200 W, dettate dalla corrente massima trasportabile da ogni singolo relè a stato solido (10 A). Per ogni singola zona vi è una diversa termocoppia collegata ad un singolo controller della temperatura Omron, alimentato a 220 V e capace di dare un segnale DC 12V quando la temperatura della termocoppia è inferiore a quella impostata. Questo segnale comanda un diverso relè a stato solido per ogni zona, che alimenta i vari anelli riscaldanti ad esso collegato. Il segnale dei controller Omron, però, passa attraverso un relé comandato da un timer in cui è possibile impostare la durata del processo di baking. Solo quando il timer è azionato, il circuito del relè (Normalmente Aperto) si chiude e il segnale può arrivare ai relé a stato solido. I controller della temperatura Omron sono inoltre dotati di un sistema di allarme che chiude un circuito nel caso una delle termocoppie abbia un malfunzionamento o misuri una temperatura superiore a quella di un valore di allarme impostato. Questo sistema di allarme è stato collegato al tasto di reset del timer, di modo che, in caso di azionamento, il processo venga interrotto.

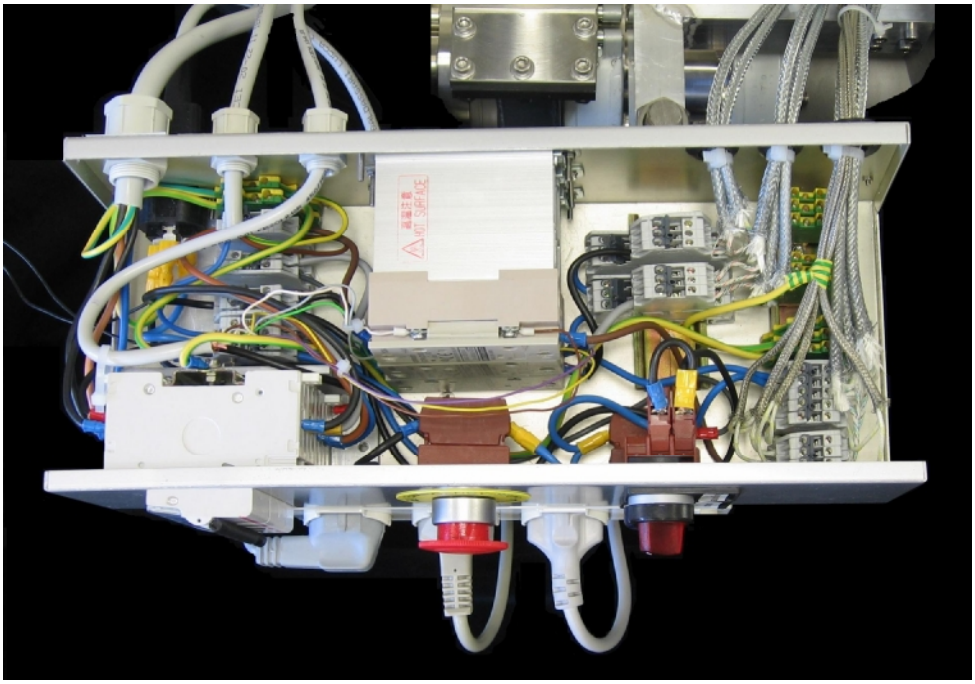


Figura 8.5 Foto dell'interno della scatola A. Si riconoscono il magnetotermico, i tre relé a stato solido, il fungo di emergenza e il selettore per l'accensione e lo spegnimento della ciabatta a cui sono alimentate pompa turbomolecolare, controller della pompa e maxigauge. Sulla destra si vedono inoltre i morsetti su cui arrivano i cavi di alimentazione degli anelli riscaldanti, già suddivisi in tre zone distinte. La ventolina di raffreddamento è fissata al coperchio superiore e pertanto non visibile.

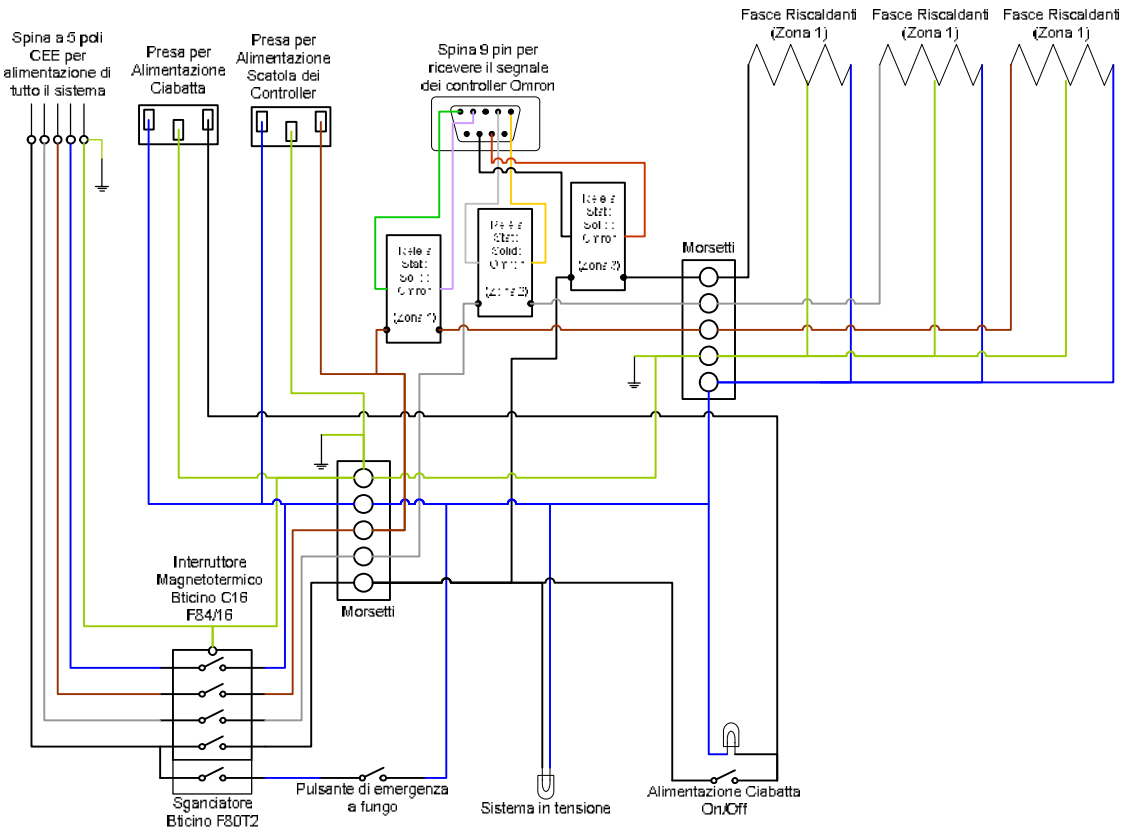


Figura 8.6 Schema elettrico completo della scatola A

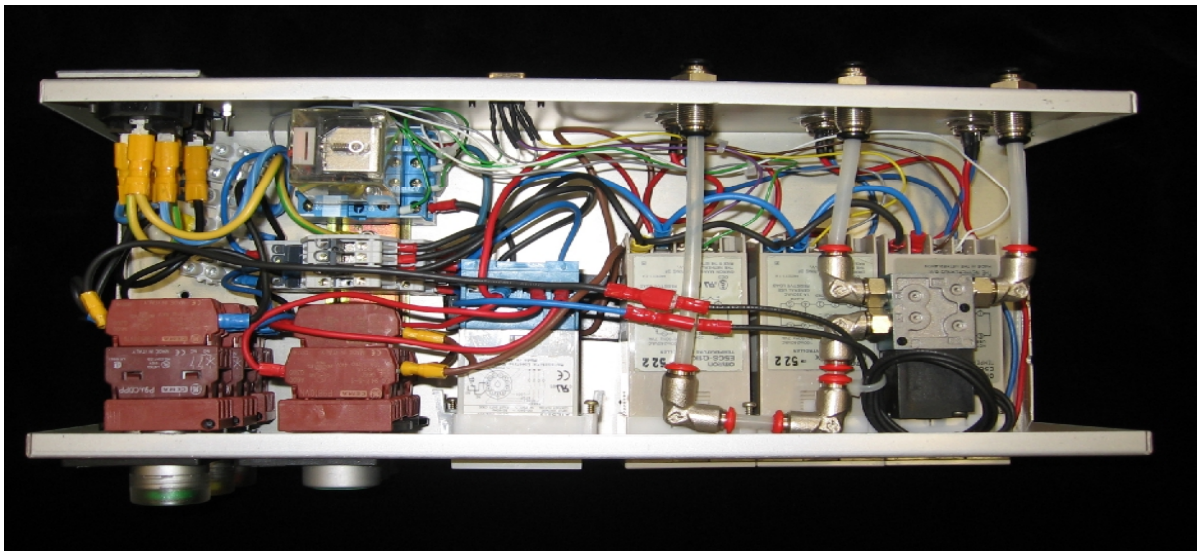


Figura 8.7 Foto dell'interno della scatola B. Si riconoscono, partendo da sinistra: i vari pulsanti, il relé, il timer, i tre controller delle temperatura e sopra di essi l'elettrovalvola per il comando della gate.

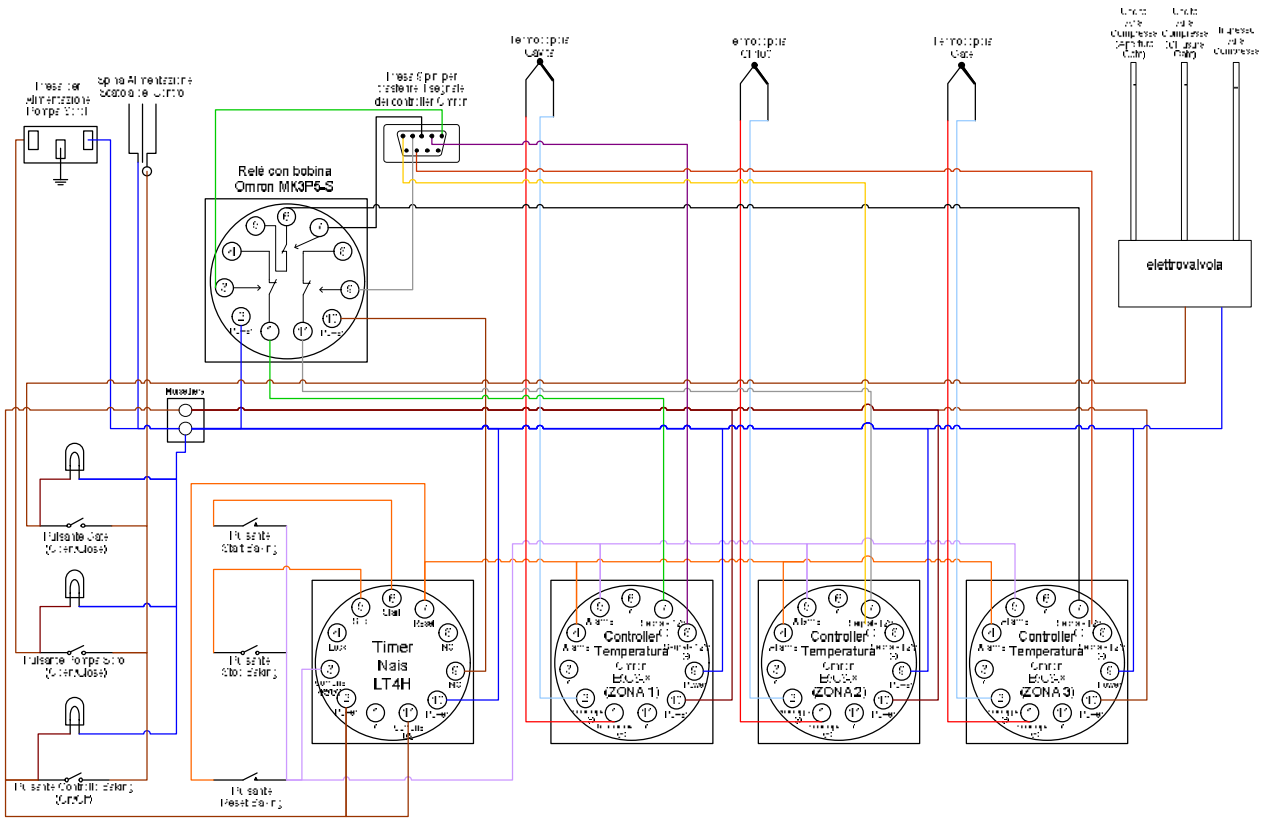


Figura 8.8 Schema elettrico completo della scatola B

8.5 Il catodo

La parte più importante e delicata dell'intero sistema è il catodo. Deve essere fissato alla flangia CF100 superiore del sistema e misurare esattamente 684 mm dal dente della flangia al centro del post magnetron; quest'ultimo infatti deve posizionarsi perfettamente al centro della cavità. Lungo tutta tale lunghezza non vi deve essere nessuna parte a potenziale scoperta, se non il post magnetron stesso. Altro punto critico di questo componente sono le elevate temperature di esercizio (circa 2000 °C sul post magnetron). Si capisce come le basse tolleranze necessarie e i vincoli costruttivi rendano tale parte piuttosto complicata da realizzare. Si sono proposte due differenti strutture per il catodo: una con passante elettrico in vuoto (*interno*) e una con passante elettrico in aria (*esterno*). Analizziamo pro e contro di queste due strutture che verranno trattate in dettaglio nei prossimi due paragrafi:

CATODO CON PASSANTE INTERNO

Pro: Facilità di costruzione e montaggio. Parti a potenziale ben schermate.

Contro: Passante elettrico molto vicino al post magnetron, con rischio di fusione della brasatura.

CATODO CON PASSANTE ESTERNO

Pro: Nessuna parte sensibile alle alte temperature si trova vicino al post magnetron

Contro: Difficoltà realizzative per la necessità di mantenere l'allineamento di due tubi concentrici per una lunghezza di 800 mm con una distanza tra i due di soli 1,5 mm. Presenza di centratori in nitruro di boro[VIII].

8.5.1 Catodo con isolatore elettrico interno

Analizzati attentamente i pro e i contro di entrambe le configurazioni si è optato per la prima, perché molto più veloce e semplice da realizzare. Considerato poi che sia l'acciaio, sia il niobio non possiedono un'eccellente conducibilità termica, che il passante sarebbe stato posizionato a più di 100 mm dal post magnetron e che il brasante fonde a circa 900 °C, si è pensato che non ci sarebbero stati problemi.

[VIII] *La presenza dei centratori è resa necessaria dall'impossibilità di mantenere due tubi perfettamente concentrici, con una "luce" così bassa, utilizzando un solo punto di appoggio (la saldatura alla flangia). I centratori sono realizzati in nitruro di boro perché è un materiale ceramico facilmente lavorabile (a differenza ad esempio dell'allumina) e con un elevato punto di fusione. Il problema nell'utilizzo dei centratori risiede nel fatto che possono produrre "fughe virtuali", ovvero intercapedini così piccole che rallentano il processo di pompaggio, diminuendo il livello di vuoto raggiungibile.*

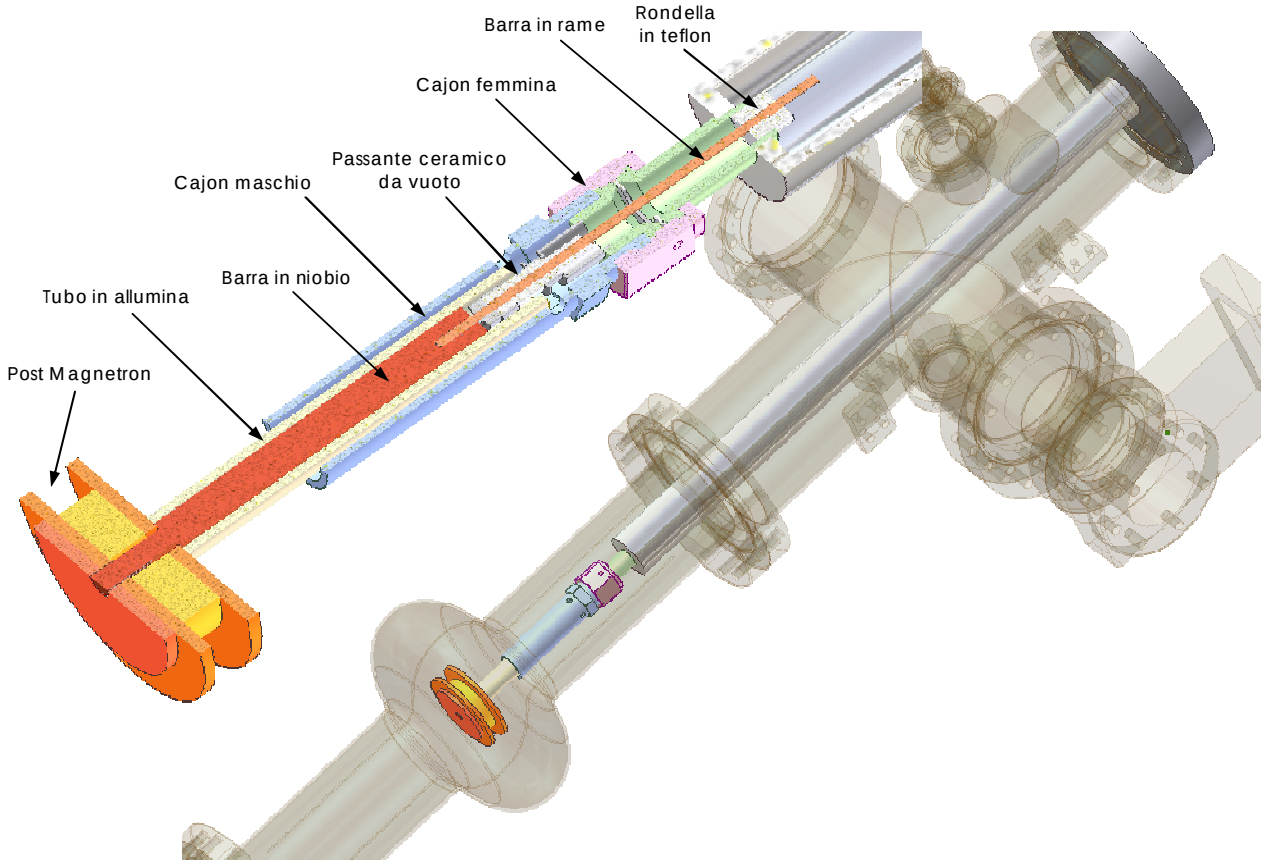
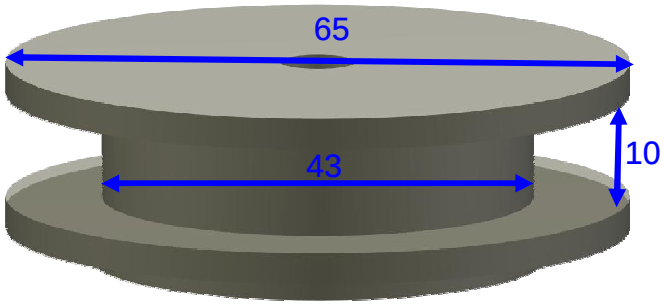


Figura 8.9 Progetto del catodo con passante interno (i colori sono fittizi). A destra visione d'insieme del catodo (colorato) all'interno del sistema da vuoto (in grigio) e a sinistra particolare in sezione e ingrandito del post magnetron e del passante elettrico.



8.10 Dimensioni complete del post magnetron (in mm)

Il catodo è stato realizzato come segue. La flangia CF 100 è stata forata e vi si è inserito e saldato un tubo di acciaio spesso 2 mm, diametro 35 mm e lunghezza 530 mm. Tutte le saldature con tenuta da vuoto sono state eseguite lungo tutta la giunzione e solo dal lato in cui verrà fatto il vuoto, per evitare la formazione di fughe virtuali (cfr. VIII). Nell'altra estremità del tubo è stato saldato un glande femmina di una flangia *cajon* per poter agevolmente smontare il passante elettrico che invece è saldato al glande maschio. Al passante è avvitata una

barra in niobio schermata da un tubo di allumina su cui a sua volta è avvitato il post magnetron. Tutto il catodo è a massa, ad esclusione ovviamente del post magnetron, della barra in niobio e del cavo di rame (collegato al passante) che porta la corrente dall'alimentatore. Per evitare che la barretta in rame possa, flettendosi, cortocircuitarsi con il tubo in acciaio, si è posizionata una rondella in teflon.

Figura 8.11 Foto del passante elettrico saldato al glande della flangia cajon

Figura 8.12 Foto del catodo prima di essere montato sul sistema

Con questo catodo si sono avuti grossi problemi a causa di una saldatura; la presenza di una piccola leak non consentiva di raggiungere pressioni inferiori a 10^{-7} mbar. La ricerca della fuga è stata molto difficoltosa e ha richiesto giorni di lavoro, a causa delle dimensioni ridotte della leak e dell'assenza di una flangia per pompare all'interno del tubo.

Durante la caratterizzazione del post magnetron invece, a causa del lungo tempo necessario per questa operazione, dopo circa mezz'ora di utilizzo, il passante ha raggiunto una temperatura tale che la brasatura ha ceduto. La conseguenza è stata che il post magnetron si è staccato dal tubo su cui era fissato (con la sua parte di passante) e la camera è rientrata in aria istantaneamente, provocando, data l'elevata temperatura, l'ossidazione del catodo in niobio. Non è stato possibile pertanto eseguire nessuna deposizione con questa configurazione.

Figura 8.13 Foto del catodo e del passante in seguito alla fusione della brasatura. Notare lo stato del passante e l'ossidazione di tutto il post magnetron

8.5.2 Catodo con isolatore elettrico esterno

Dopo i problemi riscontrati con la configurazione ad isolatore ceramico interno, si è deciso di passare direttamente alla seconda configurazione, piuttosto che cercare di modificare la prima. Il catodo è riportato in figura sotto ed è costruito come segue. In grigio scuro sono riportate le parti a massa e in grigio chiaro quelle a potenziale. La flangia CF100 è stato tornita superiormente in modo da ricavarne una transizione CF100 - CF35 zero-length su cui fissare il passante elettrico flangiato CF35. La flangia CF100 è a massa e saldata ad un tubo con diametro interno e spessore 2 mm. Questo tubo ha lo scopo di schermare un secondo tubo a potenziale negativo, concentrico al primo, di diametro esterno e spessore 2 mm, flangiato CF35, fissato all'altro capo del passante elettrico. A questo secondo tubo, chiuso all'estremità inferiore saldando un tondino d'acciaio, è avvitata la barra in niobio su cui a sua volta è avvitato il post magnetron. Anche in questa configurazione la barra è schermata da un tubo di allumina. La presenza di una "luce" così ridotta tra i due tubi è necessaria per impedire lo sputtering del tubo di acciaio interno (quello a potenziale). Per impedire ai due tubi di toccarsi è stato necessario utilizzare due centratori ceramici in nitruro di boro. Il centratore più basso ha anche lo scopo di schermare la parte inferiore del tubo a massa, che potrebbe altrimenti essere sputterata. Questo secondo centratore presenta al proprio interno una gola, per evitare che ricoprendosi di niobio durante lo

sputtering possa creare un ponte metallico tra i due tubi (cfr. Figura 8.14). Il tubo interno a potenziale è raffreddato ad acqua attraverso una flangia KF. Si è scelto questo sistema di collegamento, perché compatibile con le giunzioni di vuoto e quindi utilizzabile per effettuare una *leak detection*.

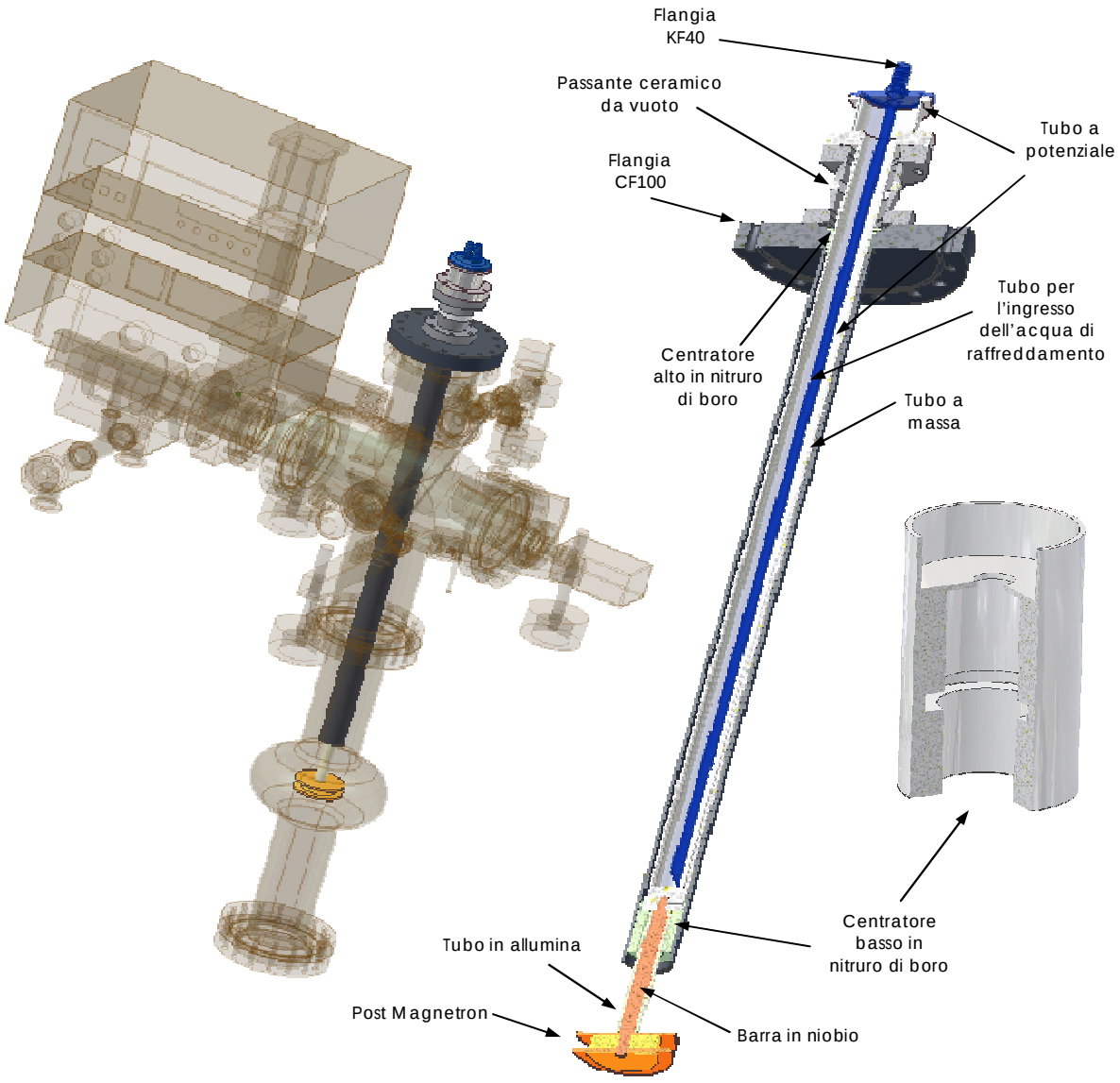


Figura 8.14 Progetto del catodo con passante interno. A sinistra visione d'insieme del catodo (colorato) all'interno del sistema da vuoto (in grigio;) al centro sezione del catodo e a destra sezione del centratore basso in nitruro di boro descritto all'interno del paragrafo.

Questa nuova configurazione permette un utilizzo ottimale e pressoché ininterrotto del sistema. La corrente massima raggiungibile è di 18 A, limitata dalla potenza dell'alimentatore. Un problema risiede nella temperatura raggiunta dalla cavità durante uno sputtering in regime di emissione termoelettronica. Dopo poco più di 5 minuti è necessario interrompere il processo perché l'esterno della cavità raggiunge i 500 °C nonostante un raffreddamento effettuato con un flusso continuo di aria compressa a 7 bar.

Figura 8.16 Foto del catodo con passante esterno

Figura 8.15 Foto del Post Magnetron prima di essere montato sul nuovo catodo. Nella foto il post magnetron è rovesciato rispetto alla posizione con cui viene montato sul catodo. Il disco che si vede sopra è un controdado in niobio per impedire l'allentamento delle wing. E' necessario per garantire il perfetto contatto elettrico. Sul Post Magnetron è stata eseguita una pulizia chimica alla scopo di eliminare lo strato di ossido superficiale. La soluzione chimica utilizzata è stata: 1:1:2 di $HF:HNO_3:H_3PO_4$. Notare inoltre la dimensione elevata dei grani in seguito alla ricristallizzazione indotta dalle elevate temperature di esercizio.

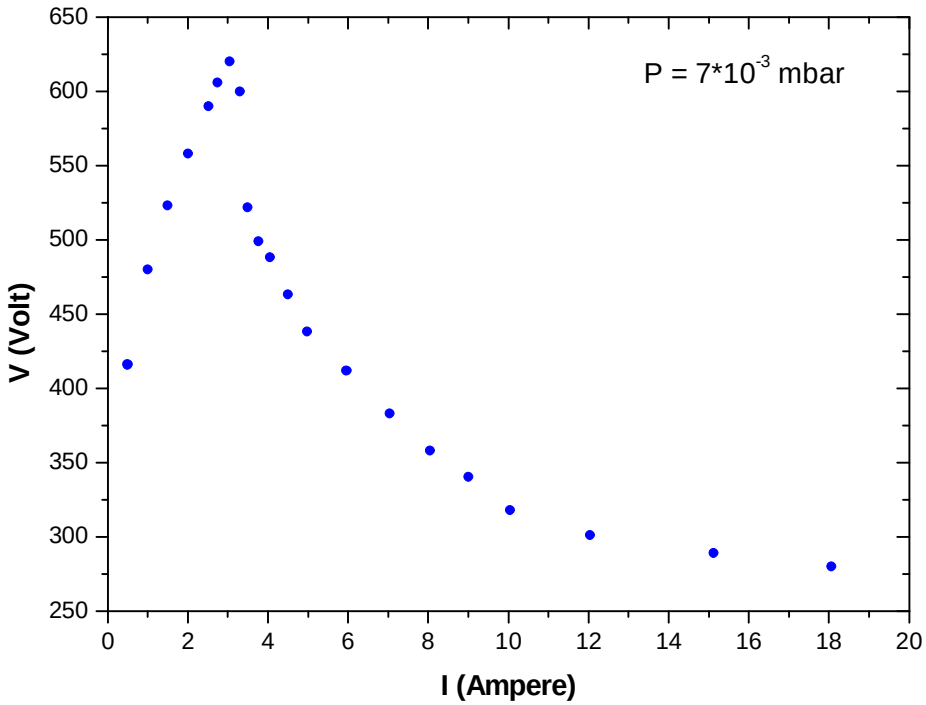


Figura 8.17 Caratterizzazione I-V del Post Magnetron

8.5.3 Gli alimentatori

Per poter eseguire una deposizione in questo sistema sono necessari due alimentatori. Uno per il catodo e uno per alimentare la bobina.

Il primo è un Advanced Energy MDX II da 15 KW, dotato di diversi tapset per poter utilizzare elevati potenziali o elevate correnti.

La bobina viene alimentata con alimentatore Hitachi DT – NP_3 300; un alimentare per TIG, capace di erogare fino a 300 A.

8.5.4 La bobina

La bobina utilizzata per la maggior parte delle deposizioni è quella presente in figura sotto. Data l'elevata altezza della bobina, la cavità non si trova al centro della stessa quando il sistema è posizionato. Questo è dovuto al fatto che il sistema è stato progettato per essere utilizzabile anche con una seconda bobina, più piccola ma capace di erogare un campo magnetico più intenso (circa 1000 Gauss) utilizzata solo per l'ultima deposizione, perché precedentemente impiegata per altri esperimenti. Il campo magnetico è comunque uniforme lungo tutta la cavità con entrambe le bobine.

La bobina viene alimentata con una corrente di 295 A mediante l'alimentatore Hitachi e in queste condizioni fornisce una campo magnetico, lungo l'asse longitudinale, di circa 450 Gauss.

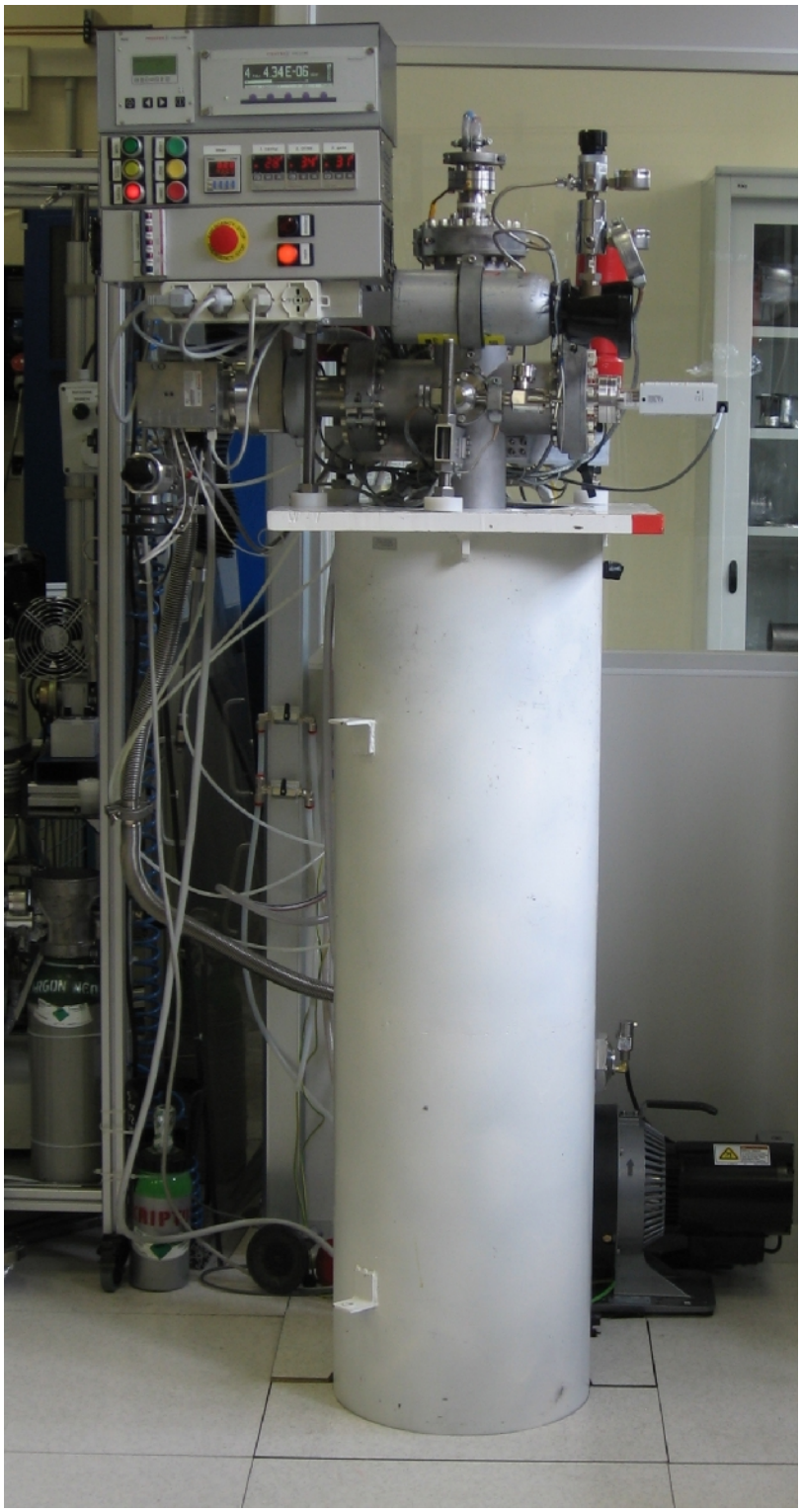


Figura 8.18 Foto del sistema completo. Dietro alla bobina è visibile in parte la pompa scroll che funge da pompa primaria.

8.6 Risultati nuovo sistema per Cavità 1,5 GHZ

Ottimizzato il nuovo sistema per cavità 1,5 GHz, si è passati alla fase di produzione e caratterizzazione dei campioni, per capire le reali potenzialità offerte da questa nuova configurazione. Si è deciso, per aiutare il lettore, di colorare in azzurro i dati relativi alle deposizioni effettuate in regime di abnormal glow discharge, e con sfumature di arancione le deposizioni fatte in regime di emissione termoelettronica.

Il protocollo di lavoro seguito è al paragrafo 3.3.

I primi due *run*, in ordine cronologico, sono *Cav3* e *Cav1*, che a causa delle precedente ossidazione del catodo (cfr. 8.5.1) hanno prodotto dei film con un RRR molto basso, e pertanto le caratterizzazioni di queste deposizioni non saranno esposte. Sono state comunque utili per calcolare lo sputtering rate della nuova sorgente e tarare i tempi di deposizione per i *run* successivi. La deposizione Cav 6 è stata effettuata con la seconda bobina, per valutare se vi fossero miglioramenti aumentando il confinamento. In tutte le deposizioni si parte da una pressione di argon di $7*10^{-3}$ mbar, ma durante il processo di sputtering in regime termoelettronico arriva fino a $1*10^{-2}$ mbar a causa della parziale evaporazione del target di niobio. La corrente di deposizione dei *Run Cav3-Cav6* non è 15 A durante tutto il processo, ma viene raggiunta gradualmente in un tempo compreso tra 1,5 e 2 minuti. Questo procedimento è imposto dalla necessità di riscaldare il catodo per poter raggiungere determinate correnti.

Run	Cav1	Cav2	Cav3	Cav4	Cav5	Cav6
Tempo tot di deposizione (min:sec)	10:00	25:30	10:00	16:00	16:00	16:00
Pressione di base (mbar)	$2*10^{-9}$	$2*10^{-9}$	$2*10^{-9}$	$2*10^{-9}$	$2*10^{-9}$	$2*10^{-9}$
Pressione di sputtering (mbar)	$7*10^{-3}$	$7*10^{-3}$	$7*10^{-3}$	$7*10^{-3}$	$7*10^{-3}$	$7*10^{-3}$
Campo magnetico (G)	450	450	450	450	450	1000
Corrente Post Magnetron (A)	2,0	2,0	15,0	15,0	15,0	15,0
Tensione Post Magnetron (V)	523	512	265	308	242	269
Potenza Post Mgnetron (W/cm^2)	21	20	78	91	71	79
Sputtering Rate (nm/s)	1,6	1,0	2,2	2,4	2,4	2,2

Tabella 8.1 Caratteristiche delle deposizioni effettuate con il Nuovo sistema per cavità 1,5 GHz.

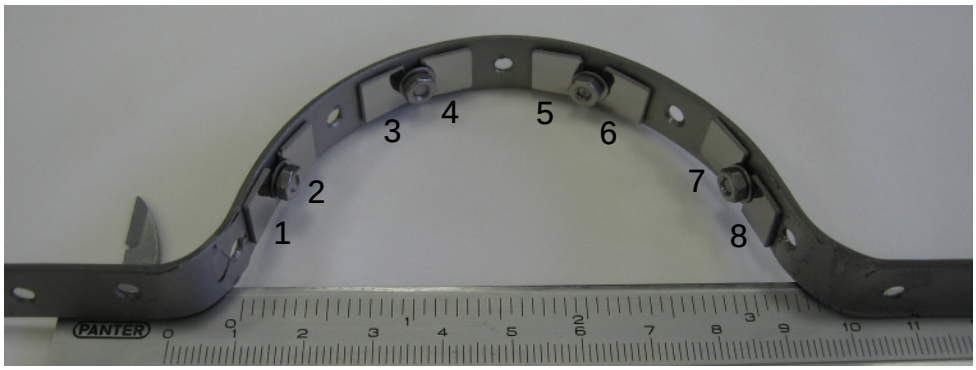


Figura 8.19 *Posizione e numerazione dei campioni nel portacampioni della cavità 1,5 GHZ.*

8.6.1 Spessori

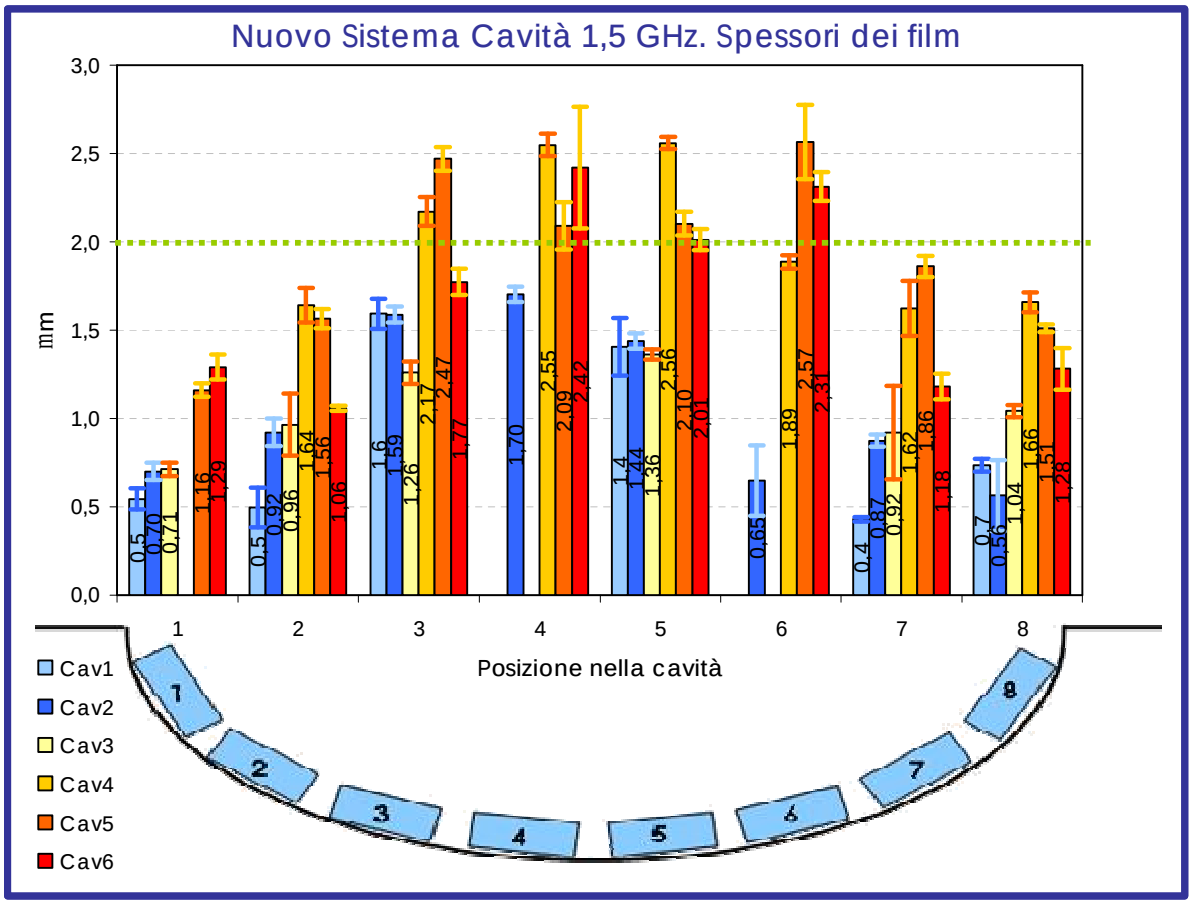


Figura 8.20 *Spessore medio con relativa deviazione standard dei film di niobio depositati con il nuovo Sistema per cavità 1,5 GHz, rispetto alla posizione nella cavità.*

Lo spessore dei campioni all'interno della cella non è uniforme, ma maggiore al centro, e più basso man mano che ci si avvicina ai cut-off, seguendo un profilo gaussiano. Questo andamento è imputabile all'effetto di schermo causato dalle wing.

8.6.2 Proprietà superconduttive

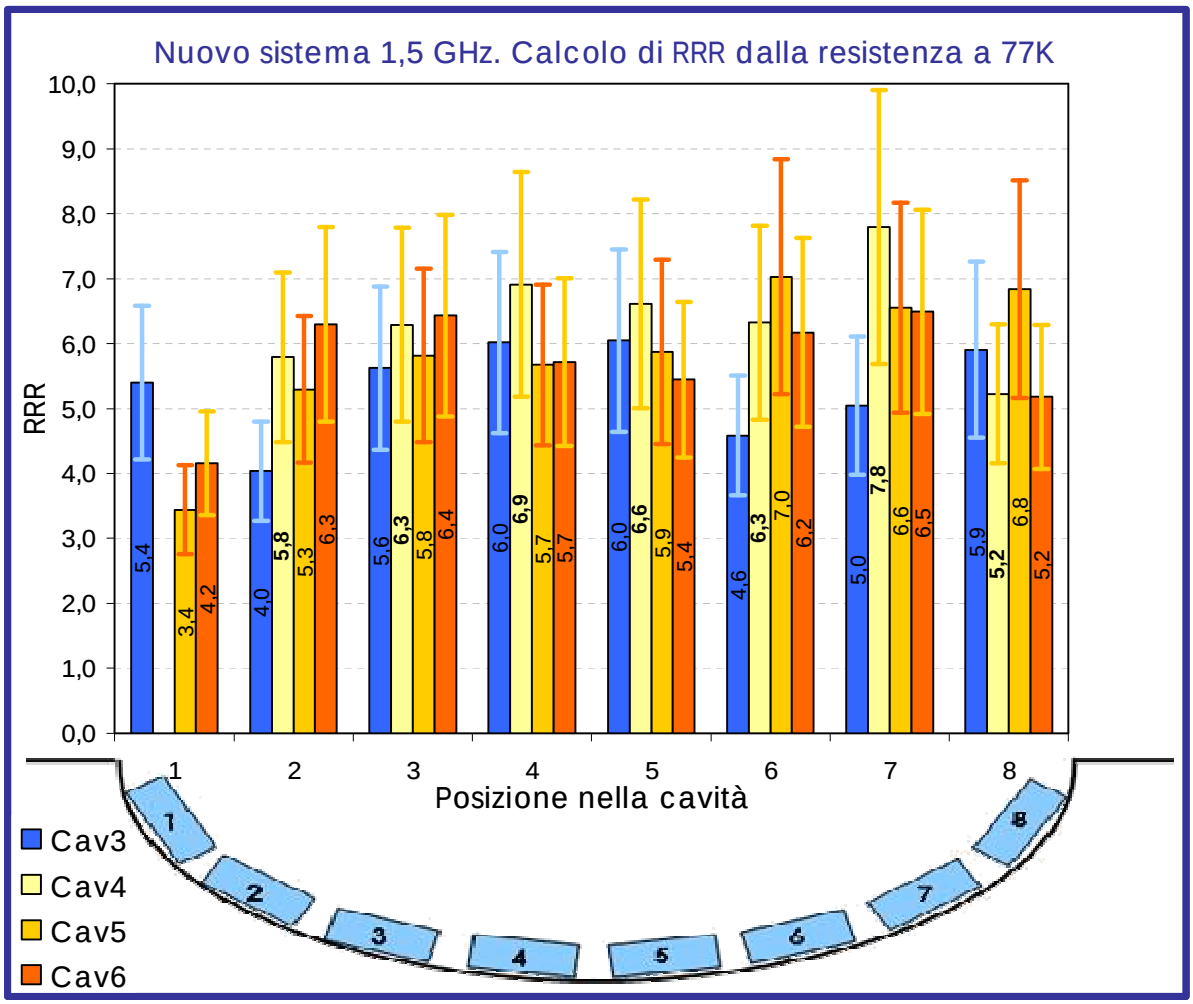


Figura 8.21 RRR medio, con relativo errore, dei film di niobio depositati con il nuovo sistema di deposizione per cavità 1,5 GHz, rispetto alla posizione nella cella.

I film ottenuti nei vari run presentano un valore di RRR piuttosto basso, quattro volte inferiore al sistema CERN standard. Le ragioni di tali risultati, a nostro avviso, possono essere imputabili a più cause che analizzeremo più in dettaglio nel paragrafo 8.7, dopo aver esposto anche i risultati nell'analisi microstrutturale dei film. Le quattro possibili cause sono:

1. degasamento della cavità a causa delle elevate temperature;
2. diffusione nel film di niobio di atomi di silicio e ossigeno dal substrato di quarzo;
3. bombardamento elettronico del film in crescita;
4. target di niobio inquinato.

Ritornando ai risultati di Figura 5.27 possiamo vedere come i film ottenuti in regime di emissione termoelettronica presentino mediamente un valore di RRR

leggermente più elevato di quello ottenuto crescendo il film in regime di abnormal glow discharge (*Cav1*). Bisogna però tener conto che questa serie di campioni risulta avere uno spessore meno elevato.

Di seguito riportiamo anche per questa serie di run la stima della T_c.

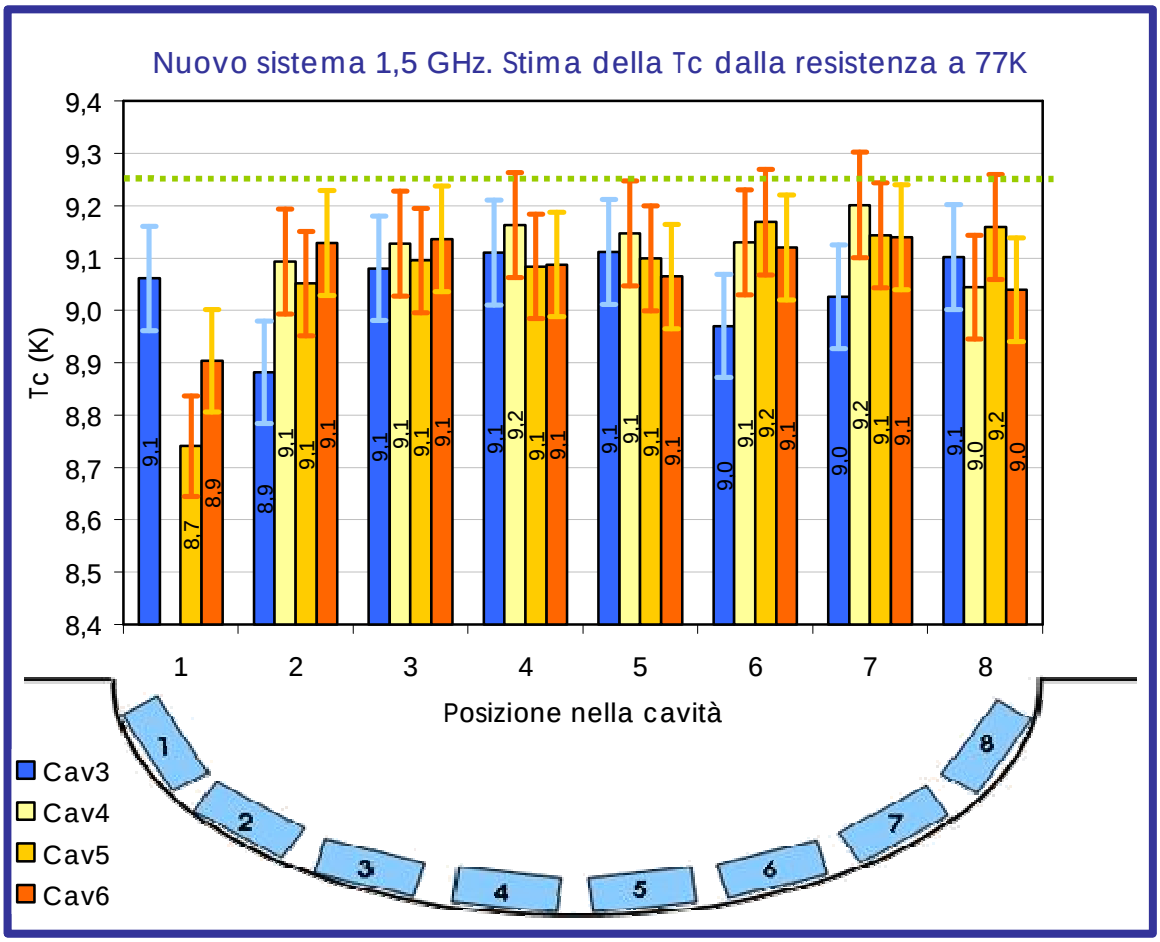


Figura 8.22 Stima della T_c (a partire dal valore di RRR) dei film di niobio depositati con il nuovo sistema di deposizione per cavità 1,5 GHz. *La linea verde tratteggiata indica la T_c del niobio bulk.*

A causa di una manutenzione durante il periodo di caratterizzazione dei campioni, è stato possibile eseguire solo un ridotto numero di analisi al PPMS. Si sono misurati solo alcuni film depositati con il nuovo sistema, al fine di confermare le misure di RRR eseguite a 77 K. Queste misure ci consentono inoltre di avere una misura diretta di T_c, sulla cui stima, eseguita a 77 K, grava un errore più pesante; siamo infatti nella parte della curva di Testardi in cui una piccola variazione di RRR comporta una grande variazione di T_c. Si vede invece come, all'interno dell'errore sperimentale, sia il valore di RRR, sia quello di T_c siano confrontabili con quelli calcolati a partire dalla misura della resistenza a 77K.

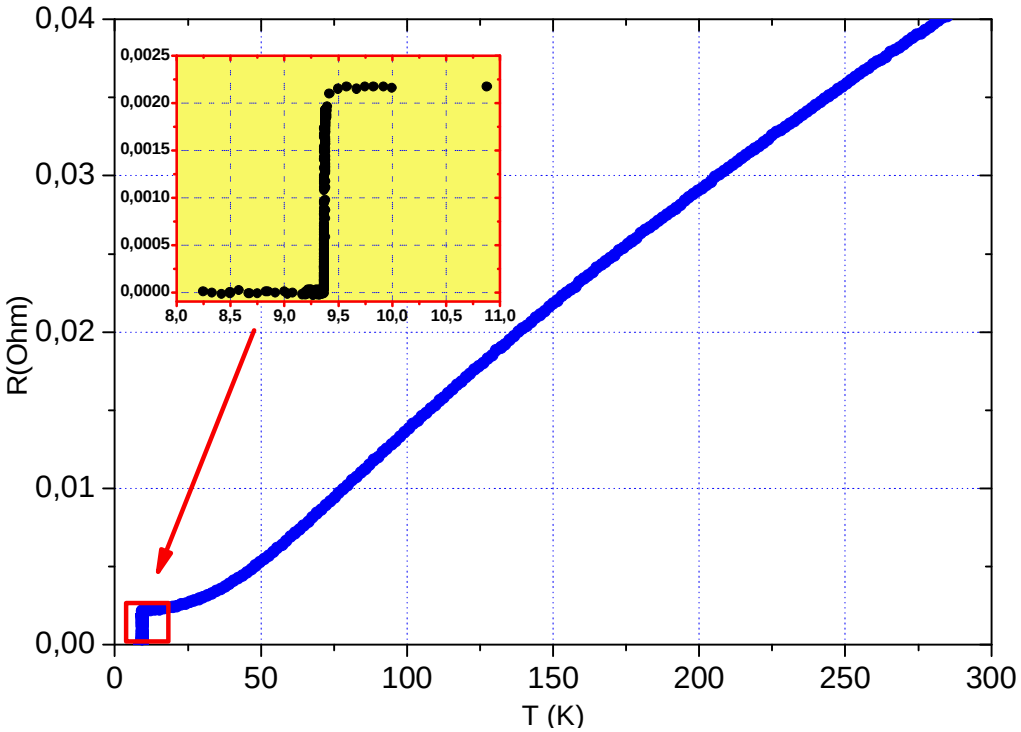


Figura 8.23 *Esempio di curva resistenza vs. temperatura acquisita con la workstation PPMS applicando il metodo a 4 contatti. La transizione è di un campionedella serie Cav4 ed ha una larghezza di 0,005 K intorno a 9,375 K.*

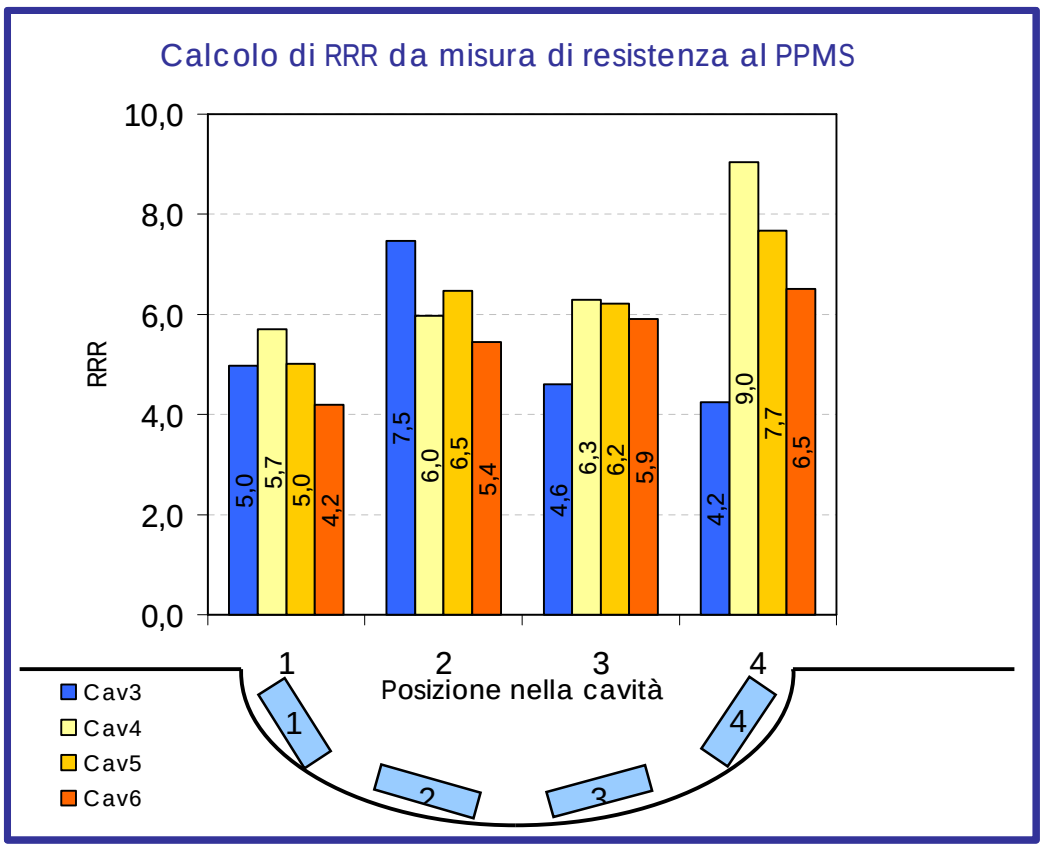


Figura 8.24 RRR medio da misure eseguite con il PPMS dei film di niobio depositati con il nuovo sistema di deposizione per cavità 1,5 GHz, rispetto alla posizione nella cella.

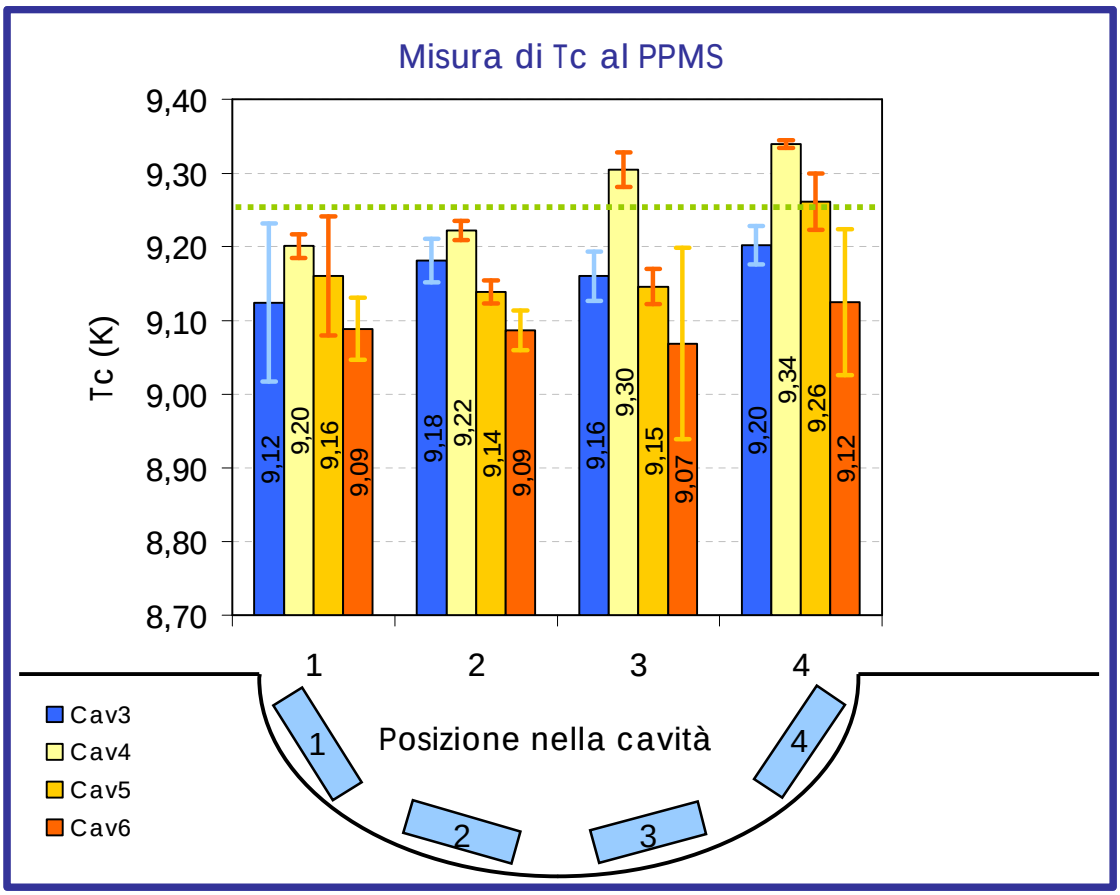


Figura 8.25 Misura della T_c con relativo ΔT_c al PPMS dei film di niobio depositati con il nuovo sistema di deposizione per cavità 1,5 GHz*. La linea verde tratteggiata indica la T_c del niobio bulk.*

8.6.3 Analisi microstrutturale

8.6.3.1 Scansione goniometrica

In Figura 8.26 sono messi a confronto i valori del *parametro reticolare* dei film di niobio cresciuti con il sistema CERN standard (*Control2*) e con il nuovo sistema di deposizione in regime di emissione termoelettronica (*Cav4-Cav6*) e in regime abnormal glow discharge (*Cav3*). Il film subisce chiaramente uno stress di tipo compressivo lungo tutta la lunghezza della cella della cavità e per tutte le deposizioni ad esclusione di *Cav3.* In generale si nota uno stress maggiore crescendo il film in regime di emissione termoelettronica. È importante notare come il valore di RRR e di T_c () dei film cresciuti in regime termoelettronico seguano l'andamento del parametro reticolare del film. Più ci si avvicina al valore del niobio bulk e migliore sono le caratteristiche del superconduttore. Il film cresciuto a 2 A (run *Cav3*), nonostante un parametro reticolare assimilabile a quello del niobio massivo, pesenta valori di RRR inferiori.

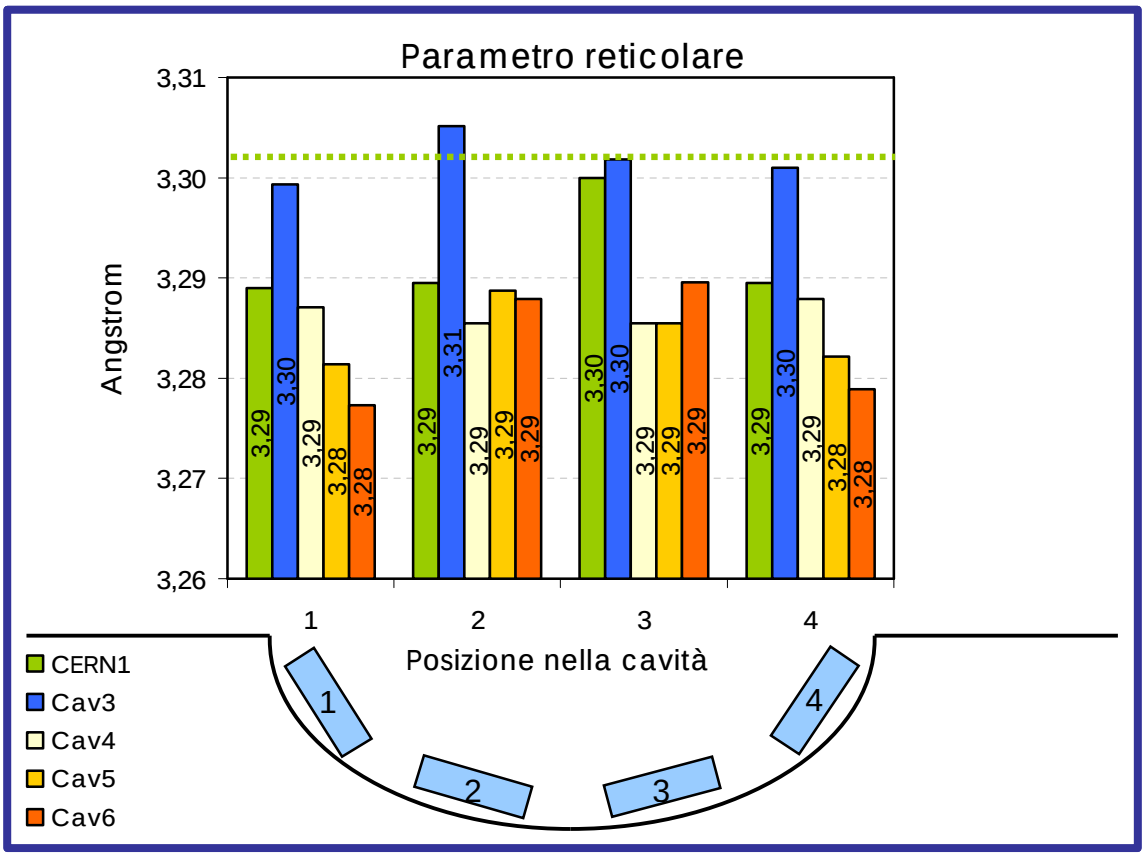


Figura 8.26 Valore del parametro reticolare dei film di niobio depositati con il nuovo sistema di deposizione per cavità 1,5 GHz a confronto con il sistema CERN standard, rispetto alla posizione nella cella.

Per fornire una stima delle *dimensioni dei grani cristallini* si è utilizzata la formula di Debye – Scherrer, applicandola sul picco più intenso degli spettri di diffrazione, cioè (110), situato attorno a 2θ = 38.5°:

$$D = \frac{0.9\,l}{\cos(q)\cdot\Delta(2q)} \qquad \textit{Equazione 8.1}$$

dove l è la lunghezza d'onda della radiazione X incidente (1.5418 Å), q è l'angolo di diffrazione e $D2q$ l'ampiezza a mezza altezza (*FWHM*) del picco di diffrazione considerato espressi in radianti.

Come ci si aspettava, le elevate temperature di esercizio del regime di emissione termoelettronica producono effetti benefici sulla crescita dei grani, che risultano mediamente più grandi, sia rispetto a quelli cresciuti nel sistema CERN standard, sia rispetto a quelli depositati in regime di Abnormal Glow Discharge nel nuovo sistema.

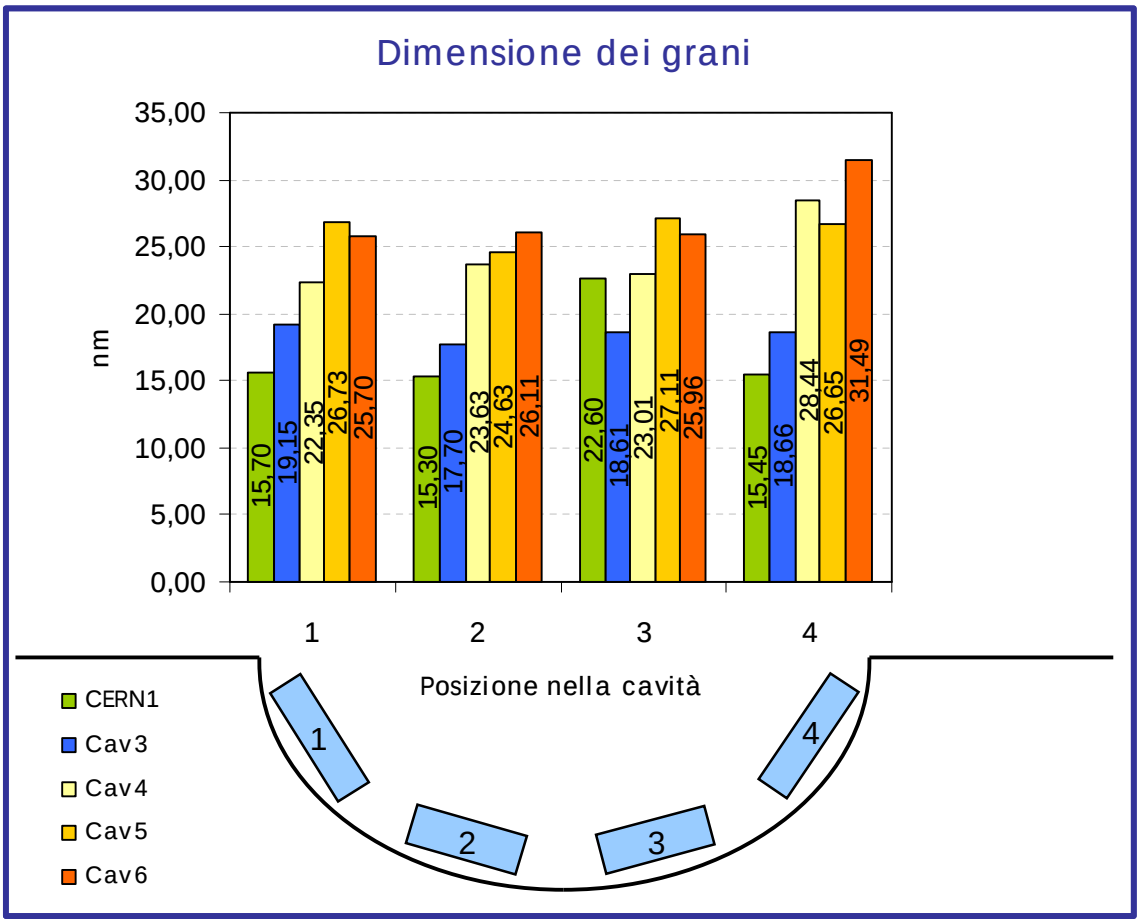


Figura 8.27 Valore delle dimensioni dei grani dei film di niobio depositati con il nuovo sistema di deposizione per cavità 1,5 GHz a confronto con il sistema CERN standard, rispetto alla posizione nella cella.

8.6.3.2 Tessiture

La Figura 8.29 mostra le tessiture dei film di niobio sui campioni fissati in posizioni diverse della cavità.

	Intensity	Colour
1	2718.848	
2	4926.937	
3	7135.025	
4	9343.113	
5	11551.202	

Figura 8.28 Legenda per l'interpretazione dei grafici polari di Figura 8.29: i colori indicano i numeri di conteggi registrati.

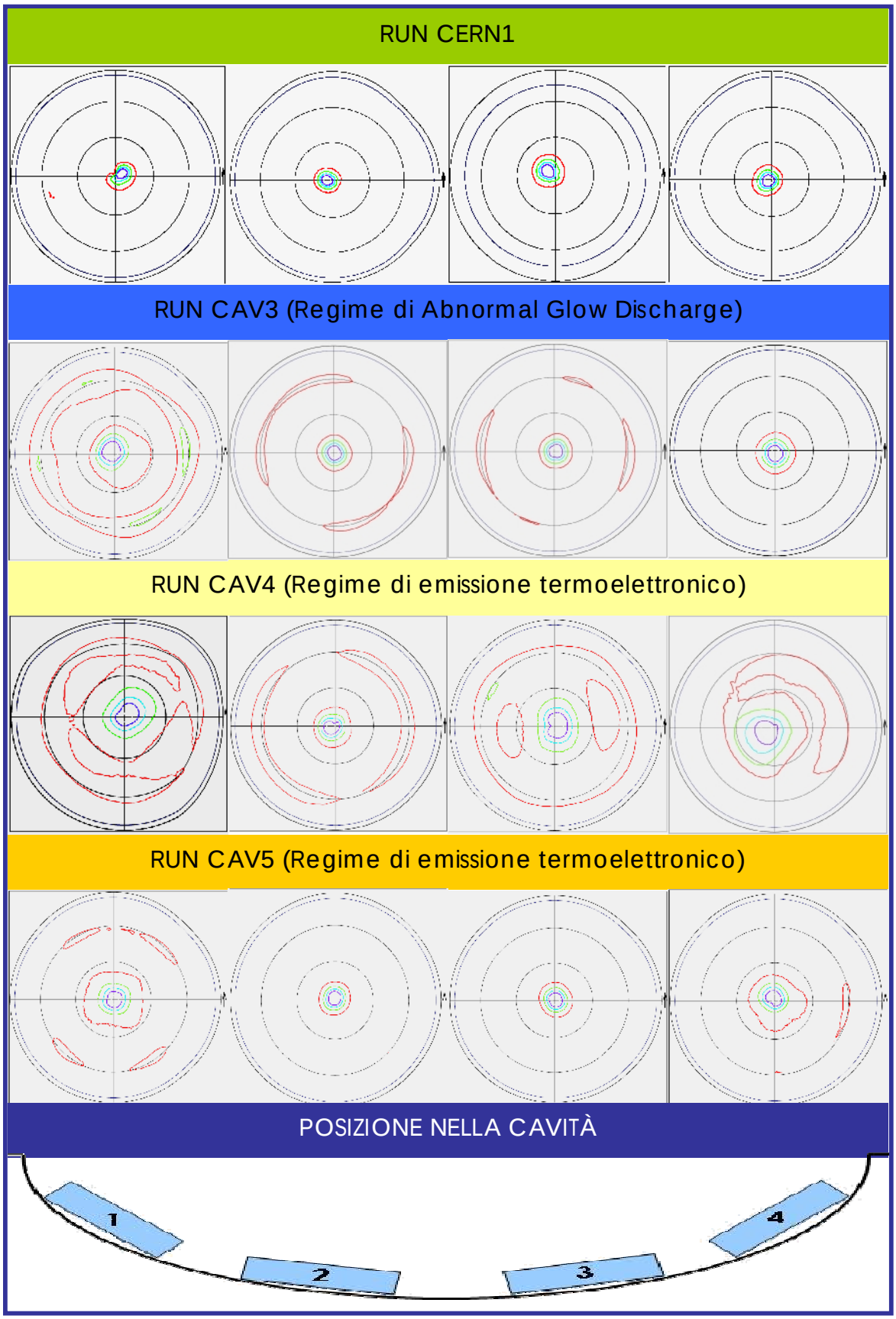


Figura 8.29 *Grafici polari delle tessiture per diverse posizioni dei campioni e diversi RUN. Le linee colorate indicano il numero di conteggi (si veda Figura 8.28) in funzione dell'angolo Ψ ovvero la distanza rispetto all'origine degli assi.*

La deposizione eseguita con la configurazione CERN standard ha prodotto film con grani orientati parallelamente alla superficie su tutta la cella. Le deposizioni effettuate con il nuovo sistema presentano anche direzioni di crescita inclinate rispetto alla superficie, specie nelle zone vicine ai cut-off. In queste zone si nota la comparsa di tessiture anche lungo l'angolo Φ che deformano i cerchi delle curve di livello: l'inclinazione preferenziale dei piani cristallini, sebbene ancora riconoscibile, tende ad essere mascherata dal rumore di fondo. Le due zone vicino all'equatore (specie in *Run Cav5*) mostrano tessiture analoghe a quelle del sistema CERN standard, con piani cresciuti parallelamente alla superficie. Riteniamo che la causa siano ancora le wing, come nel profilo degli spessori). Le wing, oltre a mascherare lo sputtering del catodo, a loro volta vengono sputterate essendo a potenziale, anche se con rate più basso non essendoci la perfetta ortogonalità dei campi elettrico e magnetico in quel punto. Gli atomi provenienti dalle wing arriveranno sulla superficie del target con un angolo diverso rispetto a quello degli atomi sputterati dal cilindro centrale del post magnetron e cresceranno il film in modo diverso.

8.7 Sviluppi futuri

Diversi sono i problemi che affliggono la configurazione Post Magnetron in regime di emissione termoelettronica, a cui è possibile imputare il basso valore di RRR.

Primo problema è il profilo gaussiano degli spessori dovuto alla presenza delle wing che fungono da schermo per la parte di cella più lontana dall'equatore. Si era già supposto in fase di progettazione questo problema, che a nostro avviso può essere risolto aprendo di qualche grado l'apertura delle wing. La forma del post magnetron sarà quindi quella riportata in Figura 8.30. Riteniamo che questa nuova configurazione del post magnetron riduca anche l'effetto sull'angolo di crescita dei cristalli evidenziato dall'analisi tessiturale ed esposta al paragrafo 8.6.3.2.

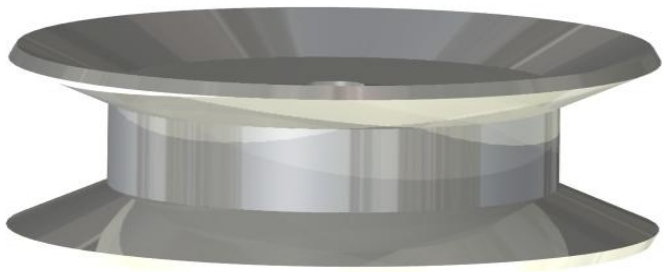


Figura 8.30 Post Magnetron con wing aperte. È la soluzione che ipotizziamo possa risolvere il problema del differente spessore dei film cresciuti all'interno della cella della cavità.

Nei paragrafi precedenti avevamo già anticipato le quattro possibili cause dei valori così bassi di RRR:

1. degasamento della cavità a causa delle elevate temperature;
2. diffusione nel film di niobio di atomi di silicio e ossigeno dal substrato di quarzo;
3. bombardamento elettronico del film in crescita;
4. target di niobio inquinato.

Sulla base delle caratterizzazioni effettuate sui campioni passeremo ora all'analisi delle quattro cause sopra elencate e cercheremo una soluzione possibile per ognuna.

1. Degasamento della cavità a causa delle elevate temperature

La temperatura esterna della cavità, durante la deposizione, supera i 500 °C (misurati con una termocoppia fissata alla cavità), nonostante un raffreddamento effettuato insufflando aria compressa. È ragionevole pertanto supporre che la temperatura interna sia ancora più elevata. Questo è un problema perché non è possibile eseguire un baking a quelle temperature, e pertanto si attiva un nuovo processo di degasamento durante la deposizione. Nei sistemi di deposizione standard infatti si esegue un baking a temperature superiori a quelle raggiunte durante il processo di deposizione.

Si è tentato di limitare questo effetto depositando il film in tempi diversi, di modo da avere un primo strato di niobio che funge da getter. Questo accorgimento però non sembra aver portato effetti benefici sul valore di RRR.

Il run *Cav3* aveva lo scopo di crescere il film a temperature paragonabili a quelle del sistema CERN standard, ma non vi sono stati miglioramenti. Va tuttavia detto che il deposition-rate del nuovo sistema in regime di abnormal glow discharge è minore a causa della minore superficie del target. Si hanno pertanto avuto tempi di deposizione più lunghi e temperature comunque più elevate per l'assenza di un raffreddamento del target.

Una possibile soluzione potrebbe essere raffreddare la cavità con un flusso di acqua, ma in questo modo si perderebbero gli effetti benefici delle alte temperature; che sono ad esempio la crescita di film con grani più grossi, come evidenziato dai risultati difrattometrici.

2. Diffusione nel film di niobio di atomi di silicio e ossigeno dal substrato di quarzo

Sopra i 600°C il quarzo inizia a diffondere atomi di silicio e ossigeno. L'analisi difrattometrica non ha mostrato la presenza di siliciuri di niobio, ma questo non significa che non vi sia stata interdiffusione di atomi interstiziali. Si potrebbero eseguire delle analisi SIMS per verificare la presenza di silicio e ossigeno nel film cresciuto. Una seconda possibile verifica è l'utilizzo di substrati di zaffiro che eliminerebbero il problema. Si sono già ordinati questi substrati e appena possibile verranno effettuate le deposizioni per verifica.

3. Bombardamento elettronico del film in crescita

Operando a correnti molto elevate il bombardamento elettronico del film in crescita è sicuramente maggiore che nel sistema CERN standard ed è anche una delle causa delle alte temperature raggiunte dalla cavità.

Questo spiegherebbe perché i valori di RRR non seguono l'andamento dello spessore. Il bombardamento infatti è maggiore proprio dove è più elevato lo spessore. I benefici dati dal maggiore spessore verrebbero pertanto annullati dal bombardamento degli elettroni. Non spiega però i bassi valori di RRR anche in regime di abnormal glow discharge, a meno di non giustificare i risultati di *Cav3* con il basso sputtering-rate.

Si è pensato di studiare l'effetto del bombardamento elettronico introducendo sotto al post magnetron un tubo raffreddato di bias (a potenziale positivo) che funga da collettore di elettroni. Se si avranno aumenti di RRR si cercherà di ottimizzare la forma del collettore per aumentarne l'efficienza.

4. Inquinamento del target di niobio

Ultima possibilità per giustificare valori così bassi di RRR è l'utilizzo di un target inquinato. Questo spiegherebbe perché vi sia sempre lo stesso valore di RRR qualunque regime di deposizione venga utilizzato. L'avvelenamento occorso, dovuto alla rottura del passante ceramico interno, potrebbe aver inquinato irreparabilmente il target; oppure già in partenza il piatto di niobio era inquinato, a causa probabilmente delle lavorazioni meccaniche.

La possibilità di cambiare target sarà l'ultima che vaglieremo, sia per gli elevati costi del niobio, sia per i lunghi tempi di lavorazioni meccaniche richiesti.

Da questo capitolo abbiamo imparato che:

- *Il nuovo sistema da vuoto progettato e costruito permette il raggiungimento di livelli di vuoto analoghi a quelli del sistema tipo CERN standard.*
- *La ionizzazione del gas attorno al post magnetron è pressoché totale, perché un aumento del campo magnetico non comporta un aumento dello sputtering rate.*
- *L'analisi tessiturale e quella al profilometro hanno evidenziato dei problemi derivanti dall'effetto di schermo delle wing.*
- *L'analisi microstrutturale ha evidenziato una dimensione dei grani maggiore nei film cresciuti in regime di emissione termoelettronica.*
- *Il valore di RRR dei film cresciuti in regime di emissione termoelettronica sembra essere influenzato dal parametro di cella. Più è vicino al valore del niobio massivo e più elevato è il valore di RRR.*
- *I valori di RRR e Tc dei film depositati sono risultati essere piuttosto bassi. Le cause possibili sono quattro:*
    1. *degasamento della cavità a causa delle elevate temperature;*
    2. *diffusione nel film di niobio di atomi di silicio e ossigeno dal substrato di quarzo;*
    3. *bombardamento elettronico del film in crescita;*
    4. *target di niobio inquinato.*
- *Le linee di sviluppo future prevedono l'analisi sistematica di ogni possibile causa di contaminazione dei film, al fine di eliminare la reale causa di inquinamento e ottenere così film ad elevata purezza.*

CONCLUSIONI

In questo lavoro di tesi sono stati studiati due approcci diversi per aumentare il rate di deposizione al fine di migliorare la qualità dei film niobio su rame:

- Hollow Cathode Magnetron
- Post Magnetron in regime di emissione termoelettronica

Entrambi mirano ad aumentare la densità del plasma sfruttando, seppur in modo diverso, l'emissione termoelettronica. Si è deciso di concentrare gli studi solo sulla seconda configurazione, perché più semplice da trasferire alla deposizione delle cavità. Si sono eseguite delle prove preliminari per comprendere le reali possibilità di questa nuova tecnica e studiare la possibilità di trasferirla alla deposizione delle cavità. Sono stati realizzati, caratterizzati e utilizzati due differenti post magnetron cilindrici:

- Post Magnetron cilindrico Ø 12mm;
- Post Magnetron cilindrico Ø 24mm.

Solo con il secondo è stato possibile depositare dei film con un procedimento ripetibile. Il valore di RRR dei campioni analizzati si è dimostrato abbastanza alto, tenuto conto del non elevato vuoto di partenza.

Si è passati poi alla progettazione di un nuovo sistema per lo sputtering della cavità 1,5 GHz adatto ad operare in regime di emissione termoelettronica. Si sono progettati e costruiti due catodi per questo sistema:

- Catodo con passante elettrico interno;
- Catodo con passante elettrico esterno.

Solo il secondo si è rivelato adatto a lavorare ad elevate temperature.

La validità del nuovo sistema è stata verificata caratterizzando i film dal punto di vista delle proprietà elettriche superconduttive e delle proprietà microstrutturali:

- I valori di RRR e T_c dei film depositati sono risultati essere piuttosto bassi. Le cause possibili sono quattro:
    1. degasamento della cavità a causa delle elevate temperature;
    2. diffusione nel film di niobio di atomi di silicio e ossigeno dal substrato di quarzo;
    3. bombardamento elettronico del film in crescita;
    4. target di niobio inquinato.
- L'analisi tessiturale e quella al profilometro hanno inoltre evidenziato dei problemi derivanti dall'effetto di schermo delle wing.
- L'analisi microstrutturale ha evidenziato una dimensione dei grani maggiore nei film cresciuti in regime di emissione termoelettronica.
- Il valore di RRR dei film cresciuti in regime di emissione termoelettronica sembra essere influenzato dal parametro di cella. Più è vicino al valore del niobio massivo e più elevato è il valore di RRR.
- L'aumento del campo magnetico da 400 a 1000 Gauss non ha comportato un aumento dello sputtering-rate. Se ne deduce che in configurazione di emissione termoelettronica, con un campo di 400 G, si raggiunge la pressoché totale ionizzazione del gas che compone il plasma.

Dai risultati ottenuti emergono le linee di sviluppo da perseguire:

- costruire un Post Magnetron con wing aperte per eliminare l'effetto di schermo;
- effettuare analisi SIMS per verificare la presenza di silicio e ossigeno diffusi nel film dal quarzo;
- utilizzare substrati di zaffiro al posto di quelli di quarzo per prevenire la diffusione di silicio e ossigeno nel film in crescita;
- inserire un tubo raffreddato di bias che funga da collettore di elettroni per ridurre il bombardamento elettronico del film;
- analizzare il target al fine di verificarne il valore di RRR ed eventualmente costruirne uno nuovo;
- raffreddare in modo più efficiente la cavità.

Si prevede che, una volta individuata e risolta la causa dell'inquinamento dei film, i valori di RRR diventino maggiori di quelli dei film ottenuti con il sistema tipo CERN standard. Solo dopo aver ottenuti film ad elevata purezza potremmo passare alla progettazione di un sistema di movimentazione del Post Magnetron che consenta la deposizione su tutta la superficie della cavità. Terminata poi questa seconda fase di ottimizzazione della deposizione sarà finalmente possibile depositare una cavità di rame e misurarne le caratteristiche.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

[1] B. Aune et al. "*Superconducting TESLA cavities*", Phys. Rev. Spec. Top. Acc. Beams PRSTAB 3 (2000) 092001

[2] Dieter Proch, *"Superconducting cavities for accelerators"*, Rep. Prog. Phys. 61 (1998) 431–482

[3] Lynton E. A. "*Superconductivity*", Ed. John Wiley & Sons, 1962,New York.

[4] D.C. Mattis e J. Bardeen, Phy. Rev. 111,412 (1958)

[5] V. Palmieri, "*Superconducting Resonant Cavities*", European training on technologies and industrial application of superconductivity, LNL_INFN (REP) 051/91, Sept. 1991.

[6] H. Padamsee, J. Knobloch, T. Hays, RF Superconductivity for Accelerators, John Wiley & Sons, New York, Stati Uniti, 1998.

[7] Warren Desorbo, *"Effect of Dissolved Gases on Some Superconducting Properties of Niobium"* Physical Review, vol. 132, Issue 1, pp. 107-121 (1963).

[8] Genfa W, H. Lawrence Phillips, John Ficenec, James R. Heflin, David Jenkins, Ronald M. Sundelin*, "Energetic Deposition of Niobium Thin Film in Vacuum", B*lacksburg, Virginia, June 14, 2002

[9] V. Palmieri, "Review of fabrication of SC cavity structures", Proceedings SRF Workshop, KEK Tokyo (Japan) 2001

[10] Hasan Padamsee, *"The science and technology of superconducting cavities for accelerators"*, Supercond. Sci. Technol. 14 (2001) R28–R51

[11] C. Benvenuti, S. Calatroni, P. Darriulat, M.A. Peck, A-M Valente, C.A. Van't Hoff *"Study of Residual Surface Resistance of Niobium Films at 1.5 GHz"*, Physica C 351 (2001) 421-428

[12] H. Safa, *"High field behaviour of SCRF cavities",* Proceedings SRF Workshop, KEK Tokyo (Japan) 2001

[13] V. Palmieri, "Q-drop: an analysis starting from elementary fundamental theory", Proceedings on 12-th SRF Workshop, KEK Tokyo (Japan) 2001

[14] John A. Thornton, *"Coating Deposition by Sputtering"*, Hanbook of plasma processing technology, Stephen M. Rossagel, Jerome J. Cuomo and William D. Westwood eds, Noyes Publications, 196, (1990)

[15] Gottfried K. Wehner, Gerald S. Anderson, *"The Nature Of Physical Sputtering"*, Handbook of thin film technology, McGraw hill, 3:16, (1970)

[16] P.J. Martin, *Handbook of Thin Film Process Technology, 1997,* Noyes ed.

[17] E. Nasser *"Fundamentals of Gaseous Ionization and Plasma Electronics"*, Wiley-Interscience, 1971

[18] J. S. Fan, R. S. Bailey, and C. E. Wickersham, Jr., *"New Developments and Applications for Sputtering Targets at Tosoh SMD"*, presented at Semicon-China, November 1997 (published, in Reference 3, C)

[19] B. Ferrario, *"Introduzione alla Tecnologia del Vuoto"* 2° ed. 1999 Patron Editore, Bologna

[20] M. Poitevin, G. Lemperiere, J. Tardy, *"Influence of substrate bias on the composition, structure and electrical properties of reactively dc sputtered TiN films"*

[21] G. Heim, E. Kay, *"Ion implantation during film growth and its effect on the superconducting properties of niobium"*, J. Vac. Sci. Technol., vol 15 No. 2, march-april 1978

[22] J. A. Thornton, A.S. Penfold, *"Cylindrical Magnetron Sputtering"* ,

[23] A. Frigo, *"Nuove configurazioni da sputtering per film sottili di niobio in cavità acceleratici per collider lineari di nuova generazione"* tesi di laurea discussa alla facoltà di Scienze MM.FF.NN. dell'Università degli Studi di Padova, A.A. 2004/2005.

[24] V. Palmieri, *"The Classical Superconductivity: Phenomenology of Low Temperature Superconductors"*, European training on technologies and industrial application of superconductivity, A. Barone, A. Morini, L. Frunzio eds., World Publishing Co. Singapore (1992) 1-34.

[25] G. Lanza, "*Superconduttività in radofrequenza applicata alle cavità acceleratrici: deposizione per sputtering di film sottili di niobio e relative correlazione fra morfologia, microstruttura e proprietà elettriche*", tesi di laurea discussa alla facoltà di Scienze MM.FF.NN. dell'Università degli Studi di Padova, A.A. 2003/2004.

[26] V.Palmieri, V.L.Ruzinov, S.Yu.Stark, O.B.Malishev, L.Badan, R.Preciso, A.M.Porcellato, "Superconducting Niobium Thin Film Sputtering Onto Copper Quarter Wave Resonators for Heavy Ion Accelerators", IEEE Trans. on Appl. Sup. 3, 1 (1993) 193

[27] Paul S. Prevey, *X Ray Diffraction Residual Stress Techniques*, Metals Handbook, 10, Metals Park, OH, American Society for Metals, 1986. pp. 380-392.

[28] *"Crash Course of Texture"*, www.texture.de.

[29] Bonissoni, Ricci-Bitti, *La Diffrattometria dei Raggi X per Materiali Policristallini, aspetti pratici*, ed. Tecniche Nuove, Milano 1988.

[30] L. I. Maissel, R. Glang, *Handbook of thin film technology*, Mc Graw-Hill book company, 1970

[31] D. Tonini, C. Greggio, G. Keppel, F. Laviano, M. Musiani, G. Torzo V. Palmieri, "*Morphology of niobium films sputtered at different target – substrate angle"*, Proceedings of 11th Workshop on RF superconductivity, Lubeck (Germany) 2003

[32] G. Keppel, M. Musiani, N. Patron, V. Palmieri, D. Tonini, G. Torzo, "Comparison between morphology of superconducting niobium films deposited by magnetron sputtering and cathodic vacuum arc"

[33] D. Tonini, "*Morfologia di film di niobio depositati per sputtering a differenti angoli target-substrato*" tesi di laurea discussa alla facoltà di Scienze MM.FF.NN. dell'Università degli Studi di Padova, A.A. 2002/2003.

[34] M. T. Domonkos, *PhD Thesis* at the University of Michigan, 1990.

[35] TRI-MAG Sputtering Source, manufactured by L. M. Simard, Santa Barbara, CA 93111.

[36] E. J. McClanaham, Batelle Northwest, presented at American Vacuum Society Symposium, San Diego, CA, 1984.

[37] J. J. Cuomo, S.M. Rossnagel, *J. Vac. Sci. Technol.,* A 4(3), May/June 1986.

[38] W. Bradley, M. Cecconello,*Vacuum* 49, 315 (1998).

[39] W. Bradley, Surf. Coat. Technol., 120-121 November 1999.

[40] W. Bradley, D. M. Willet, Y. A. Gonzalvo, *J. Vac. Sci. Technol.,* A 17(6),Nov/Dec 1999.

[41] *J. Musil, A. Rajsky, A.J. Bell, J. Matous, M. Cepera, J. Zeman, J. Vac. Sci. Technol. A, 14(4), (1996)*

[42] T. Asamaki, R. Moti, and J. Takagi, Jpn. J. Appl. Phys. 33, 2500 (1994)

[43] J. Musil, J. Vlcek, V. Jezec, M. Benda, M. Kolega, and R. Boomsma, Surf. Coating Technol. 76-77, 274 (1995)

[44] N. Patron, "*Realizzazione di dispositivi tipo Hollow Cathode per il potenziamento di sorgenti Magnetron*" tesi di master discussa alla facoltà di Scienze MM.FF.NN. dell'Università degli Studi di Padova, A.A. 2004/2005.

[45] V. Palmieri, *Part. Accel.*, 53, 217 (1996)

Ringraziamenti

Dare alle stampe questo mezzo chilo di fogli mi ha liberato di un piacevole periodo in cui ho mescolato sentimenti quali l'eccitazione, l'angoscia, la paura di non farcela e la felicità per ogni passo che mi avvicinava al traguardo.

Non ripenserei con piacere agli ultimi mesi, al periodo dell'università, e ai miei quasi venticinque anni, se non fossi sempre stato circondato da splendide persone con cui ho stretto un legame più o meno profondo. Questo gruppo di persone nell'ultimo anno si è infoltito di amici che spero di non lasciare mai.

Prima di chiunque altro devo però ringraziare coloro i quali non ho mai ringraziato abbastanza. Le due persone che non mi hanno mai lasciato solo un istante, hanno sempre creduto e investito in me, senza chiedere mai nulla in cambio, se non la mia felicità. Sono e sarò sempre in debito con i miei genitori, soprattutto perché a voce mai riuscirò a ringraziarli per tutto il bene che mi hanno dato.

Grazie anche alla mia sorellina preferita:in bocca al lupo per la nuova avventura e per il tuo primo esame!

Grazie a nonna Ambrogina, solo lei sa quanto bene mi vuole!

Ringrazio i miei zii Gianpietro e Chynthia, e i miei cuginetti Andrea ed Erica, che stanno crescendo a vista d'occhio, ma rimangono sempre affettuosissimi.

Un grazie particolare al Barba Mano, che sarebbe molto fiero di me oggi.

Ringrazio sentitamente il professor Palmieri; è una persona che stimo molto sia per le indiscusse capacità professionali, sia per la dedizione totale ai propri studenti: nonostante la nascita di una figlia e un'agenda piena di impegni, ha sempre trovato il tempo per correggere questa tesi. Ora che mi sono laureato spero si prenda un periodo di riposo.

In questo intenso anno di lavoro ho avuto il piacere di rincontrare vecchi amici e conoscerne di nuovi. Tutti hanno dato del loro meglio per rendere il clima del laboratorio il più conviviale possibile.

Grazie al mio correlatore Niccolò per la sua forza bruta che ha risolto più di qualche problema.

Ringrazio Andrea perché esiste. Ha fatto le pulci al mio lavoro e mi è stato di grande aiuto in molte occasioni. Ma il grazie è soprattutto perché non avevo mai conosciuto una persona capace, in così poco tempo, di influenzare le mie scelte e modificare il mio modo di essere e pensare. Non so in futuro come farò senza i suoi preziosissimi consigli.

Ringrazio Giorgio, il Deus ex machina *dei laboratori: non c'è problema che non sappia risolvere o by-passare. Devo soprattutto ringraziarlo per le lunghe colazioni e le serate passate assieme.*

Un grandissimo grazie a Judilka, regina dell'Argon, che ha ritardato la partenza per assistere alla mia discussione. Non ho parole! Grazie perché ti sei dimostrata una bellissima persona, che ha saputo sollevare il mio morale quando era a terra per poi distruggermelo a ping pong...

*Grazie a Vanessa per i dolci e il pomeriggio perso a fare la copertina della tesi (la prima correlatrice non si scorda mai...), ad Elena perché mi fa ridere (la cosa è reciproca però), a Paolo con cui forse tornerò a nuotare prima o poi, a Silvia D.A. e alla splendida Alice, a Giulia che mi ha analizzato un sacco di campioni, a Nicola per aver sospeso la manutenzione del PPMS, a Silvia M. per la pazienza e i discorsi sulla psicologia, a Fabrizio dispensatore di ottimi consigli, a deejay Guidolin (non fosse per lui forse sarei già laureato a quest'ora!), a Christian che "*a son de dai e dai*" ha riparato il mio vecchio pc. Grazie anche ai meccanici dell'officina (Ale, Marigo e Gastone) a cui devo quanto meno una birra, considerato che la vostra foto sulla tesi è stata cestinata dal redattore capo...*

Grazie a tutti i professori del corso di Scienza dei Materiali e a tutti i miei docenti passati, in special modo il professor Fignon e la maestra Mavi, che non smetterò mai di ringraziare per avermi

trasmesso il piacere della conoscenza. Devo anche qualcosa al Professor Gregoris e alle sue preziose regole della buona scrittura se questo lavoro si presenta con un numero di orrori ortografici accettabile.

Ringrazio Gianpi per avermi sempre sopportato; fido compagno di stanza, amico su cui posso sempre contare. Mi spiace che negli ultimi anni i nostri rispettivi impegni abbiano drasticamente ridotto le nostre lunghe chiacchierate su qualsiasi argomento degno e non degno di conversazione; spero che l'andar del tempo ci riconsegni questi momenti.

Ringrazio inoltre Gianpi per avermi fatto conoscere i giovani medici (Fede, Lehandro, Teresa, Annalisa, Boetto, Mary e Paola) che a loro volta devo ringraziare per aver colorato le miei grigie serate padovane.

Grazie agli amici di Montereale (Nicola & Diana, Cicci & Stefania, Alberto, Giovanni, Fabio, Elena) che ancora si ricordano di me nonostante non li veda da settimane.

Grazie agli scienziati e scienziatandi dei materiali: dott. Giorgio, dott.sa Ida, Antonella. Essendo in pochi siamo diventati qualcosa più che colleghi e spero la nostra amicizia vada avanti nonostante la divergenza dei nostri percorsi.

Ringrazio Matteo (anche per le colazioni del sabato mattina), Michi Michi (& Gal Gal), Ale & Michi & Sofia (auguri e speriamo nasca il 13), Unda dal portafoglio efficiente, Chiara, Stefi, Andrea x 2, Enrico, Alessio, Sara, per avermi da subito fatto sentire parte integrante del gruppo.

Un grazie alla famiglia Zabadneh che mi ha sostentato con lauti pasti, evitando che i pantaloni del vestito mi andassero ancora più larghi...

Grazie a Gra che vedo sempre meno, ma sempre con lo stesso piacere. Ora che mi sono laureato forse avrò un po' più di tempo per "bere una cosa" a Pordenone.

Grazie ai miei coinquilini passati (Barbara, Rita, Grazia, Maria) presenti (Francesca, Francesca bis, Giacomo) e futuri (?) per avermi sempre (a volte con fatica) sopportato.

Last but not least *Nadia. Ti ringrazio per aver aperto i miei orizzonti, per aver creato questo nuovo mondo attorno a me, fatto di gioia di vivere e piacere dell'avvenire. Ammiro ed invidio la tua capacità di sorprendermi sempre. Grazie per aver eliminato molte delle mie insicurezze e per aver sempre cercato di condividere tutte le tue esperienze. Grazie soprattutto per come mi ami e per come sai farti amare.*

Dimenticavo: grazie a Willy, il mio cagnolino, che mi riempie di feste ad ogni ritorno a casa. Forse riuscirò a coccolarti un po' più di quanto ho fatto ultimamente.

Grazie infine a tutti coloro che non ho ringraziato, ma che in cuor loro sanno di averlo meritato.