

Università degli studi di Padova

Facoltà di Scienze MM.FF.NN.

Corso di Laurea in Scienza dei Materiali

TESI DI LAUREA

SUPERCONDUTTIVITA' IN RADIOFREQUENZA
APPLICATA ALLE CAVITA' ACCELERATRICI: I
MATERIALI A15 COME POTENZIALE
ALTERNATIVA AL NIOBIO

Relatore: Prof. V. Palmieri

Correlatore: Prof. R.G. Sharma

Candidata: Silvia M. Deambrosis

N° matr.: 436312/MT

Anno Accademico 2003/04

INTRODUZIONE

CAPITOLO 1

FONDAMENTI DI SUPERCONDUTTIVITÀ RF E CAVITÀ RISONANTI SUPERCONDUTTIVE 9

1.1 La resistenza superficiale 11

1.2 Il campo di breakdown 13

1.3 Superconduttori RF 13

CAPITOLO 2

SUPERCONDUTTIVITÀ IN RADIOFREQUENZA 15

2.1 La resistenza superficiale 15

2.1.1 La resistenza superficiale BCS 16

2.1.2 Dissipazioni resistive residue 19

2.2 Il campo magnetico critico RF 21

CAPITOLO 3

I MATERIALI A15 25

3.1 Struttura 26

3.2 La fase A15 29

3.3 Trasformazioni di fase 30

3.4 La temperatura critica superconduttiva T_C 31

3.4.1 Risultati sperimentali 31

3.4.2 Diagrammi di fase e temperatura critica 34

3.4.3 Teoria della T_C per i composti A15 44

3.5 Il campo critico H_{C2} 45

3.6 La densità di corrente J_C 47

CAPITOLO 4

IL SISTEMA Mo-Re 49

4.1 Caratteristiche fondamentali 49

CAPITOLO 5

METODI DI PREPARAZIONE DI MATERIALI A15 OMOGENEI PER APPLICAZIONI RF 54

5.1 Metodi di preparazione degli A15 55

5.2 Scelta del composto A15 56

5.3 Scelta del metodo 57

CAPITOLO 6

APPARATI STRUMENTALI COSTRUITI 58

6.1 Fornace ad arco 58

6.2 Sistema per dipping 61

6.2.1 Descrizione del sistema da vuoto 61

6.2.2 Cenni sulla procedura sperimentale 63

6.2.3 Cenni sui risultati ottenuti 66

6.3 Sistema per la deposizione di multilayer 67

CAPITOLO 7

APPARATI STRUMENTALI MESSI A PUNTO DAL CANDIDATO O MODIFICATI E ADATTATI QUALORA GIÀ ESISTENTI 69

7.1 Sistema da vuoto a quattro camere 69

7.2 Suscettometro 78

CAPITOLO 8

APPARATI DI MISURA E CARATTERIZZAZIONE UTILIZZATI 81

8.1 Profilometro 81

8.2 Microscopio elettronico a scansione 82

8.3 Diffrattometro 82

CAPITOLO 9

MO-RE : RISULTATI SPERIMENTALI	83
9.1 Target	83
9.1.1 Composizione	83
9.1.2 XRD	84
9.1.3 $\text{Mo}_{75}\text{Re}_{25}$	84
9.2 Deposizione film	88

CAPITOLO 10

CONCLUSIONI	137
Appendice	142
WBS	
Bibliografia	143

Ringraziamenti

INTRODUZIONE

Il prossimo *Linear Collider*, pensato per funzionare con migliaia di cavità risonanti sarà la più grande macchina acceleratrice di particelle mai concepita. Producendo collisioni tra elettroni e positroni ad energia del TeV, costituirà uno strumento fino a pochi anni fa inimmaginabile nell'ambito dello studio di questioni di grande rilievo come la natura fondamentale di materia, energia, spazio e tempo. Ma l'unica reale possibilità che un tale ciclopico disegno di macchina acceleratrice venga finanziato, gestito e reso operativo è che la gestione scientifico-finanziaria del progetto sia internazionale.

Le tecnologie finora proposte per il collider lineare al TeV sono due: la prima - il Global Linear Collider (GLC) in ASIA ed il Next Linear Collider (NLC) negli USA - che prevederebbe strutture acceleranti normal-conduttive in rame; la seconda - TESLA in Europa o negli Stati Uniti - che invece prevede l'utilizzo di cavità risonanti superconduttrici di niobio massivo.

Sul problema si dibatte da almeno un lustro, ma è di questa estate la sensazionale notizia che la somma autorità nella comunità delle alte energie, l'ICFA ovvero l'International Committee for Future Accelerators, ha deciso quale tecnica utilizzare per l'effettiva realizzazione del nuovo collider. Le parole del Chairman della Commissione, riunitasi a Pechino ad Agosto 2004 furono: "*Both the 'warm' X-band technology and the 'cold' superconducting technology would work for a linear collider. At this stage it would be however too costly and time consuming to develop both technologies toward construction. On the basis of our assessment, we recommend that the linear collider design will be based on the superconducting technology.*"

E' una decisione per certi versi inaspettata, ma assolutamente cruciale per l'orientamento della politica scientifica di vari laboratori nazionali a livello mondiale. Si parla di riconversione per chi sviluppava "cavità calde" e di potenziamento per chi invece già lavorava "con il freddo". La Panel recommendation recita ancora: "*The decision was a difficult but necessary one. It opens the way for the world particle physics*

community to unite behind one technology and concentrate our combined resources on the design of a superconducting-technology linear collider." La superconduttività giocherà un ruolo da leone nella politica dei futuri acceleratori di particelle, passando da tecnologia utilizzata per costruire al massimo 250 cavità a tecnologia utile per la costruzione di circa 20,000 cavità. E a tal punto, inevitabilmente il mondo scientifico rivolgerà l'attenzione allo sviluppo di nuove tecnologie di fabbricazione delle cavità o al problema della riduzione dei costi.

Negli ultimi dodici anni, il laboratorio di Superconduttività dei Laboratori Nazionali di Legnaro dell'Istituto Nazionale di Fisica Nucleare, presso cui si è svolto questo lavoro di tesi, è stato attivamente coinvolto nello studio del problema della riduzione dei costi delle tecniche di fabbricazione di cavità superconduttrici. Ora, il rinnovato interesse della comunità scientifica verso le strutture risonanti superconduttive costituirà un ulteriore incentivo.

La necessità di fabbricazione a basso costo, ad alta riproducibilità e di facile trasferibilità all'industria ha portato alla realizzazione e all'utilizzo di cavità acceleratrici di niobio depositato per sputtering su rame. Le cavità a film sottile rappresentano un grande vantaggio rispetto al caso del niobio massiccio sia in termini di costi che di prestazioni. Oltre ad essere caratterizzate da un valore più elevato del fattore di qualità Q (rapporto tra l'energia immagazzinata e la potenza dissipata per ogni ciclo di radiofrequenza immessa all'interno della cavità stessa), le cavità di niobio depositato su rame mostrano sia una maggiore stabilità meccanica che una migliore conducibilità termica. Il problema però è costituito dal fatto che il fattore di merito crolla irrimediabilmente e con decadimento esponenziale all'aumentare del campo accelerante. Questo fenomeno, d'origine ancora non spiegata, fa sì che la soluzione Nb/Cu sia utile solo per macchine acceleratrici circolari ove il consumo di potenza è molto più importante del campo accelerante. Infatti, mentre nel caso di macchine lineari il campo accelerante determina direttamente il numero di cavità, in acceleratori circolari, per raggiungere l'energia voluta, basta solo far girare il fascio più volte nella macchina.

Una volta che saranno compresi i motivi che conducono ad un tale comportamento (probabilmente legato alla microstruttura del film [1,2]) e sviluppata una tecnica che permetta di impedire il decadimento del fattore Q , sarà comunque necessario tener conto di un fatto ulteriore.

La grossa limitazione delle applicazioni della superconduttività in radiofrequenza, infatti, è dovuta alla necessità di utilizzo dell'elio liquido per il raffreddamento sotto la temperatura critica. Le difficoltà aumentano notevolmente nel momento in cui si presenta la necessità di raggiungere temperature inferiori al punto in cui l'elio diviene superfluido. Nel caso della superconduttività applicata alle cavità acceleratrici in radiofrequenza si ottengono gradienti di accelerazione di 40MV/m e fattori di merito dell'ordine di 10^{10} solo se la temperatura risulta pari a 1.8K

Il presente lavoro di tesi si colloca nell'ambito della ricerca di superconduttori che offrano prestazioni migliori del niobio, alle temperature operative di 4.2K anziché 1.8K. I materiali **A15**, aventi formula A_3B , sono composti estremamente promettenti.

I più studiati sono Nb_3Sn , Nb_3Ge e V_3Si che mostrano temperature di transizione pari a 18, 23 e 17.1K rispettivamente. Sia il Nb_3Sn che il V_3Si hanno bassa resistività: nel caso del V_3Si è possibile ottenere un valore del Residual Resistivity Ratio (rapporto fra la resistenza a temperatura ambiente e quella misurata poco prima dell'inizio della transizione superconduttiva) molto elevato (circa 80). E' importante però sottolineare che, solo l'esatta composizione stechiometrica permette di misurare valori di ρ dell'ordine di qualche $\mu\Omega\text{cm}$: una piccola fluttuazione di essa dal 25% al 24% comporta addirittura un drastico aumento della resistività. Il Nb_3Ge è metastabile ed è ottenibile in composizione stechiometrica solo sottoforma di film sottile.

Particolare attenzione merita il sistema Mo-Re che mostra proprietà superconduttive anche al di fuori della composizione stechiometrica. Tali composti mostrano una bassa solubilità per elementi interstiziali, in particolare ossigeno (problema notevole nel caso del niobio), facilitando l'ottenimento di fasi a bassa resistività. Inoltre, sono superconduttori del secondo tipo per cui presentano un elevato valore della lunghezza di coerenza e, rispetto al niobio, hanno un minore coefficiente di emissione secondario.

Nel corso della presente esperienza di tesi si sono depositati, tramite magnetron sputtering numerosi film utilizzando target *arc-melted* a partire da polveri compattate di:

- $\text{Mo}_{75}\text{Re}_{25}$ (26 run di deposizione, circa 60 film),
- $\text{Mo}_{60}\text{Re}_{40}$ (14 run, 28 film),
- $\text{Mo}_{38}\text{Re}_{62}$ (7 run, 14 film)

Per un totale di 47 run e 102 films.

Inoltre si è ottenuto Nb_3Sn servendosi della tecnica di diffusione: piccoli campioni di niobio bulk sono stati immersi in un bagno di Sn fuso e, successivamente sottoposti a trattamento termico. La temperatura di annealing e la velocità del successivo raffreddamento devono essere tali da impedire la formazione di fasi spurie che possono sopprimere il valore della temperatura critica.

Si sono dunque selezionati due composti (Nb_3Sn e MoRe), entrambi si struttura **A15**, per poi studiarne la proprietà superconduttive: i campioni sono stati ottenuti servendosi di due tecniche completamente differenti: in un caso la diffusione, nell'altro il processo di sputtering.

CAPITOLO 1

FONDAMENTI DI SUPERCONDUTTIVITÀ RF E CAVITÀ RISONANTI SUPERCONDUTTIVE

In questo capitolo si è pensato di introdurre brevemente la superconduttività applicata alle cavità risonanti per acceleratori di particelle in modo che, l'attento lettore, possa esser più facilmente guidato all'approfondimento di quanto segue.

Le due caratteristiche fondamentali di una cavità risonante sono il campo accelerante E_{acc} ed il fattore di qualità Q_0 . Q_0 non è altro che il rapporto tra l'energia immagazzinata all'interno della cavità (U) e l'energia persa in un periodo (P_c). In altre parole è una misura del numero di oscillazioni necessarie per osservare la dissipazione di tutta l'energia contenuta all'interno della cavità stessa.

In generale si spera di ottenere, sia campi acceleranti particolarmente elevati, che fattori di qualità molto grandi: l'utilizzo di cavità risonanti superconduttive comporta il raggiungimento di valori di Q_0 che possono anche superare 10^{11} .

Introduzione

La costruzione di acceleratori di particelle ad energia sempre maggiore ha portato allo sviluppo di sistemi acceleranti RF in grado di produrre campi elevati a frequenze dell'ordine dei GHz.

Con le strutture RF convenzionali è necessaria una potenza elevata per essere in grado di ottenere campi moderatamente alti. Ciò è legato alle perdite ohmiche che caratterizzano le pareti delle cavità e la relazione esistente tra la potenza dissipata ed il campo viene espressa mediante la seguente formula:

$$P_{diss} = \frac{E_{acc}^2}{R_{sh}}$$

dove P_{diss} (espressa in W/m) non è altro che la potenza per unità di lunghezza dissipata nella struttura, E_{acc} è il campo accelerante effettivo (V/m) e R_{sh} è la shunt impedance per unità di lunghezza (Ω/m).

La shunt impedance è dunque una delle principali figure di merito nel caso di una struttura acceleratrice. Il suo valore dipende dalla geometria della cavità ed è inversamente proporzionale alla resistenza superficiale (R_s) delle pareti interne.

Per un conduttore normale R_s è data da:

$$R_s = \sqrt{\mu_0 \omega \rho}$$

Essendo ρ la resistività del materiale bulk e ω la frequenza di lavoro.

Considerando ad esempio cavità di rame a temperatura ambiente si ha che:

$$R_s = 8 \times 10^{-3} \Omega \quad \text{a } 1 \text{ GHz}$$

$$R_s = 1.4 \times 10^{-2} \Omega \quad \text{a } 2.8 \text{ GHz}$$

$$R_s = 2.4 \times 10^{-2} \Omega \quad \text{a } 8.4 \text{ GHz}$$

Nel caso di una frequenza pari a 2.8 GHz e una shunt impedance pari a 55 M Ω/m , per sostenere un campo di 10 MV/m si richiede una potenza di **1.8 MW/m**: anche se un tale generatore fosse disponibile, l'utilizzo continuo dell'acceleratore sarebbe impedito dalla dissipazione ohmica.

L'unico modo per risolvere in parte il problema è stato quello di servirsi di *materiali superconduttori*.

Sebbene un superconduttore percorso da corrente alternata non abbia resistenza nulla ma manifesti dissipazione, strutture acceleratrici di Nb hanno permesso di raggiungere facilmente valori molto piccoli di resistenza superficiale ($R_s \sim 10^{-9} \Omega$): in tal caso la potenza richiesta, per sostenere un campo di 10 MV/m (vedi esempio sopra riportato) risulterebbe ridotta a meno di **5.5 kW/m**.

Nel caso di strutture superconduttive la shunt impedance ed il campo accelerante sono rispettivamente limitati da due grandezze: la resistenza superficiale e il campo magnetico critico RF. Pertanto è bene considerare le caratteristiche che necessariamente deve presentare un superconduttore per avere bassa R_s ed elevato $H_{RF, crit}$.

1.1 La resistenza superficiale

R_s viene definita mediante la relazione:

$$P_d = \frac{1}{2} \frac{H^2}{R_s}$$

Dove P_d è la potenza dissipata per unità di area (W/cm^2), H è il campo magnetico superficiale RF ed R_s è la resistenza superficiale (Ω/cm^2).

Se la temperatura di lavoro è diversa da zero, R_s assume valore finito in quanto non tutti gli elettroni sono accoppiati (teoria BCS).

Il campo magnetico *alternato* all'interno del superconduttore induce un campo elettrico *ac*: in presenza di esso gli elettroni normali dissipano energia per effetto Joule (come nel caso dei conduttori normali).

Si trova come la resistenza superficiale sia composta da due termini: la *resistenza BCS* che dipende sia dalla frequenza che dalla temperatura e la *resistenza residua* (R_{res}) che, dato un materiale risulta costante (in particolare non mostra dipendenza da T).

Un'espressione della resistenza BCS si trova servendosi del modello a due fluidi. Esso prevede che la densità di corrente totale possa essere data dalla somma di densità di corrente "normale" e densità di corrente "superelettronica".

Si assume che l'energia dei fotoni sia molto inferiore all'energy gap e che i valori di temperatura e campo siano sufficientemente bassi in modo tale che le correnti di schermo siano dominate dalle supercorrenti.

Considerato ciò:

- La distribuzione del campo elettromagnetico all'interno del superconduttore è determinata dai superlettroni;
- Le dissipazioni di carattere resistivo (dovute ad una tale distribuzione del campo) sono determinate dagli elettroni normali. I superlettroni, infatti, non trasportano entropia e non dissipano calore.

L'andamento del campo all'interno del superconduttore è dato dalla seguente equazione:

$$B = B_0 \times e^{-z/\lambda}$$

B_0 rappresenta l'ampiezza del campo magnetico superficiale, mentre λ è la lunghezza di penetrazione di London (ovvero quanto il campo penetra all'interno del superconduttore).

$$\lambda = \left(\frac{m}{\mu_0 \times n_s \times e^2} \right)^{1/2}$$

Il corrispondente campo elettrico diviene:

$$E = \omega \mu_0 \lambda B$$

Le perdite ohmiche sono legate agli elettroni normali che si muovono in presenza di questo campo elettrico, ma solo in superficie entro la lunghezza di penetrazione λ .

La resistenza residua è costante, dipendente dal materiale considerato e legata alle proprietà dello stesso in modo complicato. Varia a seconda della distribuzione delle correnti di schermo all'interno del superconduttore e del modo in cui l'energia viene assorbita dagli elettroni normali. Dipende sia dal valore del libero cammino medio elettronico l , che da quello della lunghezza di coerenza ξ .

ξ è la distanza entro la quale gli "elettroni si sentono" ed agiscono in cooperazione. Campioni estremamente puri presentano transizioni superconduttive ripide: ciò è legato alla cooperazione di un gran numero di elettroni, dunque ad un valore elevato della lunghezza di coerenza.

Si verifica sperimentalmente e si dimostra che R_{res} è minima quando $l \sim \xi$ e cresce per valori maggiori di l : agendo sul valore del libero cammino medio elettronico è possibile ottenere bassi valori di R_{res} . l viene massimizzato riducendo la concentrazione delle impurezze, i difetti, le inomogeneità composizionali.

1.2 Campo di breakdown

Il superconduttore è caratterizzato dalla presenza di un campo magnetico al di sopra del quale esso risulta normale. I limiti sono intrinseci in quanto legati al superconduttore stesso, oltre che a fenomeni termici o elettronici parassiti che coinvolgono la struttura.

Il campo accelerante risulta proporzionale all'ampiezza del campo magnetico in superficie: se viene superato un certo valore critico, la zona superficiale torna normale. Le perdite di carattere resistivo possono fare in modo che il calore sviluppato sia tale da comportare il ritorno allo stato normale dell'intera struttura.

1.3 Superconduttori RF

Un comportamento del superconduttore cambia a seconda che sia $\xi > \lambda$ oppure $\xi < \lambda$. Detto $K_{GL} = \frac{\lambda}{\xi}$ il parametro di Ginzburg-Landau, se $K_{GL} < \frac{1}{\sqrt{2}}$, si parla di *superconduttori di Pippard* o del *primo tipo* (elementi puri con un grande valore di l).

Se $K_{GL} > \frac{1}{\sqrt{2}}$ si ha la classe di superconduttori (*di London* o del *secondo tipo*) che include leghe, composti intermetallici (l piccolo) e alcuni metalli di transizione (basso valore di ξ).

I superconduttori di secondo tipo sono caratterizzati dalla presenza di due campi critici: $H_{c1}(T)$, al di sotto del quale il materiale è totalmente superconduttivo e $H_{c2}(T)$, al di sopra del quale il campione è completamente normale ($H_{c2}(T) > H_{c1}(T)$).

Il campione, in presenza di un campo il cui valore sia compreso tra $H_{c1}(T)$ e $H_{c2}(T)$ (essendo $T < T_c$), mostra un effetto Meissner incompleto (*stato misto*). Questo è caratterizzato dalla penetrazione del campo magnetico attraverso una complicata struttura microscopica di sottili filamenti normal-conduttivi, circondati dalla regione superconduttiva. Tali filamenti sono detti "vortici".

I superconduttori RF operano nella zona il cui si abbia effetto Meissner. Il campo critico RF può essere maggiore di H_{c1} : si tratta di un effetto analogo a quello del superheating e si osserva nel momento in cui, il tempo richiesto dai flussioni per penetrare all'interno del materiale è molto maggiore della frazione di cicli RF durante i quali il campo è superiore ad H_{c1} . Se si ha una superficie estremamente liscia ed

uniforme non si formano i centri di nucleazione necessari all'entrata dei flussioni finchè il campo esterno non è aumentato fino al valore del campo di superheating.

Si richiede inoltre che tali superconduttori siano caratterizzati da un elevato grado di uniformità compositiva per evitare la presenza di spot che mostrino una riduzione dell'energy gap e, quindi un basso valore di campo critico .

La conducibilità termica di essi deve essere elevata per trasportare via il calore prima che la temperatura superficiale cresca eccessivamente. Tale condizione è meno stringente nel caso in cui il superconduttore sia depositato come film sottile (su un substrato ad alta conducibilità termica).

CAPITOLO 2

SUPERCONDUTTIVITÀ IN RADIOFREQUENZA

Un materiale candidato per applicazioni di superconduttività in RF non solo deve essere un buon superconduttore (elevata T_c), ma anche un buon metallo nello stato superconduttivo a bassa temperatura.

2.1 La resistenza superficiale

Un superconduttore, portato al di sotto della temperatura critica T_c diviene un conduttore perfetto solo nel caso in cui la frequenza della corrente che lo attraversa sia pari a zero. Se $\omega \neq 0$ il superconduttore evidenzia dissipazioni di carattere resistivo.

Secondo la teoria classica dell'effetto pelle, nel caso di metalli normal-conduttivi, in regime normale, ad un certo valore di frequenza angolare ω , l'impedenza superficiale può essere scritta come:

$$Z_n = \frac{1-i}{\sigma_n \delta} = \left(-i \right) \frac{\rho_n}{\delta}$$

essendo $\sigma_n = 1/\rho_n$ la conducibilità *dc* alla temperatura di lavoro e δ la profondità di penetrazione della radiazione oscillante:

$$\delta = \sqrt{\frac{2}{\mu \omega \sigma_n}}$$

Il risultato, valido nel caso di metalli normal-conduttivi, può essere facilmente esteso ai superconduttori andando a sostituire σ_n con la conducibilità complessa $\sigma_1 - i\sigma_2$.

Considerando T la temperatura di lavoro e T_c la temperatura di transizione superconduttiva, Nam [3] ha espresso la resistenza superficiale servendosi della seguente formula approssimata (valida per $T < T_c/2$):

$$\frac{R_s}{R_n} = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\frac{\sigma_1}{\sigma_n}}{\left(\frac{\sigma_2}{\sigma_n}\right)^{\frac{3}{2}}}$$

2.1.1 La resistenza superficiale BCS

Nell'ambito dell'estensione della teoria BCS a frequenze finite, Mattis e Bardeen [4] ricavarono due relazioni integrali in grado di fornire la conducibilità complessa di un superconduttore.

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

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

dove

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{E/K_B T}}$$

e

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

Δ è l'energy gap superconduttivo. Esso compare all'interno della relazione

$$2\Delta = sK_B T_c$$

in cui è dipendente dalla temperatura critica attraverso il fattore di *strong coupling* s che risulta pari a 3.52 nel caso di superconduttori “*weak coupling*” mentre può raggiungere anche il valore di 4.4 per i superconduttori “*strong coupling*”.

I due integrali σ_1/σ_n e σ_2/σ_n sono facilmente calcolabili numericamente [5]. In regime di effetto pelle normale, per $\hbar\omega \ll 2\Delta$ essi possono essere approssimati [6] dalle espressioni analitiche seguenti:

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_n} = \left[\frac{\frac{2\Delta}{K_B T}}{\left(1 + e^{-\Delta/K_B T}\right)} \right] e^{-\Delta/K_B T} \ln \frac{\Delta}{\hbar\omega}$$

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_n} = \frac{\pi\Delta}{\omega} \tanh \frac{\Delta}{2K_B T}$$

Con un po' di algebra si arriva ad una formula valida solo nel caso in cui sia $T < T_c/2$:

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

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

Sebbene approssimata, essa mette chiaramente in evidenza come si ottengano bassi valori di R_{BCS} riducendo la resistività a bassa temperatura ρ_n e aumentando T_c .

In altre parole la teoria BCS predice che un buon candidato per applicazioni superconduttive in RF non solo debba essere un buon superconduttore (elevata T_c), ma anche un buon metallo nello stato normale (bassa ρ_n) a temperatura ridotta.

Essendo R_{BCS} una funzione di ρ_n e T_c , nel caso di materiali a 4.2 K, 500 MHz e un fattore di strong coupling medio pari a 4 è possibile costruire il seguente nomogramma [7]. Scelto un determinato valore di R_{BCS} , sulla curva corrispondente compaiono tutti i materiali con differenti valori di T_c e ρ_n ma aventi la stessa R_{BCS} .

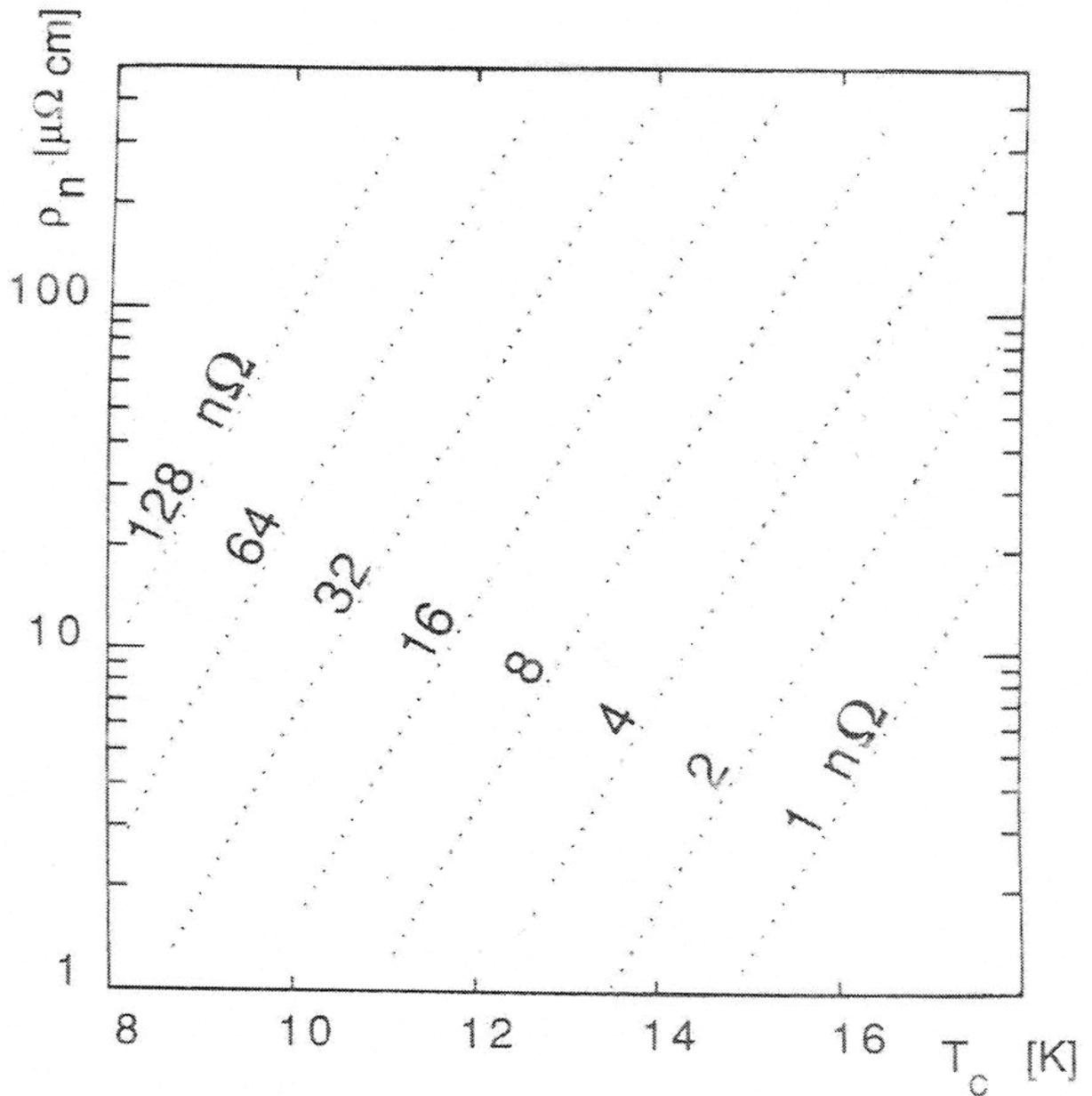


Fig. 2.1- Linee di uguale R_{BCS} a 4.2 K e 500 MHz nello spazio bidimensionale (ρ_n, T_c) . Fissate la temperatura di lavoro ($T = 4.2$ K) e la frequenza ($f = 500$ MHz), R_{BCS} dipende solo dall'energy gap e dalla resistività nello stato normale. La scala di T_c viene scelta per il caso in cui sia $s = 4$. Per confronto, le cavità di Nb presentano una $R_{BCS} = 55$ nΩ.

Dal nomogramma della figura 2.1 appare chiaro come un campione della lega Mo-Re con una percentuale atomica di Re pari al 25% ($T_c = 10$ K e $\rho_n = 7 \mu\Omega\text{cm}$) a 4.2 K e 500 MHz abbia la stessa dissipazione resistiva BCS (~ 32 nΩ) di una lega Mo-Re con una percentuale atomica di Re del 40% caratterizzata da $T_c = 12$ K e $\rho_n = 30 \mu\Omega\text{cm}$. Analogamente, un campione di NbN con $T_c = 16.5$ K e $\rho_n \sim 120 \mu\Omega\text{cm}$ [7] e uno di NbTiN con $T_c = 15.2$ K e $\rho_n = 35 \mu\Omega\text{cm}$ hanno entrambi R_{BCS} pari a circa 5 nΩ.

E' bene sottolineare come le formule sopra riportate risultino valide solo nel caso di superconduttori "sporchi" ovvero quando il rapporto tra la lunghezza di coerenza ed il libero cammino medio risulta molto inferiore all'unità ($\xi/\lambda \ll 1$). Per tali superconduttori i campi e le correnti variano lentamente nello spazio (sulla scala della lunghezza di coerenza). Nel momento in cui $\xi_0/\lambda \geq 1$ gli effetti non locali divengono importanti: l'equazione di London non vale più e la teoria BCS dimostra come la resistenza cresca all'aumentare della purezza del materiale.

2.1.2 Dissipazioni resistive residue

La dipendenza di R_{BCS} da ρ_n e T_c sembra offrire un criterio immediato per selezionare, tra i superconduttori dotati di una temperatura di transizione maggiore di quella del Niobio, quelli più adatti per applicazioni in RF. In realtà, accade che la resistenza superficiale a $T = 0$ non si annulli praticamente mai a causa della presenza di un termine residuo di svariati $n\Omega$ indipendente dalla temperatura.

La resistenza di un superconduttore in radiofrequenza può essere espressa come la somma di due termini:

$$R_s(\omega, T) = R_{BCS}(\omega, T) + R_{res}$$

Nonostante in letteratura si sia detto molto riguardo la possibile origine del termine non BCS, si è ancora molto lontani dalla completa comprensione della stessa. Le perdite parassite sono legate sia a fenomeni di carattere fisico, sia a meccanismi accidentali (polvere, residui chimici, difetti superficiali sulle pareti della cavità) per cui non è possibile trovare una formula che permetta di calcolare la dissipazione resistiva residua.

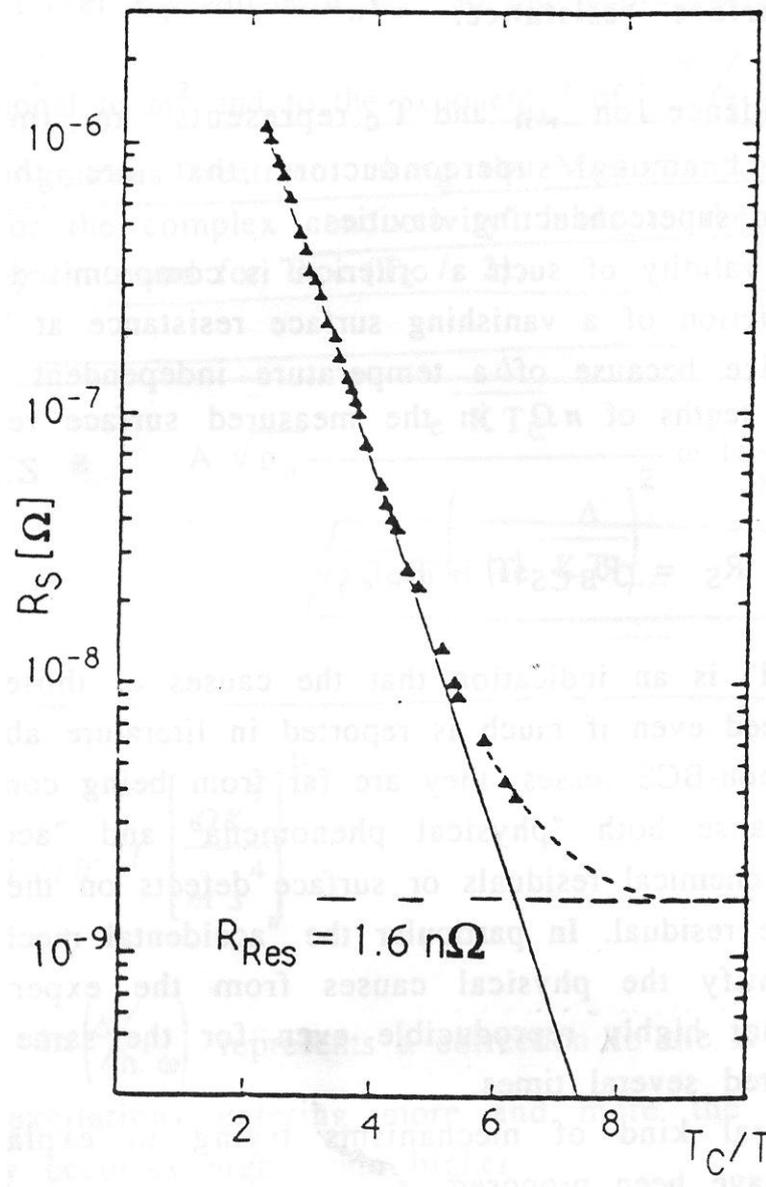


Fig. 2.2- Rappresentazione classica della resistenza residua superficiale: essa è visualizzata mediante la linea tratteggiata. La linea continua rappresenta l'andamento della resistenza superficiale così come previsto dalla teoria BCS.

Dall'analisi di quanto compare in letteratura si deducono comunque alcune interessanti informazioni. R_{res} aumenta al crescere di R_n , ovvero la resistenza superficiale nello stato normale: essa è almeno proporzionale alla radice quadrata di ρ_n . Ne deriva che, tra due differenti materiali con diversi valori di T_c e ρ_n ma dotati della medesima R_{BCS} , quello con la minore ρ_n sia caratterizzato dal valore inferiore di R_{res} .

Tutto ciò rafforza ulteriormente il criterio di selezione dei materiali candidati per applicazioni di superconduttività in RF.

2.2 Il campo magnetico critico RF

Quando gli elettroni condensano nelle coppie di Cooper, lo stato superconduttivo che si ottiene risulta maggiormente ordinato di quello normal-conduttivo. Essendo coinvolti solamente gli elettroni entro $K_B T_c$ rispetto all'energia di Fermi, la differenza di entropia è piccola.

Lo stato superconduttivo, caratterizzato da un minor valore di energia libera rispetto allo stato normale, risulta pari a

$$F = U_{int} - TS$$

dove U_{int} è l'energia interna ed S l'entropia.

Applicando un campo magnetico esterno costante, le supercorrenti fluiscono entro la lunghezza di penetrazione λ_L per annullare il campo all'interno del materiale: questo fenomeno accresce l'energia libera dello stato superconduttivo. Nel momento in cui il campo esterno viene aumentato fino al valore H_c tale per cui l'energia libera dello stato superconduttivo $F_s(H)$ diviene uguale a quella dello stato normale le due fasi sono in equilibrio:

$$F_n(H) = F_s(H) = F_s(H=0) + \mu_0 V_s \int_0^{H_c} H dH$$

Il secondo termine rappresenta il lavoro fatto sul superconduttore per stabilire le correnti di schermo.

$$F_n - F_s = \frac{\mu_0 V_s H_c^2}{2}$$

La teoria BCS conduce ad una espressione per l'energia libera degli elettroni nello stato superconduttivo mediante la quale possono essere derivate varie grandezze termodinamiche, tra cui H_c .

In particolare è possibile calcolare il campo magnetico termodinamico critico a temperatura nulla:

$$\frac{\mu_0 H_c^2}{2} = \frac{3\gamma T_c^2}{4\pi} \left(\frac{\Delta \Phi}{k_B T_c} \right)^2 = 0.236\gamma T_c^2$$

La cosa più importante da notare è indubbiamente la dipendenza di H_c dal valore della temperatura critica.

In assenza di un campo magnetico esterno, la transizione di fase, in corrispondenza della T_c , ha luogo senza una discontinuità dell'entropia (secondo ordine) mentre, se $H \neq 0$ la transizione di fase risulta di primo ordine a $T_c(H)$ ed è caratterizzata dalla presenza di calore latente (dovuto alla discontinuità dell'entropia). La transizione di fase di primo ordine ha origine in corrispondenza di centri di nucleazione.

Sia per la discontinuità dell'entropia, sia a causa della necessità di centri di nucleazione, esiste la possibilità di uno stato superconduttivo metastabile detto "superheated" ovvero si osserva il fenomeno della superconduttività anche per $H > H_c$.

A partire da considerazioni legate all'energia superficiale, è possibile stimare i valori del campo H_{sh} .

Nel caso di un superconduttore di primo tipo l'effetto Meissner persiste oltre il campo critico termodinamico, fino ad H_{sh} , campo in corrispondenza del quale l'energia superficiale per unità di area si annulla.

$$\frac{\mu_0}{2} (H_c^2 \xi - H_{sh}^2 \lambda) = 0, \quad H_{sh} = \frac{1}{\sqrt{k_{GL}}} H_c$$

Nel caso di superconduttori di secondo tipo risulta ancora possibile che l'effetto Meissner sia ancora presente al di sopra di H_{c1} .

Risolvendo le equazioni di GL si ottiene:

$$H_{sh} \approx \frac{0.89}{\sqrt{k_{GL}}} H_c \quad \text{per } k \ll 1$$

$$H_{sh} \approx 1.2 H_c \quad \text{per } k \sim 1$$

$$H_{sh} \approx 0.75 H_c \quad \text{per } k \gg 1$$

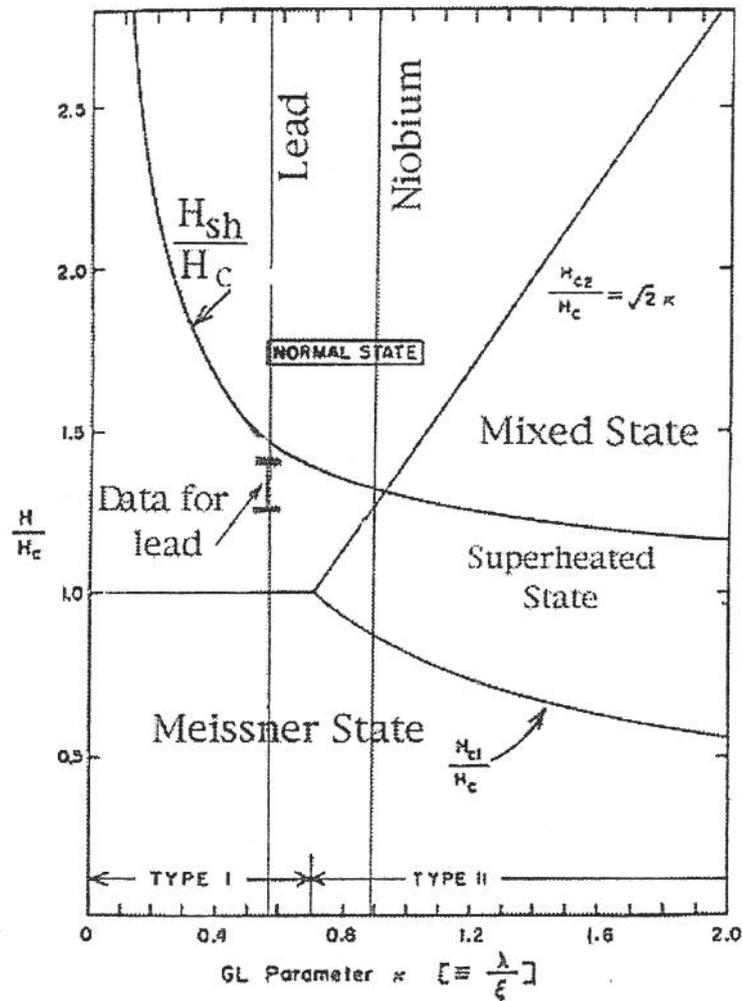


Fig. 2.3 - Diagramma di fase che mostra gli stati di Meissner, normale, misto e superheated. I campi critici (H_{c1} , H_c , H_{c2} e H_{sh}) sono riportati in funzione del parametro di GL.

Oltre al superheating che, comunque è un fenomeno dc, in condizioni RF i campi cambiano rapidamente. Il tempo di nucleazione dei flussoni ($\sim 10^{-6}$ s) è molto lungo rispetto al periodo RF ($\sim 10^{-9}$ s) per cui esiste una forte tendenza dello stato superconduttivo metastabile a persistere fino ad un campo efficace superiore ad H_c .

Essendo dunque teoricamente possibile osservare il fenomeno superconduttivo oltre H_c , ma solamente fino ad H_{sh} ci si aspetta che

$$H_{RF,crit} = H_{sh}$$

E' importante sottolineare come il campo critico RF non dipenda da H_{c2} e che, nel caso della superconduttività RF, sia essenziale lavorare nella zona in cui sia $B = 0$ all'interno del materiale (effetto Meissner).

Tutto ciò conferma il criterio di selezione dei candidati per applicazioni di superconduttività in RF: come sottolineato in precedenza, un materiale dotato di un alto valore di temperatura critica di transizione superconduttiva ha, potenzialmente un campo critico termodinamico elevato e, dunque un H_{sh} elevato.

CAPITOLO 3

I MATERIALI A15

Molti dei materiali A15 si sono rivelati superconduttori. La struttura, la composizione, l'ordine a lungo raggio influenzano le proprietà superconduttive di tali composti. Tra di essi si distinguono gli A15 a base di Nb e V, nonché il sistema Mo-Re.

Introduzione

La superconduttività dei materiali **A15** fu scoperta quando Hardy e Hulm [8] trovarono che il V_3Si mostrava una temperatura critica di transizione (T_c) pari a 17.1K. Il Nb_3Sn , con una T_c di 18.05K, fu individuato da Matthias e dai suoi collaboratori nel corso degli anni successivi [9]: la sua temperatura critica fu poi aumentata fino a 18.3K [10]. Il gruppo di Matthias riuscì inoltre a verificare che la T_c del composto ternario $Nb_3(Al_{0.8}Ge_{0.2})$, in seguito ad un adeguato annealing, risulta superiore ai 20K [11]. Successivamente la temperatura critica dei composti binari è stata progressivamente accresciuta fino a 18.9K nel caso del Nb_3Al [12], 20.3K per il Nb_3Ga [13] e, infine a 23K nel caso del Nb_3Ge [14, 15]. Molti dei composti **A15** noti sono superconduttori.

3.1 Struttura

All'interno della figura seguente compare la struttura di tali materiali: essa viene classificata dai cristallografi come una struttura di tipo Cr_3Si .

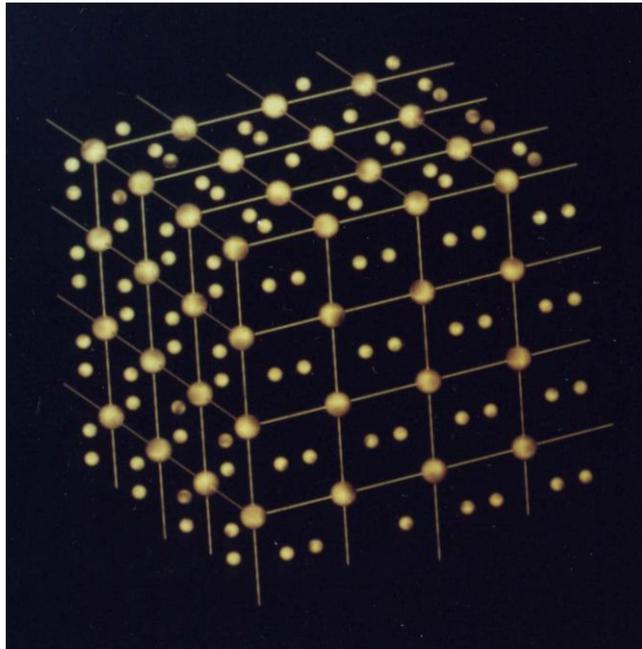


Fig. 3.1- La struttura tipica dei composti A15 .

A parte alcune eccezioni, questo tipo di struttura cristallina si osserva nel caso di un rapporto stechiometrico vicino ad A_3B . Gli atomi A sono i metalli di transizione Ti , Zr , V , Nb , Ta , Cr , Mo e W appartenenti ai gruppi IVA , VA e VIA della tavola periodica degli elementi; gli atomi B provengono prevalentemente dai gruppi IIIB e IVB ma vi sono anche i metalli preziosi Os , Ir , Pt e Au .

La stabilità della struttura degli A15 è legata prevalentemente a considerazioni di carattere dimensionale piuttosto che ad altri parametri atomici ed elettronici. La cella primitiva è cubica, contiene otto atomi ed appartiene al gruppo spaziale $O_h^3\text{-PM3n}$.

La cella cubica unitaria ha sei atomi di tipo A nelle posizioni $\frac{1}{4} \text{O} \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2} \frac{1}{4} \text{O}$, $\text{O} \frac{1}{2} \frac{1}{4}$, $\frac{3}{4} \text{O} \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2} \frac{3}{4} \text{O}$, $\text{O} \frac{1}{2} \frac{3}{4}$ e due atomi di tipo B nelle posizioni 000 e $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$.

Siano a il parametro reticolare, r_A ed r_B i raggi atomici degli atomi A e B in tale struttura. Il numero di coordinazione degli atomi A risulta pari a 14: il poliedro di coordinazione attorno ad ogni atomo A contiene due atomi A ad una distanza $1/2a$, quattro atomi B ad una distanza pari a $5/4a$ e otto atomi di tipo A alla distanza $2r_A = 6/4a$. Gli atomi B hanno dodici primi vicini ($CN12$) ad una distanza $r_A+r_B = 5/4a$.

Una caratteristica fondamentale della struttura dei materiali **A15** è rappresentata dalle catene di atomi A parallele alle tre direzioni $\langle 100 \rangle$, $\langle 010 \rangle$, $\langle 001 \rangle$. La distanza interatomica lungo tali catene risulta inferiore del 10-15% rispetto alla minima distanza tra gli atomi in un cristallo puro di A .

La struttura **A15** prevede che il rapporto radiale (basato sui raggi di Goldschmidt degli atomi costituenti nel caso di $CN12$) debba essere vicino all'unità [16]. Galler [17] derivò un set di raggi basato sulla distanza di contatto $A-B$ che può essere utilizzato per calcolare i parametri reticolari di un composto **A15** con un margine di errore di circa 0.03Å. Il modello di Galler fu rivisto da Johnson e Douglass [18] e, successivamente da Tarutani e Kudo [19]. Johnson e Douglass proposero che il raggio dell'elemento A cambiasse a seconda che l'atomo B fosse o meno un metallo di transizione. Tarutani e Kudo proposero di fissare r_A per un dato elemento A e che r_B , essendo B non di transizione dipendesse dal gruppo di appartenenza di A (IVA , VA , VIA) mentre, con B elemento di transizione di tipo fcc, r_B fosse uguale al raggio dell'elemento metallico. Nella tabella seguente sono riportati i valori di r_A ed r_B .

Transition elements				Nontransition elements			
r_A		r_B		r_B			
				$A(IV A)_3B$		$A(V A)_3B$	
$A(VIA)_3B$							
<i>Ti</i>	1.416	<i>Re</i>	1.38	<i>Cd</i>		1.503	
<i>Zr</i>	1.560	<i>Ru</i>	1.35	<i>Hg</i>	1.533	1.500	
<i>V</i>	1.331	<i>Os</i>	1.355	<i>Al</i>		1.421	1.330
<i>Nb</i>	1.459	<i>Co</i>	1.253	<i>Ga</i>		1.388	1.323
<i>Ta</i>	1.463	<i>Rh</i>	1.345	<i>In</i>		1.564	
<i>Cr</i>	1.290	<i>Ir</i>	1.357	<i>Si</i>		1.294	1.240
<i>Mo</i>	1.397	<i>Ni</i>	1.246	<i>Ge</i>		1.349	1.304
<i>W</i>	1.409	<i>Pd</i>	1.375	<i>Sn</i>	1.561	1.547	1.532
		<i>Pt</i>	1.387	<i>Pb</i>		1.510	
		<i>Au</i>	1.442	<i>As</i>		1.311	1.295
				<i>Sb</i>	1.563	1.506	
				<i>Bi</i>		1.585	

Tab. 3.1- Valori di r_A ed r_B . Se B non è un elemento di transizione, r_B dipende dal gruppo di appartenenza di A, nel caso in cui invece sia B = elemento di transizione (fcc), r_B coincide con il raggio dell'elemento metallico (Tarutani e Kudo [19]).

Tarutani e Kudo calcolarono i valori dei parametri reticolari che sono confrontati con quelli determinati sperimentalmente all'interno della tabella 3.2.

A element														
	Ti		Zr		V		Nb		Ta		Cr		Mo	
B	Calc.	Meas.	Calc.	Meas.	Calc.	Meas.	Calc.	Meas.	Calc.	Meas.	Calc.	Meas.	Calc.	Meas.
Re													4.986	4.980
Ru											4.673	4.683		
Os					4.780	4.808	5.131	5.135			4.678	4.678	4.968	4.969
Co					4.681	4.681								
Rh					4.777	4.785	5.122	5.120			4.668	4.673		
Ir	5.003	5.000			4.790	4.788	5.133	5.133			4.680	4.678	4.970	4.968
Ni					4.674	4.708								
Pd	5.002	5.055			4.809	4.816								
Pt	5.035	5.033			4.822	4.817	5.157	5.155			4.709	4.711	4.991	4.989
Au	5.092	5.094	5.482	5.482	4.879	4.876	5.202	5.202	5.224	5.224				
Cd					4.943	4.943								
Hg	5.188	5.188	5.559	5.559	4.940	4.94								
Al					4.857	4.836	5.185	5.186					4.950	4.950
Ga					4.823	4.916	5.158	5.165			4.647	4.645	4.945	4.945
In					5.007	5.218	5.303	5.303						
Si					4.724	4.725	5.080	5.16 ^b			4.567	4.564	4.886	4.888
Ge					4.782	4.783	5.126	5.139 ^b			4.629	4.632	4.932	4.933
Sn	5.217	5.217	5.583	5.65	4.989	4.984	5.289	5.289	5.277	5.277			5.094	5.094
Pb					4.950	4.937	5.258	5.270						
As					4.742	4.743					4.620	4.620		
Sb	5.220	5.220	5.584	5.634	4.946	4.945	5.255	5.262	5.257	5.259				
Bi					5.029	4.72	5.320	5.320						

Tab. 3.2- Confronto tra i valori dei parametri reticolari dei composti **A15** calcolati e misurati (Tarutani e Kudo [19]).

3.2 La fase A15

Hartsough [20] ha esaminato la stabilità della fase **A15** in funzione di diversi parametri ed ha stabilito i criteri necessari per la formazione di essa. L'elemento *A* è necessariamente un metallo di transizione appartenente ai gruppi IVA, VA e VIA mentre *B* proviene da un gruppo situato alla destra di questi all'interno della tavola periodica degli elementi (fino al gruppo VB): ciò riflette l'operazione del fattore elettrochimico che deriva dalla tendenza dell'elemento *A* ad avvicinarsi alla configurazione d^5 e dalla necessità dell'elemento *B* di fornire più di un elettrone *s,p*. La possibilità dell'elemento *A*

di formare la fase **A15** decresce progressivamente a seconda che si tratti di **V, Nb, Cr, Ti, Mo, Zr, Ta, W, Hf**. Il rapporto radiale r_A/r_B , espresso in termini dei raggi $CN12$ di Goldschmidt, è compreso tra **0.84** e **1.12** ma il valore più probabile risulta essere **0.94**. Il rapporto elettroni/atomo (e/a) influenza la composizione alla quale si forma preferenzialmente la fase **A15**: i valori più probabili sono **4.50-4.75** e **6.25-6.60**. Questi valori sono quelli che compaiono nelle *regole di Matthias* [21].

La fase **A15** si forma in un range che può includere o meno la composizione **A₃B**. La zona di omogeneità comprende la composizione stechiometrica ad alta temperatura ma si sposta verso il lato A-rich a temperature inferiori. Alcuni composti non si formano mai vicino alla composizione ideale.

3.3 Trasformazioni di fase

Parecchi materiali **A15** sono soggetti ad una trasformazione di tipo martensitico al di sopra della T_c . La nuova struttura è tetragonale con un rapporto assiale c/a molto vicino a 1. L'instabilità strutturale è preannunciata dal diminuire progressivo del modulo elastico di taglio $\frac{1}{2}(C_{11}-C_{12})$ al calare della temperatura. Tale trasformazione non è osservabile per tutti i campioni di un dato materiale. Nel caso in cui la temperatura di transizione superconduttiva sia raggiunta prima della trasformazione, $\frac{1}{2}(C_{11}-C_{12})$ rimane costante e pari al valore che assume in corrispondenza della T_c . Nonostante l'eventuale ulteriore diminuzione della temperatura non si ha alcuna trasformazione strutturale.

Se la trasformazione avviene essa si osserva ad una temperatura $T_M > T_c$: a T_M il valore di $\frac{1}{2}(C_{11}-C_{12})$ subisce un arresto. Riducendo ulteriormente la temperatura infatti esso può aumentare (Nb_3Sn [22]) o continuare a diminuire con minore velocità (V_3Si [23]). Il rapporto c/a cambia andando al di sotto di T_M ma rimane fisso una volta raggiunta la temperatura critica. Nel caso di Nb_3Sn , $T_M \sim 43K$ e $c/a (T < T_c) \sim 0.9938-0.9964$ [24]; per V_3Si $T_M \sim 18-25K$ e $c/a (T < T_c) \sim 1.0024$ [25]. Trasformazioni martensitiche sono state inoltre osservate per V_3Ga [26], V_3Ge [27], V_3Sn [28] e $Nb_3Al_{0.75}Ge_{0.25}$ [29].

3.4 La temperatura critica superconduttiva T_c

3.4.1 Risultati sperimentali

La tabella che segue contiene l'insieme delle temperature critiche di transizione superconduttiva di tutti i composti **A15** noti. In ogni singolo caso è stato riportato il valore più accreditato grazie ai numerosi risultati sperimentali presenti in letteratura. La T_c della maggior parte dei materiali **A15** è fortemente influenzata dal grado di ordine a lungo raggio, dalla composizione, dall'eventuale aggiunta di un terzo elemento.

Nontransition elements	T _c (K)	Transition element	T _c (K)
Ti ₃ Sb	6.5	Ti ₃ Ir	4.2
		Ti ₃ Pt	0.5
Zr ₈₀ Sn ₂₀ ^a	0.92		
Zr-Pb	0.76	Zr ₃ Au	0.9
Zr ₃ Bi ^b	3.4		
		V ₂₉ Re ₇₁	8.4
V-Al ^c	14	V ₅₀ Os ₅₀	5.7
V ₃ Ga	15.9	V ₆₅ Rh ₃₅	~1
V ₃ Si	17.0	V ₆₃ Ir ₃₇	1.7
V ₃ Ge	6	V ₃ Pd	0.08
V ₃ Ge ^c	11	V ₃ Pt	3.7
V ₇₉ Sn ₂₁	3.8	V ₇₆ Au ₂₄	3
V ₇₇ As ₂₃	0.2	Nb ₇₅ O ₂₅	1.0
V ₇₆ Sb ₂₄	0.8	Nb ₇₅ Rh ₂₅	2.6
		Nb ₇₂ Ir ₂₈	3.2
Nb ₃ Al	19.1	Nb ₃ Pt	11
Nb ₃ Ga	20.7	Nb ₃ Au	11.5
Nb ₃ In ^b	9.2		
Nb ₈₂ Si ₁₈ ^a	4.4	Ta ₈₅ Pt ₁₅	0.4
		Ta ₈₀ Au ₂₀	0.55
Nb-Si ^c	11-17		
Nb-Ge ^a	17	Cr ₇₂ Ru ₂₈	3.4
Nb-Ge ^c	23	Cr ₇₃ Os ₂₇	4.7
Nb ₃ Sn	18	Cr ₇₈ Rh ₂₂	0.07
Nb-Sb	2	Cr ₈₂ Ir ₁₈	0.75
Nb ₃ Bi ^b	3		
		Mo ₄₀ Tc ₆₀	13.4
Ta ₃ Ge ^c	8	Mo ₆₅ Re ₃₅ ^c	~15
Ta ₃ Sn	8.3	Mo ₇₅ Os ₂₅	13.1
Ta ₃ Sb	0.7	Mo ₇₈ Ir ₂₂	8.5
	0.58	Mo ₈₂ Pt ₁₈	4.6
Mo ₃ Al	0.76		
Mo ₃ Ga	1.7	W ₆₀ Re ₄₀ ^c	11
Mo ₇₇ Si ₂₃	1.8		
Mo ₇₇ Ge ₂₃			

^a Rapid quenching, ^b High pressure syntethesis, ^c Film deposition techniques

Tab. 3.3- Temperature critiche dei composti binari **A15** di cui sono note le proprietà superconduttive.

Analizzando rapidamente la tabella appare come le massime temperature critiche si ottengano nel caso dei composti di V e Nb in cui B non sia un metallo di transizione: Al, Si, Ga, Ge, Sn.

Hanak et al. [30] furono i primi a suggerire che la T_c potesse essere influenzata dall'ordine cristallografico a lungo raggio (**LRO**). Studiando la T_c in funzione del rapporto tra Nb e Sn di campioni di Nb₃Sn ottenuti sia mediante CVD che sinterizzati, notarono come questa decrescesse in seguito all'aumento del contenuto di Nb (oltre il rapporto 3:1) e come diminuisse più rapidamente nel caso dei campioni depositati da fase vapore. Si assunse che ci fosse un maggiore disordine nel caso dei campioni depositati da fase vapore con la presenza di atomi di Nb che occupano siti di Sn e vice versa [31]. Lavori successivi [32] hanno messo in evidenza come fosse più deleterio avere atomi di Sn al posto di atomi di Nb e, dunque quanto fosse importante non interrompere la continuità delle catene di atomi di Nb lungo le direzioni $\langle 100 \rangle$, $\langle 010 \rangle$ e $\langle 001 \rangle$. Lavori successivi [33, 34] mostrarono come la riduzione della T_c potesse essere attribuita alle perdite di Sn dovute alla volatilizzazione di esso nel corso dei trattamenti termici ad alta temperatura.

Uno studio esteso dell'effetto del LRO sulla temperatura critica di ventisei composti **A15** binari fu condotto da Blaugher et al. [35]. Essi mostrarono che, nel caso di campioni tipo A₃B, nei quali l'elemento B non sia un metallo di transizione, T_c è massima quando tutti gli atomi di tipo A occupano i siti A, tutti gli atomi B si trovano nei siti B ed il parametro d'ordine a lungo raggio S si avvicina a 1. L'effetto maggiore si osserva nel caso del V₃Au: il passaggio di S da 0.80 a 0.99 comporta un aumento della T_c del 450%. Essa passa infatti da 0.7 a 3.2K. Quando l'atomo B è un metallo di transizione la sensibilità all'ordine diviene molto inferiore.

Gli effetti della variazione di composizione sulla T_c non possono essere separati da quelli del LRO in quanto non è possibile avere $S = 1$ senza che la composizione corrisponda a quella data dal rapporto ideale 3:1. S decresce automaticamente in seguito ad un allontanamento dalla composizione stechiometrica.

Per i composti in cui B è un metallo di transizione la T_c risulta insensibile sia al grado d'ordine a lungo raggio, sia alla variazione di composizione [36]. Tali materiali sono chiamati, da Muller et al. [37], "atipici". Tra di essi vi sono quelli basati su Cr e Mo così come quelli nei quali l'elemento B è Os oppure Ir.

3.4.2 Diagrammi di fase e temperatura critica

Tra circa una cinquantina di composti **A15** solo alcuni possono essere considerati interessanti dal punto di vista delle applicazioni RF: si tratta di Nb₃Sn, Nb₃Al, Nb₃Ge, Nb₃Ga, V₃Ga, V₃Si e del sistema V-Al. Di questi V₃Si, V₃Ga e Nb₃Sn hanno un range di omogeneità che include la composizione A₃B e, nel caso di campioni bulk, è possibile ottenere la massima temperatura critica. Nb₃Al e Nb₃Ga mostrano la composizione ideale solo a temperature talmente elevate da rendere eccessivo il disordine termico. Il Nb₃Ge di composizione stechiometrica non esiste in condizioni di equilibrio.

Nel caso di V₃Ga e Nb₃Sn, andando ad aumentare la concentrazione dell'elemento B, si ottengono una serie di composti diversi caratterizzati da un punto di fusione molto inferiore. Per Nb₃Al, Nb₃Ge e Nb₃Ga compare la fase σ (5:3 o 3:2) che risulta molto più stabile della fase **A15**: la presenza di quest'ultima fa sì che non si osservi la formazione del composto A₃B.

Nb₃Al (T_c massima = 19.1K)

Sveshnikov et al. [38] studiarono il sistema Nb-Al: nella figura che segue compare la porzione interessante del diagramma di fase.

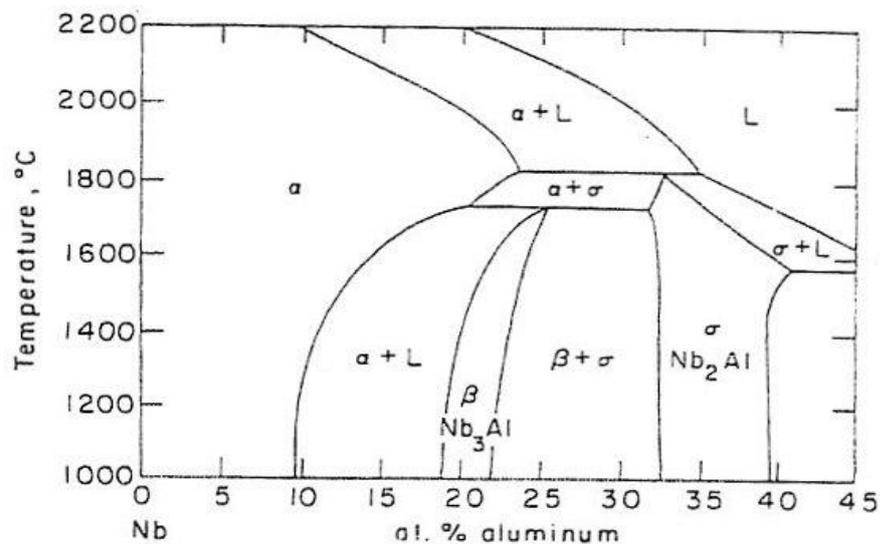


Fig. 3.2- Porzione del diagramma di fase niobio alluminio.

Il Nb₃Al si forma dalla reazione tra la soluzione solida bcc e la fase σ (Nb₂Al) a 1730°C e contiene il 26 at.% di alluminio. La percentuale di Al della fase **A15** decresce

con il diminuire della temperatura: il range di omogeneità a 1000°C risulta compreso tra il 19 ed il 22 at.% di alluminio. Il lavoro di Moehlecke [39] ha in gran parte confermato tale diagramma di fase (sebbene sia stato in grado di ottenere la fase **A15** con una percentuale di Al solo pari al 24.5% a 1730°C).

Moehlecke misurò la T_c e il parametro reticolare (a_0) del composto in funzione del contenuto di Al. Mentre la temperatura critica aumenta da 10.2 a 18.6 K passando dal 20.2 al 24.5 at.% di alluminio, a_0 decresce da 5.196 a 5.184 Å.

Nb₃Ga (T_c massima = 20.7K)

La figura mostra il diagramma di fase niobio-gallio e deriva dal lavoro di Jorda et al. [40]. La fase **A15** si forma con una reazione peritettica alla temperatura di 1860°C ed il contenuto di Ga si aggira attorno al 21 at.%. La composizione stechiometrica si osserva a 1740°C: al di sotto di tale temperatura il range di omogeneità si restringe rapidamente fino a divenire compreso tra circa il 19.7 ed il 20.6 at.% sotto 1000°C.

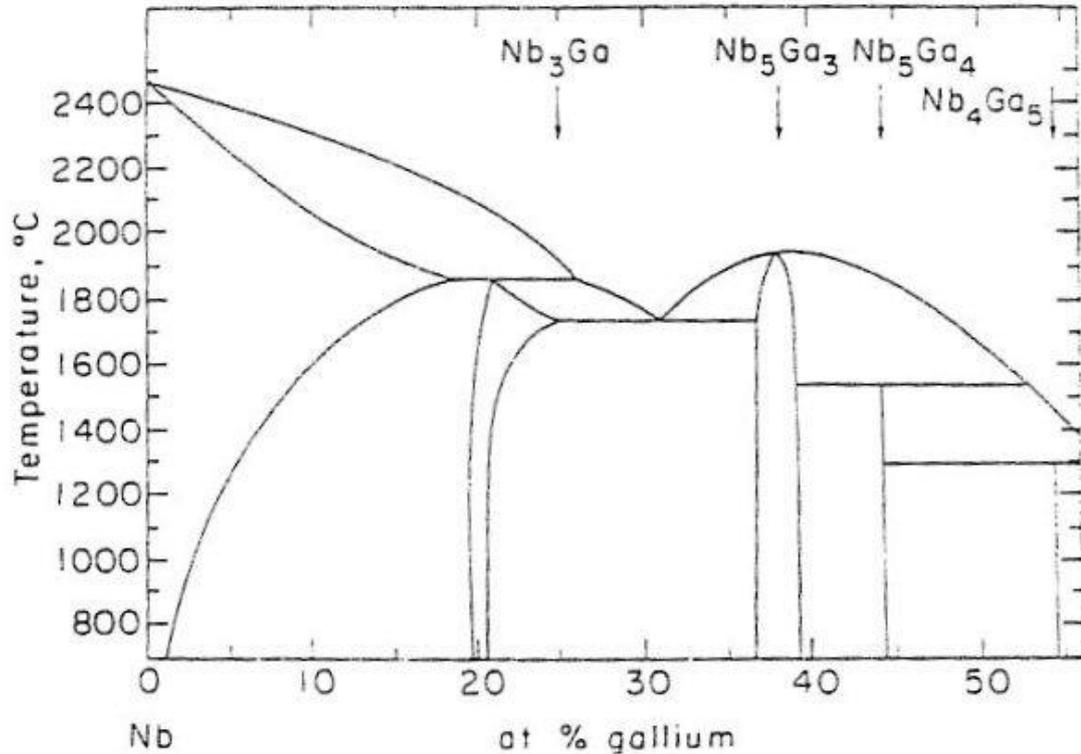


Fig. 3.3- Parte del diagramma di fase niobio gallio.

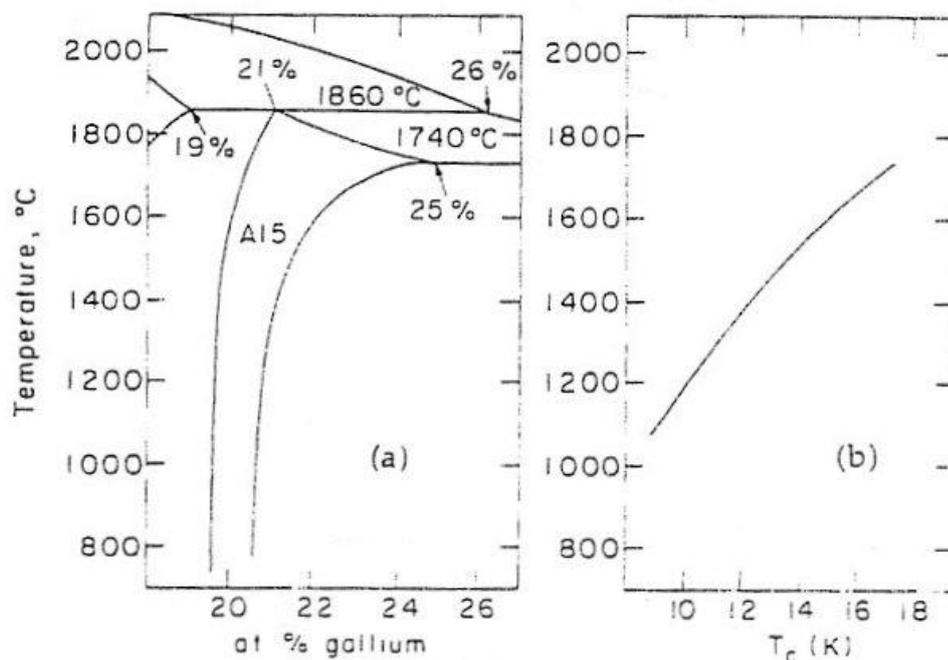


Fig. 3.4- a) Campo della fase **A15** nel caso del sistema Nb-Ga e b) variazione della temperatura critica T_c con la composizione lungo il confine della fase Ga-rich.

La figura 3.5- a) mette in evidenza un ingrandimento del campo della fase **A15**. La figura 3.5- b) mostra l'andamento della T_c dei campioni corrispondenti alle diverse composizioni che compaiono lungo la curva di separazione tra la fase **A15** e Nb_5Ga_3 . Essa varia da 9 a 18 K passando da un contenuto di Ga del 20.8 at.% ad una percentuale di tale elemento del 24.3 at.%. In quest'ultimo caso una riduzione della T da 1740°C ed un successivo annealing del campione ad una temperatura inferiore a 700°C porta all'ottenimento di una T_c di 20.7 K: il trattamento termico comporta un aumento del grado d'ordine a lungo raggio.

Nb_3Ge (T_c massima = 20.7K)

La fase **A15** si forma nel caso in cui si abbia il 18 at.% di Ge in seguito ad una reazione peritettica a 1900°C. il massimo contenuto di Ge risulta pari al 22 at.% e si ottiene a 1865°C. Il range di omogeneità al di sotto di circa 1500°C risulta compreso tra il 15 ed il 18 at.% di germanio.

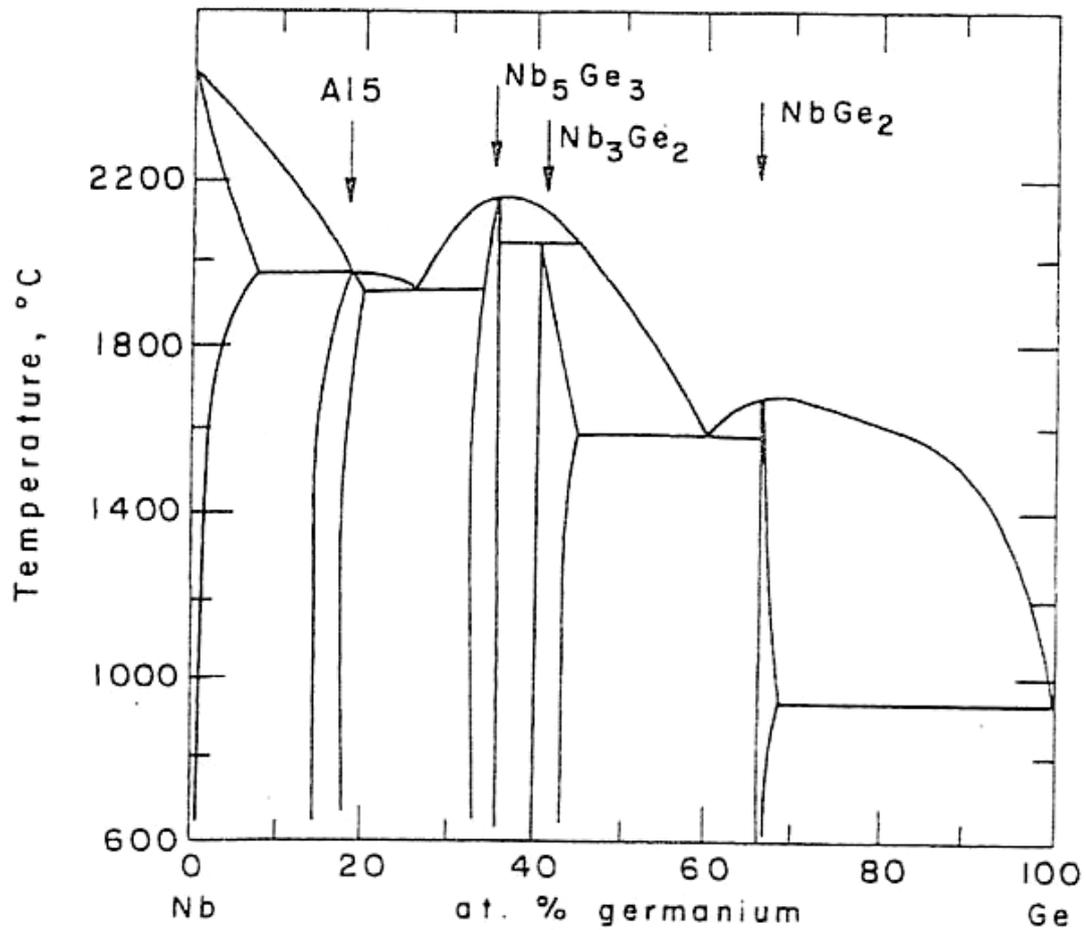


Fig. 3.5- Diagramma di fase Nb-Ge.

La lenta solidificazione di un fuso contenente il 25 at.% di Ge comporta la formazione di un insieme di due fasi con una T_c circa pari a 6 K [41]. La rapida riduzione della temperatura del medesimo fuso produce un materiale con una transizione superconduttiva estesa tra 6 e 17 K [42]. Un veloce raffreddamento fa sì che vi sia una porzione della fase **A15** con il 22 at.% di Ge che dà origine ai maggiori valori di T_c .

Non è possibile aumentare la T_c al di sopra di 17-18 K nel caso di campioni bulk. Una fase stechiometrica (o quasi) metastabile di Nb₃Ge può essere ottenuta sottoforma di film sottili per mezzo di sputtering [14, 15], CVD [44] ed electron beam deposition [45]. Tali film hanno una temperatura critica compresa tra 21 e 23 K.

La temperatura critica varia da 9 K (15 at.% di Ge) a 23.4 K (25 at.% di Ge). Data una certa composizione la T_c risulta sempre maggiore nel caso di film sottili rispetto ai

campioni bulk. Questo accade in quanto i film vengono depositati ad una T inferiore a 1000°C : il grado di LRO tende ad avvicinarsi maggiormente all'unità.

Riassumendo, tra gli **A15** i tre composti Nb_3Ge , Nb_3Ga e Nb_3Al presentano più elevati valori di T_c . La zona del diagramma di fase in cui compare la fase **A15** di tali sistemi presenta alcune caratteristiche comuni che possono essere schematizzate come segue:

- Formazione peritettica,
- Fasi adiacenti tetragonali e bcc,
- Il limite della fase a basso contenuto di Nb è fortemente dipendente dalla temperatura,
- La composizione stechiometrica è stabile solamente ad elevata temperatura.

Nb_3Sn (T_c massima = 18K)

Il Nb_3Sn è il solo materiale **A15** che abbia dato risultati promettenti se applicato alla costruzione di una cavità reale [46].

La figura seguente rappresenta il diagramma di stato di tale composto.

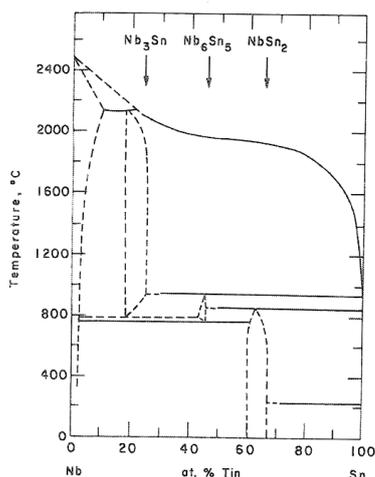


Fig. 3.6- Diagramma di fase del sistema Nb-Sn

La fase **A15** si forma da un peritettico a 2130°C con solo circa il 18 at.% di stagno. Sotto i 1800°C il range di omogeneità si estende da ~18 a 25.1 at.% di Sn includendo dunque la composizione stechiometrica. In accordo con il diagramma, la fase **A15** diviene instabile sotto ~775°C. E' opportuno sottolineare come si possa ottenere il composto tramite un adeguato trattamento termico degli elementi costituenti. Ad esempio, un nastro di Nb immerso all'interno di Sn liquido, ad una temperatura superiore a 930°C è caratterizzato dalla formazione di Nb₃Sn (in corrispondenza della superficie di contatto Nb-Sn). Se la temperatura di annealing fosse inferiore, si otterrebbe uno spettro di composti all'interfaccia che comprenderebbe Nb₃Sn, Nb₆Sn₅ e NbSn₂. Il Nb₃Sn si forma in seguito ad una reazione allo stato solido di Nb e Cu-Sn a temperature di 700°C e inferiori. O compare un errore nel diagramma di fase, oppure la presenza di rame estende il range di stabilità della fase **A15** a temperature minori (forse riducendo T di fusione delle fasi Nb₆Sn₅ e NbSn₂).

La evidente presenza di fasi spurie può rappresentare una limitazione per la fabbricazione di cavità superconduttive. Oltre alla T_c , c'è un'altra quantità che subisce una forte variazione in funzione della composizione: si tratta della resistività nello stato normale appena prima della transizione superconduttiva. Essa passa da 20 $\mu\Omega\text{cm}$ (24.4 at.% di Sn) a meno di 4 $\mu\Omega\text{cm}$ (25 at.% di Sn): tale cambio netto è una conseguenza dello stato perfettamente ordinato di Nb₃Sn.

V_3Si (T_c massima = 17.0K)

La fase **A15** si forma in modo congruente a partire dal liquido a 1735°C come appare evidente osservando la figura seguente.

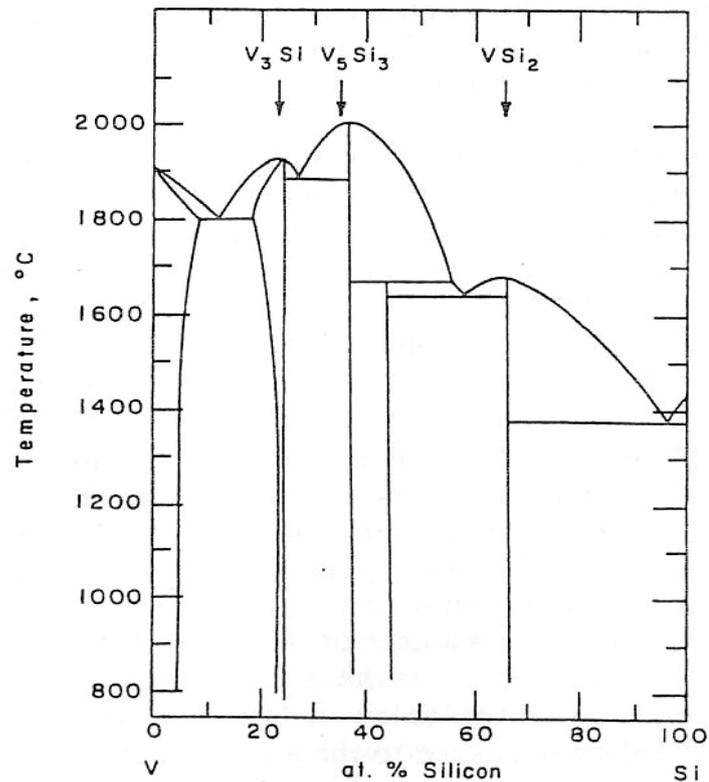


Fig. 3.7- Diagramma di fase del sistema V-Si.

Il range di omogeneità della fase ha un massimo a 1800°C: la percentuale di Si presente all'interno del composto oscilla tra il 19 ed il 25 at.%. Si possono ottenere cristalli singoli nell'intero intervallo di composizione sia per zone melting, sia per ricristallizzazione a 1870°C. La T_c cresce linearmente passando dal 19 al 25 at.% di Si, percentuale in corrispondenza della quale si osserva la massima temperatura critica (17.1 K).

Nel caso del V_3Si la variazione della resistività nello stato normale prima della transizione è stata studiata in dettaglio. La figura 3.10 riporta il valore dell'RRR in funzione del contenuto di Si.

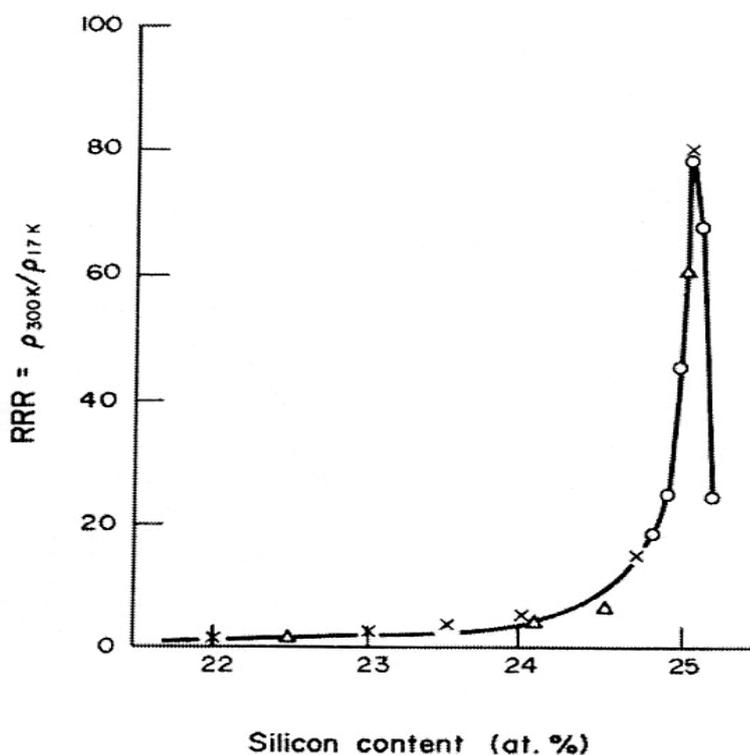


Fig. 3.8- Valori di RRR in funzione del contenuto di Si nel caso del V_3Si .

Il problema di adottare materiali diversi dal niobio per le cavità superconduttive è il disordine: disordine significa entropia dunque resistività. La resistenza superficiale non si avvicinerà mai ai bassi valori necessari per rendere il materiale competitivo con il niobio se questo non risulta ordinato. Riferendosi alla figura 3.10 si nota come il V_3Si , alla composizione stechiometrica sia perfettamente ordinato. Il materiale è stato già proposto per applicazioni superconduttive da Palmieri e Vaglio che hanno provato a verificare la possibilità di depositare entro una cavità proponendo una tecnica originale per ottenere film sottili di V_3Si con buone proprietà superconduttive. Il vanadio viene sputterato in atmosfera di silano. il film è dunque sottoposto ad un trattamento termico in situ ancora in atmosfera di silano (SiH_4) [47]. All'interno della figura 3.10 compare la temperatura critica dei film di V_3Si sputterati reattivamente in seguito ad un annealing in atmosfera di silano. Si raggiunge un valore di RRR pari a 17 ma tale risultato potrebbe essere facilmente migliorato andando ad aumentare la temperatura di trattamento termico. Uno dei problemi da risolvere prima di applicare questo metodo alle cavità è quello della scelta di un opportuno substrato. Il Nb non è di certo il materiale più indicato dato l'elevato coefficiente di diffusione del V all'interno di esso ad elevata temperatura. Il V

stesso presenta l'inconveniente della bassa conducibilità termica: si tratta di un problema a causa del raggiungimento di elevati gradienti.

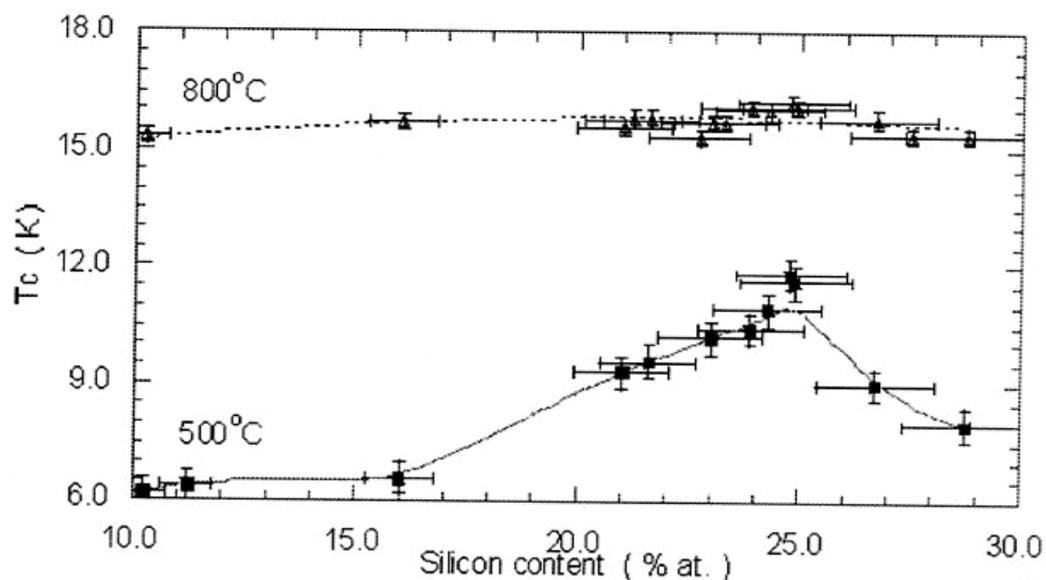


Fig. 3.9- T_c in funzione del contenuto di Si nel caso di film sputterati prima e dopo l'annealing in situ in atmosfera di SiH_4 [47].

V_3Ga (T_c massima = 15.9K)

Segue la rappresentazione del diagramma di fase del sistema V-Ga.

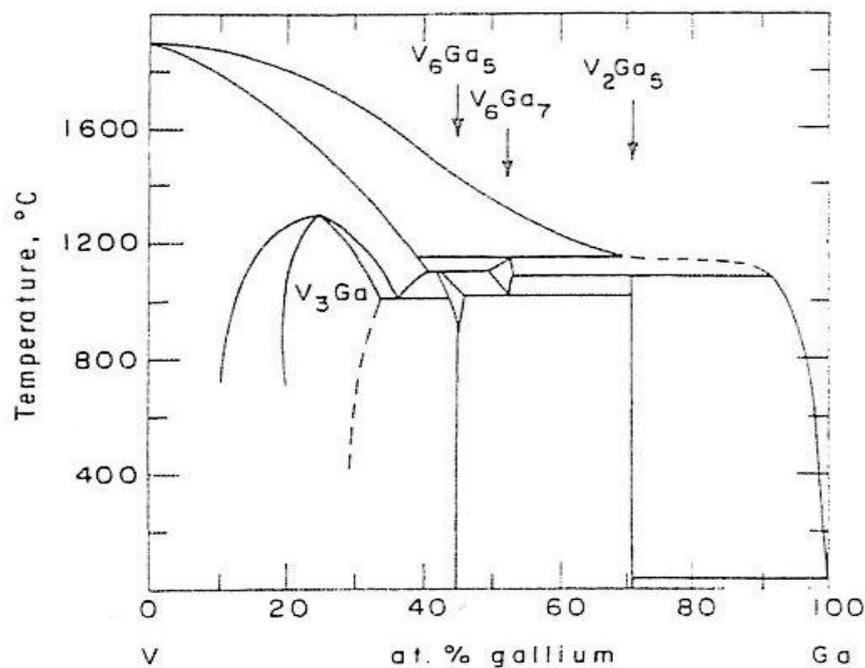


Fig. 3.10- Diagramma di fase del sistema V-Ga.

La fase V_3Ga si forma direttamente dalla soluzione solida bcc a $1300^\circ C$. Il range di omogeneità è caratterizzato da una percentuale di Ga compresa tra il 21 ed il 31.5 at.% a $1010^\circ C$, tra il 21 ed il 29 at.% alla temperatura di $600^\circ C$. Questo ampio range di omogeneità fa sì che tale materiale si offra come buon candidato per lo studio degli effetti della composizione sulla T_c . La massima temperatura critica, pari a 15.3 K, si osserva in corrispondenza di un quantitativo di Ga pari al 25 at.%. La T_c cala più rapidamente nel caso di un eccesso di Ga piuttosto che con un eccesso di V. All'interno della figura 3.13 viene rappresentata la variazione del parametro reticolare (a_0) con la composizione: a_0 cresce con l'aumentare del contenuto di Ga e la velocità di variazione risulta maggiore a partire dal momento in cui si oltrepassa la composizione stechiometrica (25 at.% Ga).

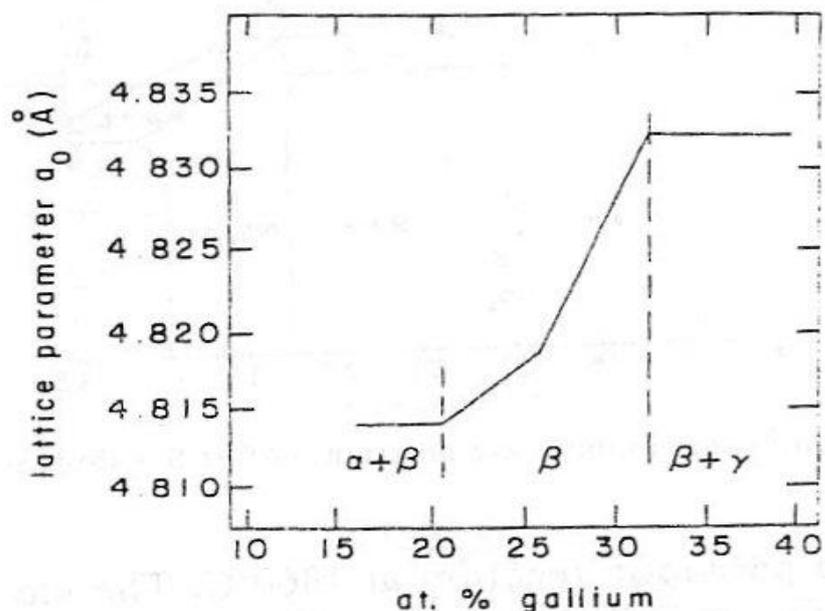


Fig. 3.11- Parametro reticolare in funzione della composizione dell'A15 nel caso del sistema V-Ga.

Il sistema V-Al (T_c massima = 14.0K)

Evidenzia la possibilità di raggiungere una T_c di 14 K ma si tratta di un composto metastabile, superconduttivo soltanto sottoforma di film sottili. Non si tratta di un problema nel caso di applicazioni RF se il composto V-Al viene sputterato all'interno di una cavità.

Mo-Re (vedi capitolo 4)

Il sistema metastabile Mo-Re, se cresciuto come film sottile, presenta un valore di temperatura critica pari a 15 K, fuori dalla composizione stechiometrica A_3B .

3.4.3 Teoria della T_c per i composti A15

Analizzando diversi criteri empirici appare chiara la correlazione esistente tra T_c ed N_e : N_e non è altro che il numero medio di elettroni di valenza per atomo (concentrazione elettronica). La figura 2.16 mostra come i superconduttori **A15** caratterizzati dai massimi valori di T_c presentino una concentrazione elettronica compresa tra 4.50 e 4.75, oppure tra 6.25 e 6.60 e/a .

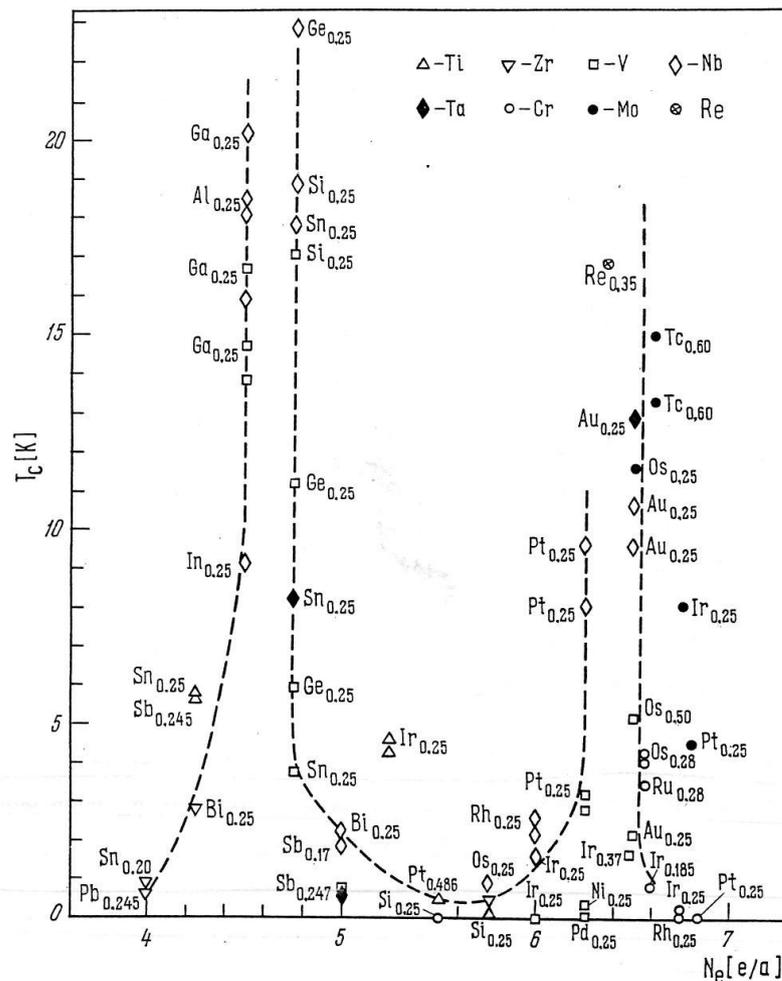


Fig. 3.12- La temperatura critica di transizione dei composti aventi struttura **A15** in funzione della concentrazione elettronica N_e . In corrispondenza dei punti sperimentali viene specificato il nome del componente B, i simboli che compaiono in alto rappresentano i componenti A.

Nella regione del primo “picco” vi sono due gruppi di composti caratterizzati dalla medesima concentrazione elettronica: in corrispondenza di un N_e pari a 4.50 troviamo Nb_3Ga , Nb_3Al , V_3Ga , V_3In , V_3Al , Nb_3In , di un N_e di 4.75 si hanno Nb_3Ge , V_3Ge , V_3Si , Nb_3Sn , V_3Sn . Materiali diversi, con la stessa concentrazione di elettroni di valenza per atomo hanno differenti temperature critiche di transizione superconduttiva che si dispongono lungo le linee verticali all’interno del grafico.

Le figure che seguono rappresentano l’andamento della capacità termica elettronica e della suscettibilità paramagnetica. Si nota facilmente una certa somiglianza tra la variazione di tali proprietà e la dipendenza della T_c dalla concentrazione elettronica. Il posizionamento relativo dei punti coincide in tutte e tre le figure, fatta eccezione per rari casi.

Poiché sia la capacità termica elettronica che la suscettibilità paramagnetica nei metalli risultano proporzionali alla densità degli stati elettronici al livello di Fermi, quanto detto in precedenza permette di concludere come gli elevati valori di temperatura critica, caratteristici dei composti **A15**, siano legati ad un’alta densità di stati elettronici al livello di Fermi.

Un modello accettato per spiegare la comparsa di un picco estremamente ripido nella densità di stati in corrispondenza della superficie di Fermi, è quello di Weger che la associa, in particolare, all’unidimensionalità delle catene di atomi A. In tale descrizione si assume che gli elettroni s degli atomi di transizione A e B (nonché, in alcuni casi elettroni di valenza p degli atomi B) siano collettivizzati nel cristallo, dando origine ad una banda piuttosto larga, mentre gli elettroni d formino una banda stretta (trattata con un’approssimazione di tight binding). La banda d del cristallo può allora essere descritta come sovrapposizione di tre bande unidimensionali dovute alle catene lineari, immerse negli elettroni s collettivizzati, che generano il picco sul livello di Fermi nello spettro elettronico.

3.5 Il campo critico H_{c2}

Nel caso dei materiali **A15** il campo critico H_{c2} risulta pari ad alcune decine di tesla. La figura seguente mostra l’andamento di esso in funzione della temperatura per alcuni materiali.

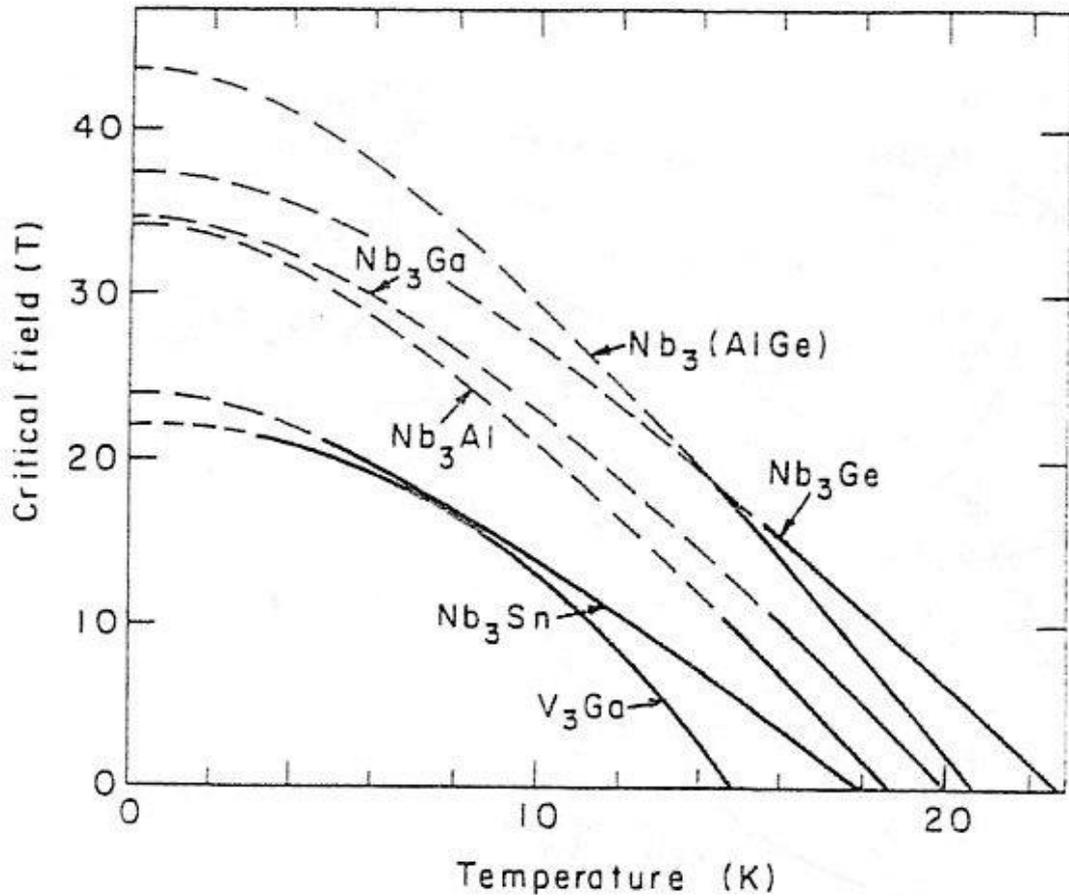


Fig. 3.13- Variazione del campo magnetico H_{c2} con la temperatura nel caso di numerosi composti A15.

$H_{c2}(0)$, ovvero il campo critico a temperatura nulla, dipende da quantità determinabili sperimentalmente come T_c , γ (costante di Sommerfeld) e la resistività nello stato normale ρ_n .

$$H_{c2}(0) = 3.11 \times 10^3 \gamma \rho_n T_c$$

Inoltre è possibile ottenere $H_{c2}(0)$ estrapolando i dati a basso campo e ad alta temperatura:

$$H_{c2}(0) = -0.693 T_c \left[\frac{dH_{c2}}{dT} \right]_{T \approx T_c}$$

L'utilizzo di una delle due equazioni riportate in precedenza non prevede la possibilità di una limitazione paramagnetica del campo H_{c2} . Se un composto risulta

fortemente paramagnetico nello stato normale, la superconduttività scompare al disopra del campo $H_p(0)$ dato da

$$H_p(0) = 1.84T_c$$

Nel caso di materiali come V_3Ga e V_3Si o per il composto ternario $Nb_3(Al_{0.7}Ge_{0.3})$ $H_p(0)$ è inferiore rispetto ad $H_{c2}(0)$: si tratta di materiali paramagneticamente limitati. Per gli altri composti $H_p(0)$ è maggiore di $H_{c2}(0)$ ed il campo magnetico critico si calcola con

$$H_{c2}(T) = H_{c2}(0) \left(1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right)^{1/2}$$

dove

$$\alpha = -0.533 \left[\frac{dH_{c2}(T)}{dT} \right]_{T \approx T_c} = \sqrt{2} H_{c2}(0) / H_p(0)$$

Poco si può fare per aumentare il valore di campo critico agendo sulla resistività del materiale nello stato normale: si tratta di materiali fragili che non possono essere deformati più di tanto e l'aggiunta di altri elementi, o impurezze in quantità sufficiente da indurre un effetto significativo sulla ρ_n , comporta una riduzione della T_c .

L'unica grandezza da cui dipende fortemente H_{c2} è la temperatura critica e solo un aumento di questa porterebbe ad un maggior valore di campo critico.

3.6 La densità di corrente critica J_c

La presenza di precipitati, i bordi di grano, difetti indotti da radiazione sono responsabili degli elevati valori di densità di corrente critica che sono stati osservati nel caso dei composti A15 superconduttori: questo risulta di particolare interesse nel caso della fabbricazione dei magneti.

L'effetto della riduzione delle dimensioni dei grani sul valore di J_c è stato dimostrato da vari autori. Alcuni, ad esempio, hanno modificato la grandezza dei grani di campioni di Nb_3Sn agendo sulle condizioni di crescita [48, 49, 50, 51, 52]. La densità di

corrente aumenta linearmente con la diminuzione delle dimensioni dei grani, raggiunge un massimo e poi cala nuovamente.

La relazione tra la presenza di precipitati ed il valore della corrente critica è piuttosto complessa: i precipitati stessi possono fare da centri di pinning, possono causare la riduzione delle dimensioni dei grani dunque un aumento di J_c oppure entrambe le cose.

Nel caso delle applicazioni RF è necessario che il materiale sia caratterizzato da un valore elevato della corrente critica intrinseca: è necessario che il disordine sia il minore possibile, il materiale deve essere puro e privo di difetti.

CAPITOLO 4

IL SISTEMA MO-RE

In questo capitolo vengono descritte le principali caratteristiche del sistema Mo-Re ed, in particolare i parametri che maggiormente influenzano il valore della temperatura critica e resistività.

4.1 Caratteristiche fondamentali

L'interesse per tale materiale nasce dal fatto che film di Mo-Re in varie composizioni stechiometriche, prodotti con differenti tecniche di deposizione, mostrano temperature critiche più elevate (fino a circa 15K) rispetto ai valori bulk [53,54,55].

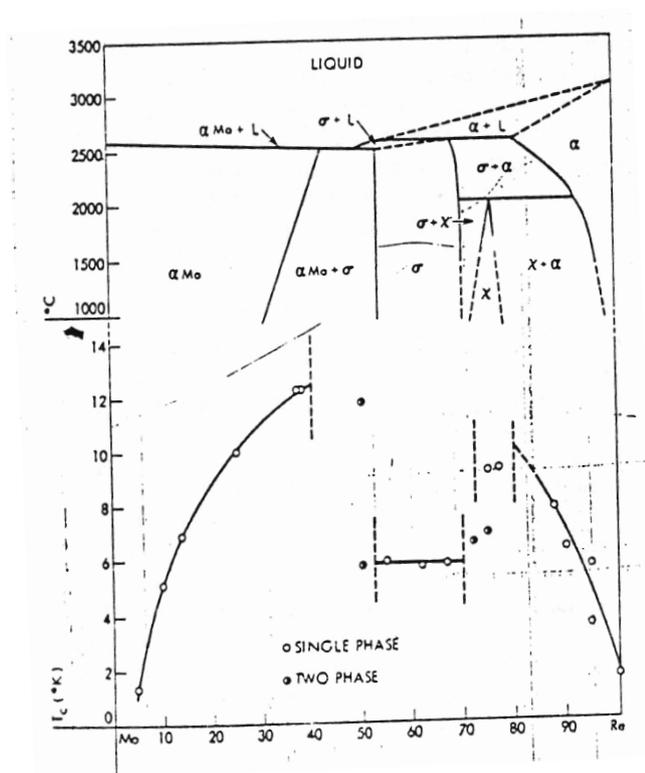


Fig. 4.1- Diagramma di fase e temperatura critica del composto Mo-Re

E' stato dimostrato [54] come, mediante la tecnica dello sputtering, in condizioni di elevata purezza (pressione base $\leq 5 \times 10^{-10}$ Torr) sia possibile ottenere fasi metastabili del sistema Mo-Re che non possono essere prodotte utilizzando tecniche bulk.

Posizionando i substrati in modo appropriato, tenendo conto cioè della distribuzione angolare degli atomi provenienti dalla sorgente sono stati ottenuti film di composizione variabile praticamente da Mo puro a Re puro. Inoltre, sono state variate sia la velocità che la temperatura di deposizione: le curve mostrate nella figura che segue evidenziano come, modificando il valore della *deposition rate* e della temperatura a cui vennero mantenuti i substrati siano stati ottenuti risultati differenti.

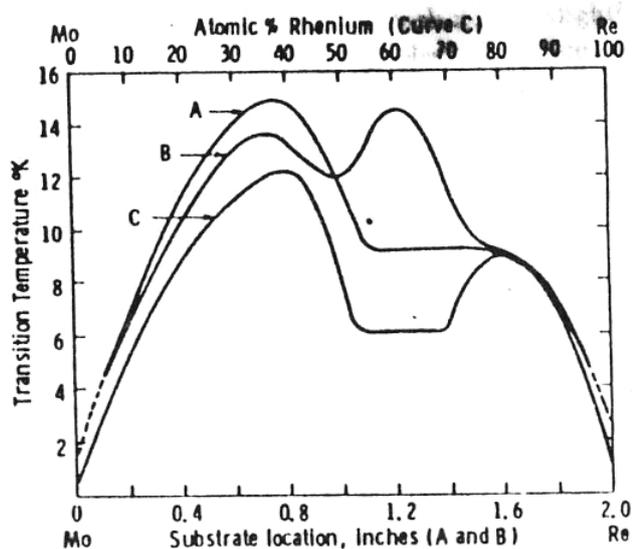


Fig. 4.2- La curva A mostra l'andamento della T_c in funzione della posizione del substrato (dunque della % di Re presente) nel caso di film sputterati a $500 \text{ \AA}/\text{min}$ mantenendo il substrato a 1000°C . La curva B mostra l'andamento della T_c in funzione della posizione del substrato (dunque della % di Re presente) nel caso di film sputterati a $1000 \text{ \AA}/\text{min}$ mantenendo il substrato a 1200°C .

A seconda che si trattasse poi di una fase *Mo-rich* (come $\text{Mo}_{65}\text{Re}_{35}$) oppure *Re-rich* (come $\text{Mo}_{40}\text{Re}_{60}$), sono state rilevate curve di transizione significativamente diverse. Nonostante la composizione fosse la stessa, a seconda delle condizioni di deposizione, sono state osservate curve di transizione superconduttiva notevolmente differenti con una evidente variazione della T_c .

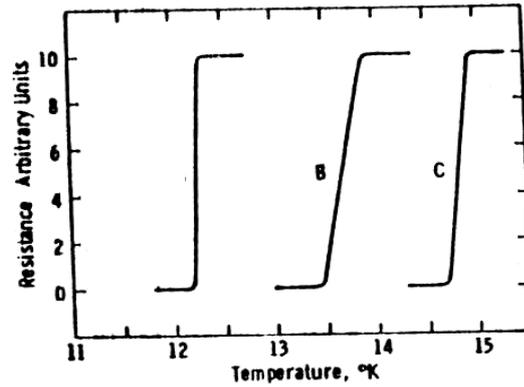


Fig. 4.3- Andamento della T_c di campioni della lega Mo-Re di composizione approssimativa $\text{Mo}_{65}\text{Re}_{35}$. La curva A si riferisce al campione bulk; la curva B a film sputterati a $1000\text{\AA}/\text{min}$ mantenendo il substrato a 1200°C ; la curva C al caso di film sputterati a $500\text{\AA}/\text{min}$ mantenendo il substrato a 1000°C .

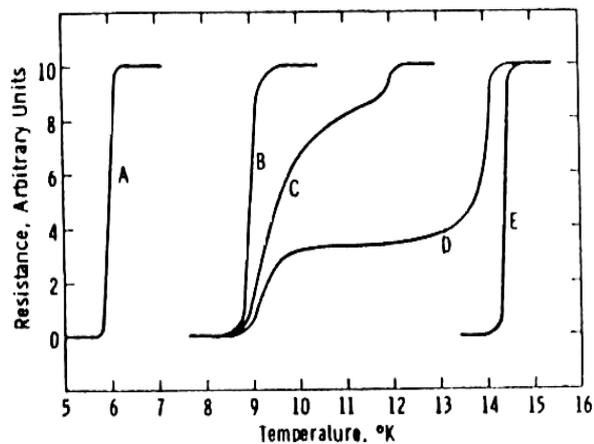


Fig. 4.4- Andamento della T_c di campioni della lega Mo-Re di composizione approssimativa $\text{Mo}_{40}\text{Re}_{60}$. La curva A si riferisce al campione bulk; le curve B, C, D, E a film sputterati a $1000\text{\AA}/\text{min}$ mantenendo i substrati rispettivamente a $600, 750, 1150, 1200^\circ\text{C}$.

Ne deriva che, data la composizione, sia la temperatura che la velocità di deposizione siano determinanti per quanto riguarda la struttura e la T_c dei campioni.

Un risultato simile è stato riportato anche da Postnikov e altri [55] nel caso di film ottenuti per coevaporazione da fascio elettronico.

In entrambi i casi l'aumento della temperatura critica rispetto a quella del materiale bulk viene associato alla presenza nei campioni di una fase A15 metastabile non visibile all'interno del diagramma di fase del sistema Mo-Re: l'ottenimento di elevati valori di T_c è legato all'instabilità nella struttura dovuta alle alte temperature di deposizione.

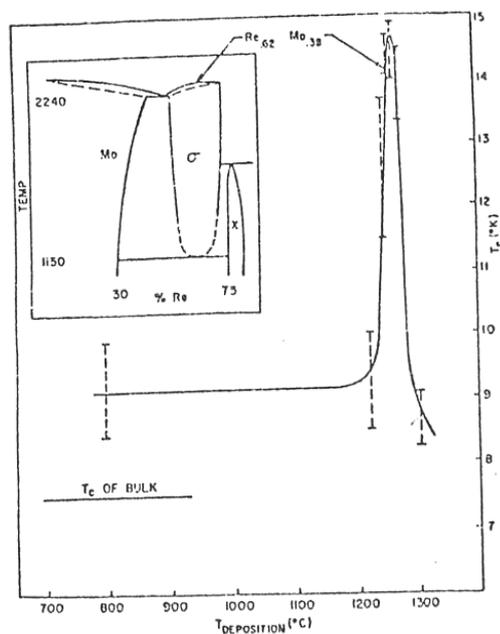


Fig. 4.5- Andamento della T_c di campioni della lega $\text{Mo}_{38}\text{Re}_{62}$ al variare della T di deposizione. I massimi valori si osservano in corrispondenza della decomposizione eutettoidica (vedi diagramma di fase).

Un altro punto importante consiste nella possibilità di produrre film di Mo-Re ad alta T_c anche mantenendo bassa la T del substrato: tentativi di sputterare a circa 300°C, a partire da un singolo target di $\text{Mo}_{60}\text{Re}_{40}$, hanno permesso di ottenere un valore di temperatura critica pari a circa 11 K [56].

Nella prospettiva dell'applicazione di tali materiali alle cavità risonanti in RF, anche i valori della resistività residua sono stati analizzati in funzione della temperatura di deposizione [57]. La figura seguente mostra un esempio dei risultati ottenuti.

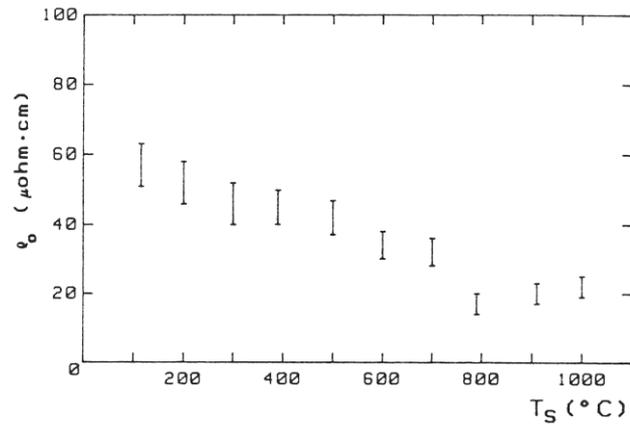


Fig. 4.6- Andamento della resistività residua di campioni della lega $\text{Mo}_{60}\text{Re}_{40}$ al variare della T di deposizione. I minimi valori si osservano in corrispondenza di una T_s pari a circa 800°C .

Inoltre è opportuno ricordare come, se comparato con altri sistemi, il Mo-Re mostri bassi valori del parametro di GL (k) e, di conseguenza valori piuttosto elevati di H_{c1} e della lunghezza di coerenza. Grazie all'effetto di prossimità, piccole inhomogeneità non portano a conseguenze particolarmente negative.

La solubilità di elementi interstiziali (ed in particolare dell'ossigeno), non solo è bassa ma vi sono varie indicazioni sul fatto che, tale contaminazione, non vada a deprimere la superconduttività.

CAPITOLO 5

METODI DI PREPARAZIONE DI MATERIALI A15 OMOGENEI PER APPLICAZIONI RF

In questo capitolo si introduce una panoramica sui metodi tradizionalmente utilizzati per la preparazione dei materiali A15 ponendo particolare attenzione alle tecniche impiegate nel corso del presente lavoro di tesi

Introduzione

Le strutture acceleratrici in RF si ottengono lavorando materiale bulk o tramite stampaggio e imbutitura di lastre. In ogni caso l'*electron-beam welding* viene usata per assemblare i vari pezzi. La superficie interna viene poi elettropulita per renderla il più possibile priva di stress, deformazioni plastiche ed imperfezioni.

I materiali **A15** non possono essere utilizzati servendosi di queste tecniche a causa della loro estrema fragilità.

Come già visto il niobio può anche essere utilizzato sottoforma di film sottile superconduttivo sulla superficie di cavità di rame.

Ne deriva che i materiali **A15** possano trovare applicazione nell'ambito della superconduttività in RF se prodotti come leyer sulla superficie interna di strutture già formate e meccanicamente stabili. Tale coating deve essere dello spessore di pochi micron in quanto il campo accelerante si estende all'interno del superconduttore solo per un multiplo piccolo della lunghezza di penetrazione di London ($\lambda_L(\text{Nb}_3\text{Sn}) = 650\text{-}930\text{\AA}$).

Le applicazioni RF necessitano che la fase superconduttiva sia termodinamicamente stabile per cui è necessario evitare la precipitazione di altri composti indesiderati. Le inomogeneità sono invece volutamente aumentate per applicazioni dc in modo da accrescere il valore di H_{c2} e J_c . I materiali **A15** più adatti ad applicazioni in corrente continua non possono essere utilizzati in radiofrequenza.

Uno dei problemi fondamentali, nel caso dei superconduttori **A15** è la precipitazione della fase B-rich. Inoltre molti di essi non esistono con composizione stechiometrica A_3B (3:1) ma sono costituiti da un misto della fase **A15** e di altre fasi. Alcuni ammettono la fase **A15** di composizione stechiometrica solo a temperatura

elevata: devono essere raffreddati rapidamente per prevenire la formazioni di fasi spurie (“congelamento” dello stato di non equilibrio). Composti come Nb_3Ge , non omogenei se il rapporto tra gli elementi costituenti è 3:1, possono essere prodotti con processi di non equilibrio come lo sputtering.

5.1 Metodi di preparazione degli A15

I metodi utilizzati per la produzione dei composti **A15** sono:

- **Trattamento termico di polveri compattate**

Molto lavoro è stato fatto nel caso di Nb_3Sn . I costituenti vengono polverizzati, setacciati, mescolati e compressi. Nel corso del trattamento termico successivo i due componenti interdiffondono e reagiscono per formare la fase **A15**.

Il vantaggio principale di tale tecnica è che la temperatura di processo e la composizione possano essere variate indipendentemente. Tra gli svantaggi si ricorda il fatto che la microstruttura mostri una grande quantità di vuoti e fessure. Inoltre la grande area superficiale delle polveri fa sì che il contenuto di ossigeno sia molto elevato. È difficile pensare di rivestire l'interno di una struttura già formata ma, questo metodo può essere utile per la produzione di target da sputtering.

- **Sputtering (PVD)**

Permette di sintetizzare materiali “difficili” come Nb_3Ge con la massima T_c di 23K. I due costituenti possono essere sputterati simultaneamente su un substrato la cui temperatura viene opportunamente controllata. La stechiometria dipende dalla relativa posizione di target e substrato per cui è un'ottima tecnica per ottenere la voluta composizione.

Risulta difficile controllare la stechiometria su grandi superfici (come nel caso degli acceleratori) e quando il range della fase **A15** è molto stretto. La deposizione all'interno di una struttura unica non è facile per il problematico mantenimento della scarica.

- **Chemical Vapour Deposition (CVD)**

Tale tecnica viene utilizzata preferenzialmente per la produzione di nastri di Nb_3Sn . La velocità di deposizione e la struttura del film dipendono dalla temperatura e dalla concentrazione dei reagenti: l'uniformità di T e del flusso di gas deve essere assicurata sull'intera superficie del substrato. Inoltre i layer di A15 mostrano disordine reticolare.

- **Processi diffusivi**

Un substrato del costituente A viene immerso nella fase liquida di B. B diffonde all'interno del substrato e reagisce per formare A_3B . La superficie interna di una struttura risonante può essere rivestita uniformemente, inoltre il sistema sperimentale è più semplice se confrontato con quelli da sputtering e CVD. I problemi sono legati ai coefficienti di diffusione e alla pressione di vapore fortemente dipendenti dalla temperatura. La velocità di deposizione, la temperatura del substrato e lo spessore sono inoltre interdipendenti in modo complicato. La stechiometria varia con la profondità.

5.2 Scelta del composto A15

Tra gli A15, basati su niobio e vanadio ad alta temperatura critica, Nb_3Ga e Nb_3Ge non esistono come materiali stabili bulk di stechiometria 3:1; Nb_3Al esiste solo ad una temperatura in corrispondenza della quale il disordine risulta troppo grande; tra V_3Ga , V_3Si , e Nb_3Sn quest'ultimo ha la maggior T_c . Inoltre esiste una lunga esperienza relativa alle strutture risonanti di Nb. Detto questo, Nb_3Sn appare come la scelta migliore tra i superconduttori A15 basati su Nb e V.

Nel caso degli A15 in cui sia A che B sono elementi di transizione, si distingue il sistema metastabile Mo-Re che, se cresciuto come film sottile, presenta un valore di temperatura critica pari a 15 K, fuori dalla composizione stechiometrica A_3B .

La solubilità di elementi interstiziali (ed in particolare dell'ossigeno) è bassa e si ritiene che non vada a deprimere la superconduttività.

Se comparato con altri sistemi Mo-Re mostra bassi valori del parametro di GL (k) dunque valori piuttosto elevati di H_{c1} e della lunghezza di coerenza: si tratta di un promettente candidato per applicazioni alla cavità acceleratrici in RF.

In letteratura compaiono i tentativi di applicazione di Nb_3Sn e del sistema Mo-Re alle cavità risonanti: in particolare meritano una notevole attenzione i lavori fatti da J.A.Yasaitis e R. M. Rose [58] (sistema Mo-Re), da M.Peiniger, M.Hein, N.Klein, G.Muller, H.Piel e P.Thuns [46] nel caso del composto Nb_3Sn .

Per la fabbricazione delle cavità di Nb_3Sn di Wuppertal fu sviluppata la tecnica della diffusione in fase vapore. Il processo fu effettuato all'interno di una fornace da UHV: la superficie interna della cavità di Nb, esposta ad un'atmosfera di Sn, ad una T compresa tra 1050 e 1250°C, venne rivestita con un layer di Nb_3Sn dello spessore di alcuni μm .

5.3 Scelta del metodo

A causa di problemi legati alla microstruttura ed alla presenza di ossigeno è necessario escludere la sinterizzazione delle polveri: queste però possono essere mescolate compattate e fuse tramite la tecnica dell'arco; contaminazioni e disomogeneità spingono ad escludere anche il CVD.

I metodi più promettenti sono dunque:

- **Sputtering**
- **Diffusione**

Nel caso del sistema Mo-Re è stata scelta la tecnica dello sputtering: il massimo valore di T_c , infatti si osserva nel caso di film sputterati. Questi sono stati depositati mantenendo elevata la temperatura del substrato (1000°C per $\text{Mo}_{60}\text{Re}_{40}$, di 1200°C nel caso della composizione $\text{Mo}_{38}\text{Re}_{62}$). Tentativi di sputterare a bassa temperatura (300°C), a partire da un singolo target di $\text{Mo}_{60}\text{Re}_{40}$, hanno comunque permesso di ottenere un valore di T_c di circa 11 K. Viste le premesse, si è pensato di mantenere elevata la T di deposizione e di studiare l'andamento della T_c al variare di essa.

Per il sistema Nb-Sn si è pensato di seguire tre vie.

1. Sputtering a partire da un target di Nb_3Sn ,
2. Formazione dell'A15 in seguito al trattamento termico di una struttura a multistrato ottenuta depositando alternativamente Nb e Sn,
3. Processo di diffusione: esso prevede l'immersione di un campione di Nb all'interno di stagno fuso dunque la reazione e la formazione di Nb_3Sn .

In appendice compare la WBS relativa a quanto fatto in laboratorio durante il periodo di internato di tesi. E' un diagramma a blocchi che mette in evidenza le interconnessioni esistenti tra le diverse parti che compongono il lavoro svolto.

CAPITOLO 6

APPARATI STRUMENTALI COSTRUITI

In questo capitolo sono descritti gli apparati strumentali progettati e costruiti nel corso dell'esperienza di tesi

Introduzione

Oltre alla necessità di studiare diversi materiali **A15**, c'è anche l'esigenza di sperimentare tecniche differenti. Per questi motivi sono stati pensati tre nuovi sistemi: il primo permette di ottenere piccoli campioni bulk per fusione, a partire da polveri compattate; il secondo è stato progettato nel tentativo di ottenere Nb₃Sn tramite il processo di diffusione dello stagno all'interno del niobio; il terzo nella previsione di depositare multilayer di Nb ed Sn.

6.1 Fornace ad arco

La fornace ad arco è stata pensata, progettata e costruita per ottenere piccoli campioni di **A15** bulk a partire da polveri miscelate (a lungo) e compattate:

- Nb₃Sn
- V₃Si
- V₃Ga
- Nb₃Al

E' stata connessa al sistema da vuoto a quattro camere.

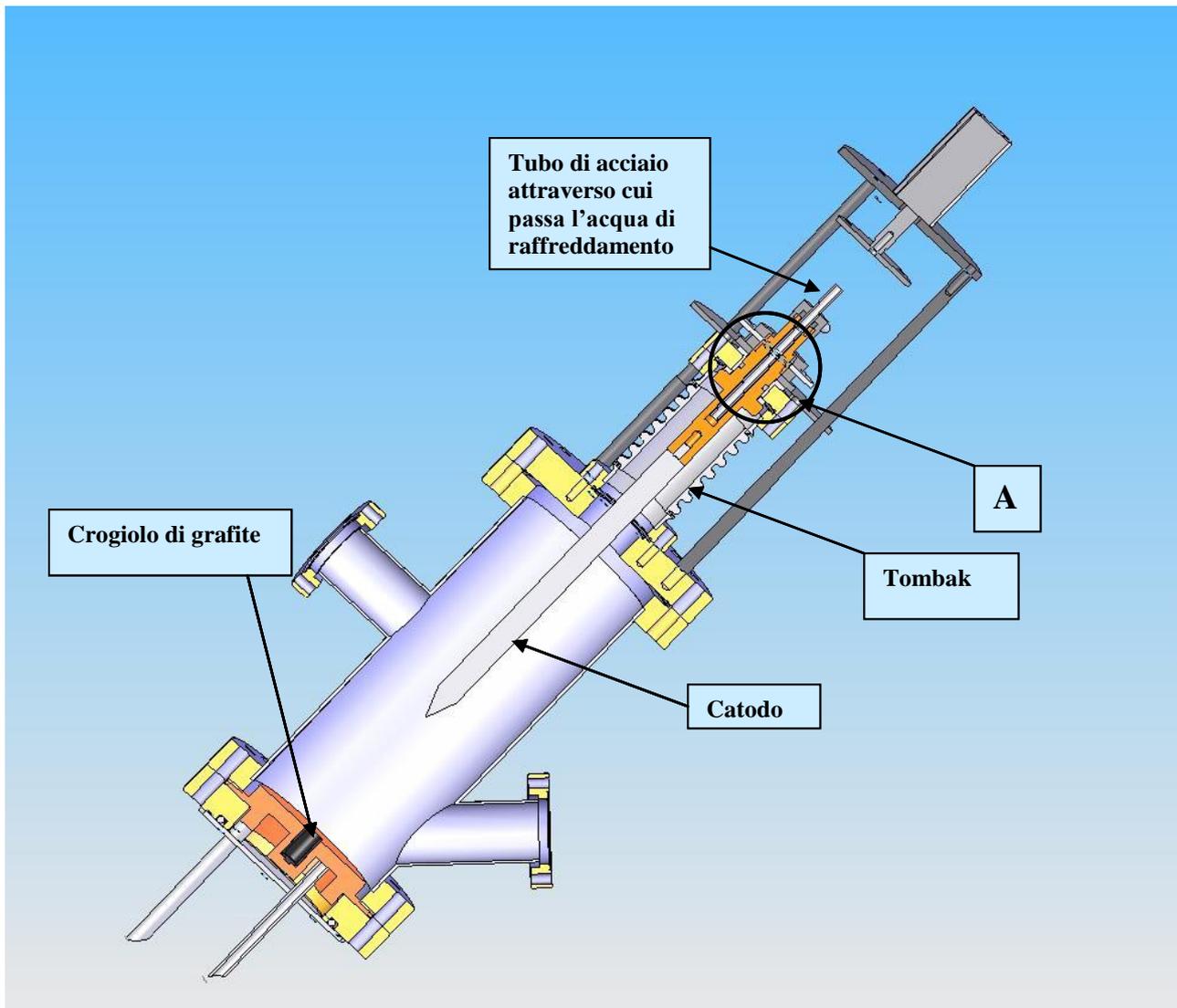


Fig. 6.1- Sezione della fornace ad arco ideata per la fabbricazione di piccoli campioni di **A15** bulk

Si tratta di una camera d'acciaio flangiata alle estremità (CF 100). La flangia CF 35 che compare sulla sinistra viene connessa al sistema da vuoto tramite una delle valvole all-metal già descritte in precedenza; l'altra, dotata di oblò permette di vedere cosa accade all'interno (deve essere opportunamente protetta altrimenti vi si deposita un film durante il processo). Nella parte inferiore compare il portacampioni di rame che, fa anche da guarnizione: tale configurazione mette in evidenza come l'uso di Cu sia fondamentale per l'efficiente refrigerazione del sistema. I due oggetti che fuoriescono dal fondo sono i tubi dell'acqua di raffreddamento. Al centro compare il crogiolo di grafite preposto a contenere le polveri degli **A15** compattate.

Nel mezzo della camera compare il catodo. E' un tondo di rame dotato di barra filettata da un lato e di un foro dall'altro: la barra filettata serve per fissarlo all'oggetto di Cu che separa la camera dall'esterno, il foro per connettervi la punta di W. Anche la

parte superiore della fornace è raffreddata opportunamente. La tenuta da vuoto nella zona "A" (indicata nella figura 6.1) è fatta grazie ad un sistema di o-ring di viton e anelli di teflon posizionati nella zona della flangia CF 35 superiore. Quest'ultima è separata dalla flangia CF 100 grazie ad un tombak: tale sistema a soffietto permette il movimento dall'alto verso il basso nel momento in cui si voglia innescare l'arco. Tale moto è mantenuto lineare in quanto guidato da tre sostegni laterali fissati alla flangia CF 100.



Fig. 6.2- Immagine della fornace ad arco ideata per la fabbricazione di piccoli campioni di **A15** bulk

E' stata testata la tenuta da vuoto della fornace ad arco ma, per questioni di tempo, non si sono ancora ottenuti i campioni di **A15** bulk.

6.2 Sistema per dipping

6.2.1 Descrizione del sistema da vuoto

Questo sistema è stato ideato nel tentativo di poter sfruttare il fenomeno della diffusione dello stagno all'interno delle pareti di una cavità di Nb bulk in modo tale che si formi l'**A15** Nb₃Sn. Questo avviene in seguito all'immersione dell'oggetto di niobio in un bagno di Sn fuso, (mantenendo $T > 930^{\circ}\text{C}$) e ad un adeguato trattamento termico. La figura che segue rappresenta il disegno della sezione della camera da vuoto costruita. La zona rossa vuole rappresentare il forno acquistato appositamente per far sì che, nella fase di processo, si possano raggiungere le temperature desiderate.

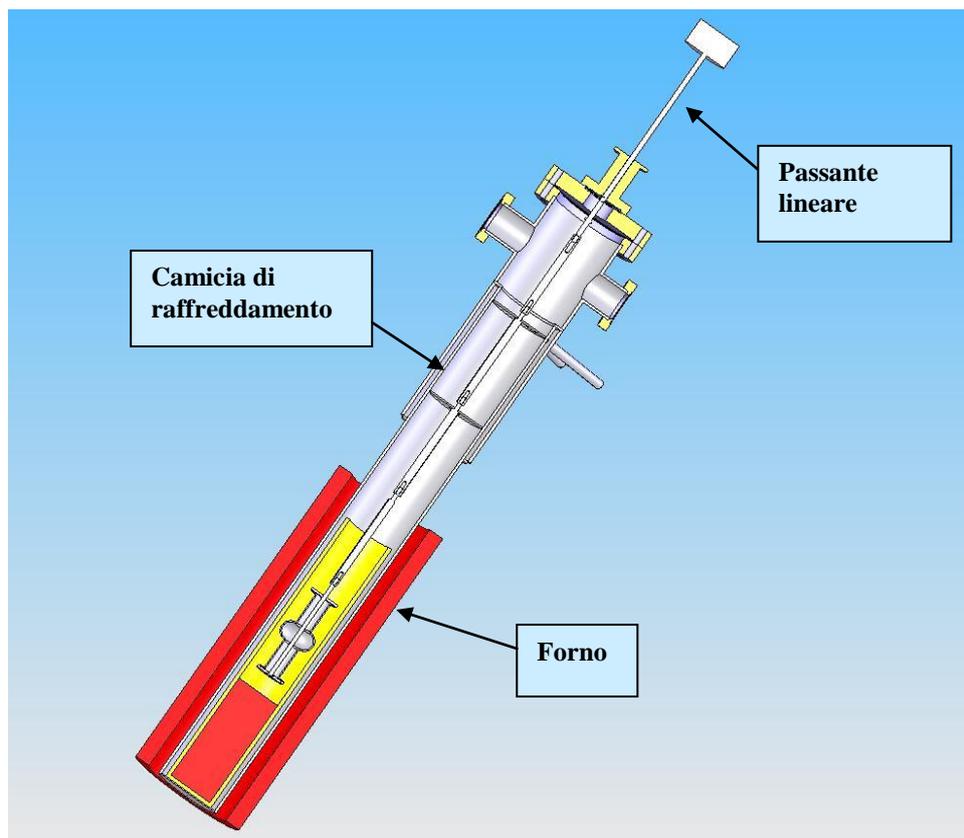


Fig. 6.3- Sezione della camera utilizzata nel sistema per dipping .

La camera è costituita di due materiali. La parte inferiore è di inconel, mentre quella superiore d'acciaio. L'inconel ha una maggiore conducibilità termica rispetto

all'acciaio: questa va sfruttata, avendo la necessità che il calore venga facilmente trasferito dall'esterno alla zona di processo.

La parte intermedia è caratterizzata dalla presenza di una doppia parete: nell'intercapedine scorre l'acqua di raffreddamento. La necessità della refrigerazione è legata al fatto che i vapori di Sn, () debbano essere bloccati prima di giungere al sistema di pompaggio inquinandolo: a $T \sim 1000^{\circ}\text{C}$, infatti, la tensione di vapore dello stagno è dell'ordine di 10^{-5} Torr. In realtà sarebbe stato preferibile l'utilizzo di una trappola ad azoto liquido.

La zona superiore, flangiata è connessa ad un passante lineare (magnetico) che rende possibile il moto del campione lungo l'asse del sistema.

Sulla parete laterale della camera sono saldati tre colletti con altrettante flange: da un lato si è pensato di collegarvi una croce a più vie per rendere possibile il posizionamento dei sensori da vuoto (un Bayard-Alpert e una gauge a catodo freddo) e di una leak valve da cui entra l'argon utilizzato per riportare il sistema a pressione atmosferica. Per quanto riguarda le altre due flange presenti sono: una CF 63 a cui è connessa una valvola gate elettropneumatica e una 35 alla quale è fissato il passante per la termocoppia.

La valvola gate viene inoltre collegata al sistema di pompaggio tramite una riduzione CF 63-KF 40.

Le elevate temperature di processo sono raggiunte grazie all'utilizzo di un forno che permette di portare il sistema ad una temperatura superiore a 1100°C .



Fig. 6.5- Forno utilizzato per portare il sistema alla elevata temperatura di processo (circa 1000°C).

Esso è dotato di un sistema di programmazione che permette di impostare fino a otto step di variazione del valore di T : possono cambiare sia la velocità che la modalità di raggiungimento della temperatura voluta.

Il forno è tale per cui, chiudendolo avvolge completamente la parte inferiore della camera: come visibile osservando la figura, sotto la zona calda si è posizionato un sostegno metallico con un piatto di materiale refrattario: coprendo il foro inferiore si osserva una riduzione della dissipazione di calore.

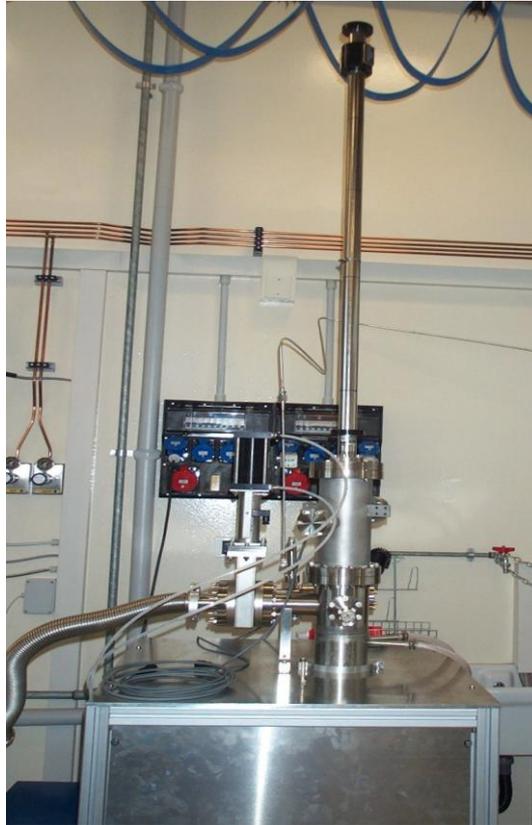


Fig. 6.6- Parte superiore del sistema per dipping: viene qui messa in evidenza la lunghezza del passante lineare utilizzato

6.2.2 Cenni sulla procedura sperimentale

Segue una breve descrizione della procedura sperimentale che ha condotto all'ottenimento di alcuni piccoli campioni di Nb_3Sn . Sono state eseguite alcune prove in modo tale da valutare la fattibilità del processo, le difficoltà e quali parametri devono necessariamente essere ottimizzati.

1. *Preparazione dello stagno*

Lo stagno (lamina) è stato tagliato, inserito in un tubo di allumina e posizionato sul fondo della camera.

2. *Inserimento della termocoppia*

Il controllo della temperatura di processo avviene grazie ad una termocoppia inserita tra la parete esterna della camera ed il tubo di allumina. La T misurata è probabilmente superiore a quella del bagno di Sn fuso. Per evitare la formazione di fasi diverse da Nb₃Sn (vedi capitolo 3) è necessario che la temperatura di processo sia superiore a 930°C: il forno è stato dunque portato ad una T tale per cui la termocoppia leggesse sempre T > 950°C. E' comunque opportuno studiare un miglior sistema di controllo della temperatura che risulta indubbiamente uno dei parametri più importanti.

3. *Elettrolucidatura del pezzo di Nb bulk*

Si utilizza una soluzione contenente il 90% di H₂SO₄ ed il 10% di HF. Il trattamento avviene a freddo e in assenza di agitazione per un tempo che va da 15 a 30 minuti.

4. *Montaggio del substrato*

Il pezzo di niobio bulk viene fissato ad una serie di quattro barre avvitate l'una all'altra (vedi figura 6.8). Per evitare contaminazioni, tutto ciò che è contenuto all'interno della camera da vuoto è fatto di Nb: si è dunque pensato di fissare il campione utilizzando un filo di tale elemento.

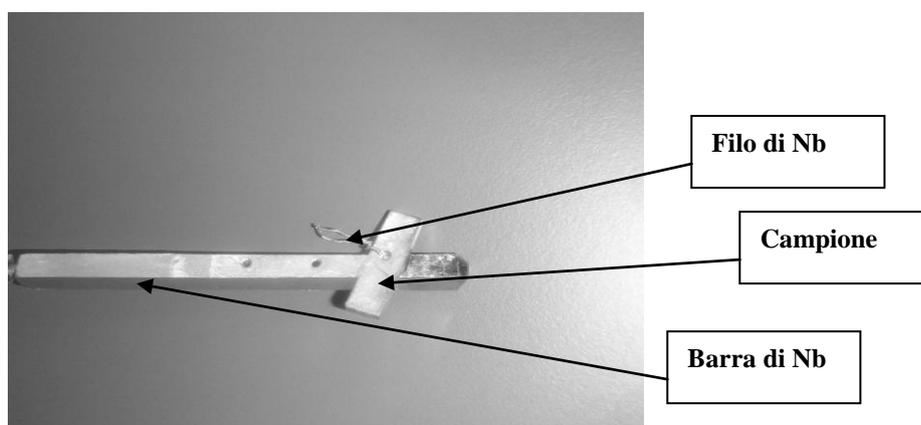


Fig. 6.7- Montaggio del campione

Come si vede guardando la figura 6.8 è stato fissato uno schermo in modo tale da limitare la dispersione di calore: probabilmente sarebbe opportuno montarne più di uno. Una delle proposte avanzate, inoltre consiste nell'utilizzare schermi di Ti che faccia da getter per l'ossigeno.

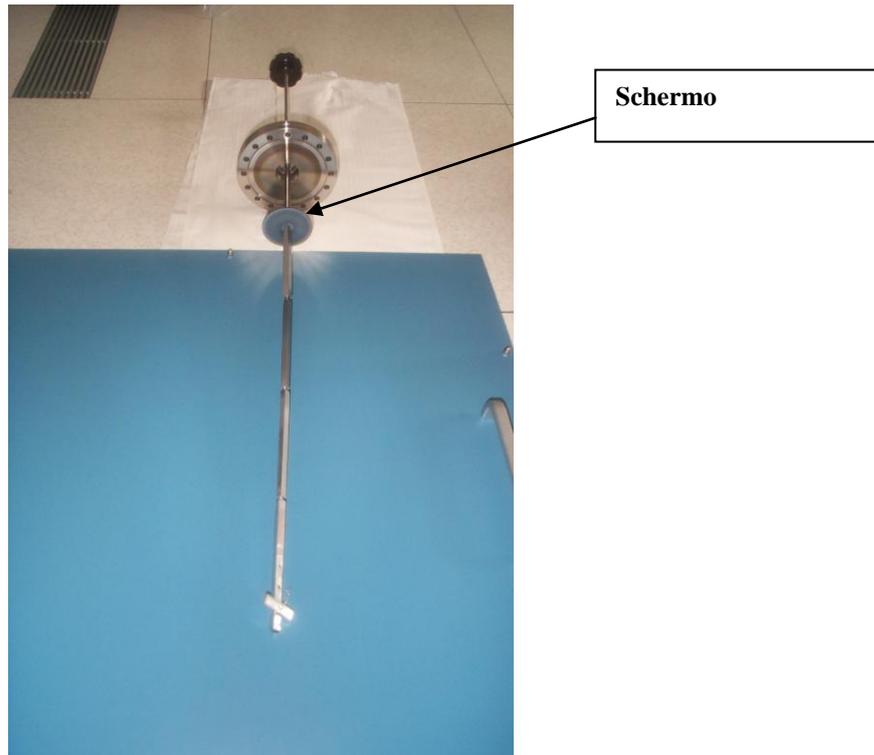


Fig. 6.8- Visione globale di campione, flangia superiore della camera e passante

5. Raggiungimento della T voluta

Una volta ottenuta una pressione base dell'ordine di 10^{-7} mbar, è stato acceso il forno portandolo alla temperatura di circa 1000°C in modo tale che, all'interno, la T fosse maggiore di 930°C .

6. Immersione del niobio nello stagno fuso

Il substrato è stato dunque spinto all'interno del bagno di Sn e mantenuto immerso per circa un'ora.

7. Trattamento termico

Una volta estratto il campione, questo è stato mantenuto nella zona calda per un'ora ($T > 930^{\circ}\text{C}$). In tal modo lo stagno puro, presente sulla superficie del campione ha la possibilità di diffondere e reagire per dare Nb_3Sn .

8. Raffreddamento

Il sistema è stato fatto raffreddare il più rapidamente possibile.

Durante tutto il processo si è mantenuta accesa l'acqua di refrigerazione.

6.2.3 Cenni sui risultati ottenuti

Nonostante fossero solo tentativi, misurando la T_c di uno dei campioni è stato possibile verificare la presenza di uno strato di Nb_3Sn . Si ottiene:

$$T_c = 17.5$$

$$\Delta T_c = 0.3$$

$$RRR = 35$$

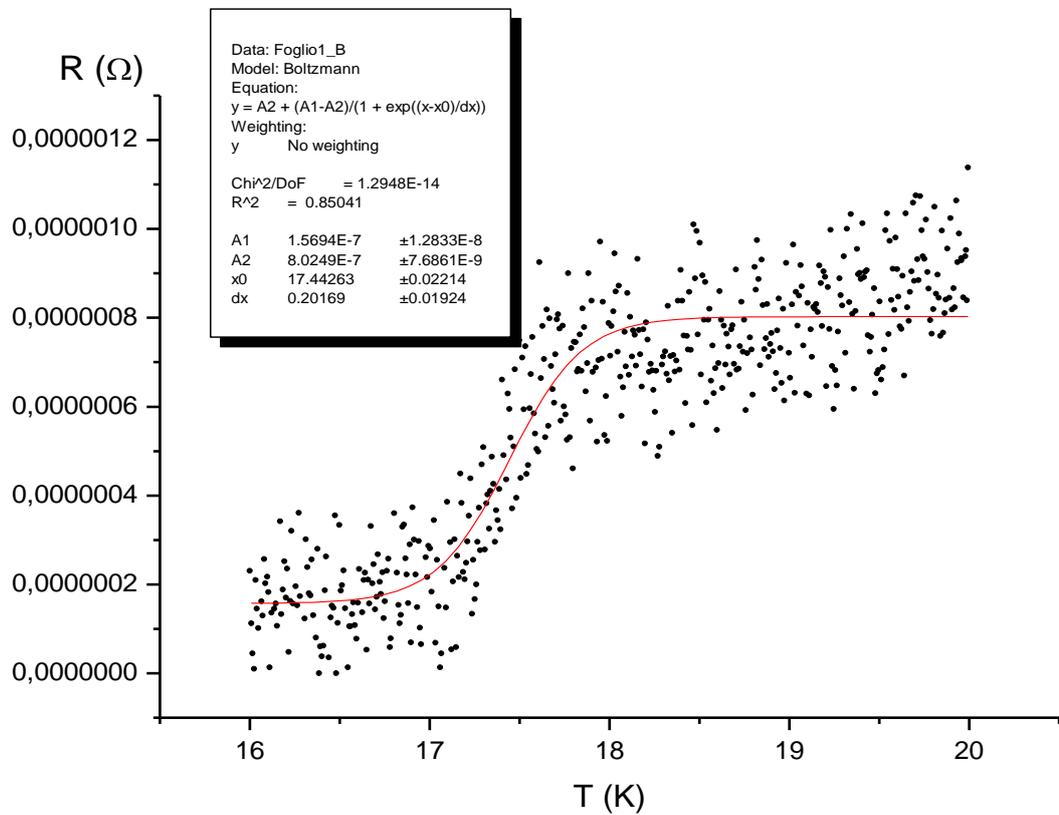


Fig. 6.9- Valutazione del valore della T_c nel caso di un campione di Nb_3Sn . Essendo la resistenza molto piccola per calcolare la temperatura critica è stato necessario interpolare i dati.

6.3 Sistema per la deposizione di multlayer

Nell'attesa di rinnovare completamente il sistema da sputtering, si è pensato ad un modo alternativo di ottenere Nb₃Sn. Innanzitutto si è deciso di posizionare due magnetron di diametro pari a due pollici a 90° l'uno rispetto all'altro: se da un lato viene montato il target di Nb dall'altro si posiziona quello di stagno. Si sta lavorando sulla costruzione di un portacampioni rotante in modo tale che la superficie del substrato si trovi ed essere alternativamente parallela ad uno dei target. Modulando opportunamente il valore della potenza è possibile controllare la composizione. E' già stato costruito uno schermo avente forma cilindrica e due fori posti a 90° l'uno rispetto all'altro situati all'altezza dei target. Una delle principali difficoltà è rappresentata dal fatto che, per ottenere la formazione di Nb₃Sn, sarà probabilmente necessario un trattamento termico *in situ* del film. Questo comporterebbe il dover posizionare il substrato sulla superficie di un fornello rotante: si incontrerebbero difficoltà sia di collegamenti elettrici che di fissaggio delle termocouple.

Sono già state valutate alcune proposte relativamente al sistema rotante e, in particolare al modo per ottenere l'inversione della rotazione. Si potrebbe utilizzare un passante meccanicamente accoppiato all'albero di un motorino e ideare un circuito elettrico dotato di switch (tipo pulsanti) che, se premuti, comportino l'inversione della corrente.



Fig. 6.10- Sistema da modificare per la deposizione di film multistrato .

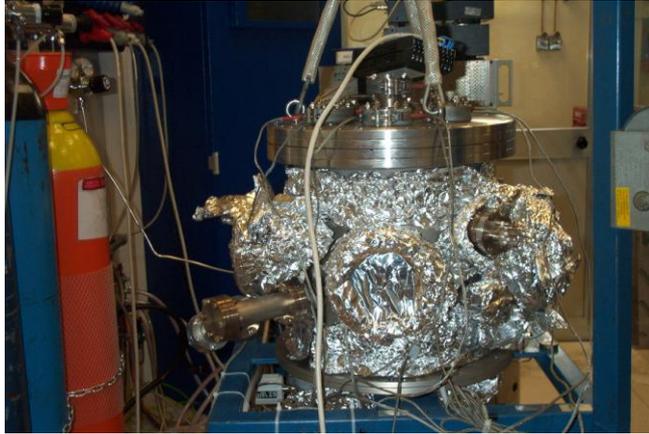


Fig. 6.11- Camera da vuoto: i fogli di alluminio servono per mantenere la temperatura uniforme durante il processo di baking

CAPITOLO 7

APPARATI STRUMENTALI MESSI A PUNTO DAL CANDIDATO O MODIFICATI E ADATTATI QUALORA GIA' ESISTENTI

In questo capitolo vengono descritti alcuni degli apparati di misura. Sono stati modificati opportunamente in modo che si adattassero alle esigenze sperimentali.

7.1 Sistema da vuoto a quattro camere

Il sistema da vuoto (già esistente), utilizzato nel caso della deposizione dei film $\text{Mo}_{1-x}\text{Re}_x$, è costituito da quattro camere cilindriche flangiate alle estremità (CF 100) e dotate ognuna di una valvola all metal. Le camere sono connesse mediante una croce centrale che permette di servirsi di un unico set di pompe. Si tratta di un sistema compatto che offre la possibilità di condurre quattro esperimenti contemporaneamente (almeno per la fase di pompaggio e baking).



Fig. 7.1- Sistema da vuoto a quattro camere utilizzato per la deposizione di film del sistema Mo-Re.

L'apparato è dotato di due pompe (in cascata): una pompa rotativa da 20 metri cubi/ora e una pompa turbomolecolare da 60 litri al secondo.

Nel caso di mancanza di corrente elettrica si ha la possibilità di riflusso dell'olio di lubrificazione della pompa rotativa (backstreaming) verso il sistema che si viene a trovare ad un vuoto più spinto. Per evitare che ciò accada tra le pompe si sono posizionate una valvola elettropneumatica e una trappola in lana di rame e, tra la croce di distribuzione e la pompa turbo è stata posta una valvola elettropneumatica (gate) che, in assenza di alimentazione si chiude isolando croce e camere dal sistema di pompaggio.

Fra turbo e pompa rotativa vi è inoltre un raccordo a T che permette la connessione al sistema di un rivelatore di fughe.

La croce centrale è collegata a un sensore da vuoto (Bayard-Alpert) e a due valvole shut off. Da una di esse entra azoto, dall'altra argon, il cui flusso è regolato per mezzo di una leak valve.

Tutte le flangie e connessioni del sistema sono di tipo Conflat o Cajon con guarnizione metallica e le valvole di collegamento camera-croce centrale di distribuzione sono all metal per cui è possibile effettuare il processo di baking alla temperatura di 200°C.

Presa una delle quattro camere, è stato necessario posizionare il magnetron e studiare il metodo di fissaggio dei substrati all'interno di essa. Avendo scelto di effettuare le deposizioni ad alta temperatura, si è inoltre ideato un modo per inserire anche un riscaldatore per substrati.

Riscaldatori per substrati

Il controllo della temperatura di deposizione risulta particolarmente importante: il riscaldamento del substrato durante il processo di sputtering, influenza la nucleazione e la crescita dei grani cristallini e, nel caso dei composti $\text{Mo}_{1-x}\text{Re}_x$, le proprietà superconduttive del materiale.

Nel corso della presente esperienza di tesi si è pensato di effettuare i processi di sputtering andando a modificare il valore della T di deposizione servendosi di un tipo di fornello appositamente progettato. I substrati utilizzati sono in qualche modo mantenuti a stretto contatto con la superficie di essi.

Materiali utilizzati e procedura di costruzione

La lega metallica utilizzata sia per il corpo, che per gli schermi del fornello è l'Inconel 600: essa è composta di nichel e cromo ed è in grado di resistere fino a 1200°C in atmosfera ossidante, grazie alla formazione di un film passivante di ossido di Cr sulla superficie.

Il riscaldamento è di tipo resistivo: si sfrutta il calore sviluppato, per effetto Joule, in seguito al passaggio di corrente attraverso un opportuno conduttore. Si tratta di un filo inserito all'interno di una guaina (entrambi costituiti di Inconel 600): lo spazio vuoto, che rimane all'interno, viene riempito di una polvere isolante di MgO. La vita media di questo tipo di cavi è limitata dalla diffusione di Ni e Cr attraverso la matrice isolante, portando alla riduzione delle dimensioni del filo conduttore: se diminuisce il valore della sezione di esso cala la massima corrente che lo può attraversare. Nel caso dei riscaldatori per substrati, il cavo conduttore viene avvolto a spirale (sul tornio).

All'interno del corpo del fornello, viene opportunamente posizionato l'elemento riscaldante (spirale): esso è poi riempito con un materiale ceramico che resiste ad elevata temperatura, in atmosfera ossidante. Si tratta del carburo di silicio: non è igroscopico, solidifica senza lasciare vuoti o porosità, ha una buona conducibilità termica ed un coefficiente di espansione lineare simile a quello dell'Inconel 600. Si procede colando la ceramica nel corpo del fornello per poi compattarla per mezzo di una pressa. Il riscaldatore viene quindi posizionato in un forno perchè, grazie ad un adeguato trattamento termico, la ceramica si asciughi.

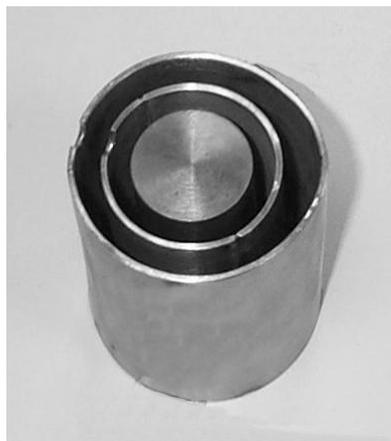


Fig. 7.2 – Fornello con relativi schermi che riducono la dissipazione di calore.



Fig. 7.3 – Connettori elettrici del riscaldatore

Prove effettuate

Come riportato in una precedente tesi [63], i riscaldatori così prodotti si sono rivelati in grado di arrivare fino ad una temperatura pari a 1000-1050°C, sia in aria che in vuoto. L'emissività dell'Inconel 600 varia a seconda che la superficie sia metallica oppure ossidata: essa passa da $\epsilon=0.20-0.30$ a $\epsilon=0.65-0.75$. Ne deriva che la potenza necessaria per portare il fornello ad una certa temperatura in vuoto risulti circa la metà della stessa in aria.

I cavi di Inconel 600 non inglobati sono stati testati: la resistenza cala sopra i 1150°C. Una volta raffreddati e portati nuovamente a temperatura ambiente, mostrano una resistenza maggiore rispetto a quella misurata prima del test: ciò significa che, probabilmente, a queste temperature, il filo conduttore tenda a degradarsi.

Si è scoperto come, riscaldando il fornello in vuoto fino a 900-1000°C, si possa ottenere nuovamente la superficie metallica a bassa emissività. L'ossido di Cr, infatti, inizia a dissociarsi in ossigeno e cromo metallico: poiché l'ossigeno viene continuamente rimosso dal sistema di pompaggio, la reazione procede fino a completamento.

Curva di taratura

Nel caso dei fornetti utilizzati si è pensato di riportare la curva di andamento della temperatura in funzione del tempo e della corrente impostata. Nel caso in cui si osservino delle notevoli variazioni tra le curve ottenute nel corso di run successivi di riscaldamento si ha un'indicazione del deterioramento del sistema riscaldante. Se, ad esempio, a parità di corrente (i) impostata si misura un valore superiore di temperatura, significa che la resistenza del filo conduttore è aumentata, dunque che la sezione (S) di esso è diminuita. Il calo di S comporta un abbassamento del valore della massima i che può attraversare il filo conduttore: è facile superarlo e portare il fornello a rottura.

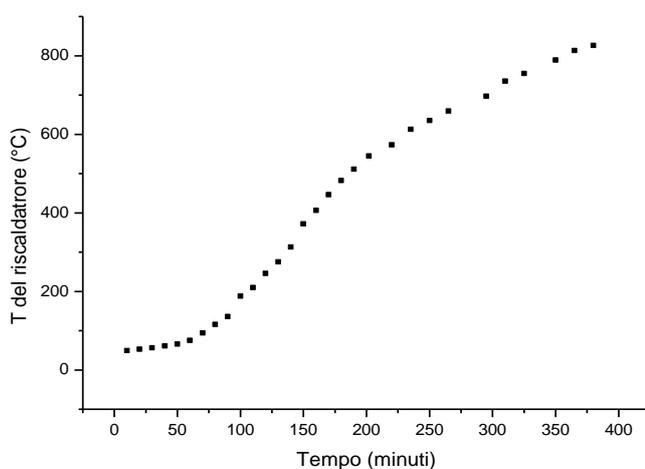


Fig. 7.4 – Andamento della temperatura del riscaldatore in funzione del tempo.

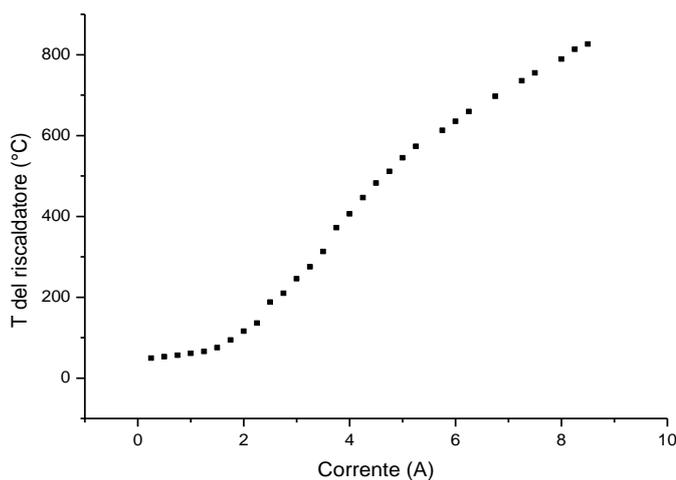


Fig. 7.5 – Andamento della temperatura del riscaldatore in funzione del valore della corrente impostata.

Come ovvio, in entrambi i casi (T in funzione di i e T in funzione del tempo), si ottiene un andamento analogo. Subito dopo l'accensione dell'alimentatore una grande variazione del valore della corrente comporta un piccolo cambiamento della temperatura.

In seguito, la derivata raggiunge il suo valore massimo per poi diminuire nuovamente a temperature più elevate.

Materiali alternativi

Sia analizzando quanto scritto, sia basandosi sull'esperienza di laboratorio è possibile trarre la seguente conclusione: la causa principale di rottura dei riscaldatori è il degrado del cavo che costituisce la spirale.

La tendenza a voler mantenere invariate la forma e le dimensioni dei fornetti (si adattano facilmente ai sistemi da vuoto normalmente utilizzati), unita all'esigenza di raggiungere temperature maggiori, ha portato alla ricerca di nuovi potenziali elementi riscaldanti.

Un'alternativa all'Inconel è il Kanthal (Fe-Cr-Al) che, contenendo una certa percentuale di Al, risulta più resistente alla corrosione e all'ossidazione (Al_2O_3 è più stabile della cromite). La massima temperatura di esercizio in aria è compresa tra 1300 e 1350 °C ed ha una maggiore resistività (a parità di potenza sono necessarie minori correnti). Tuttavia il Kanthal è magnetico, con una temperatura di Curie di 600°C: questo potrebbe avere influenza sul plasma (nel caso di magnetron sputtering), per cui è utilizzabile soltanto a temperature elevate.

Si sono acquistate delle spirali di MoSi_2 , detto superkanthal, che presenta delle proprietà estremamente promettenti nell'ambito dei riscaldatori. Nonostante sia di una fragilità estrema, mostra un'elevata resistenza all'ossidazione ed è stabile fino a 1800°C in aria.

Metodo di montaggio dei substrati e controllo della temperatura

La flangia CF 100, utilizzata per chiudere la parte superiore della camera, è stata forata al centro (foro filettato).



Fig. 7.6 - Flangia superiore.

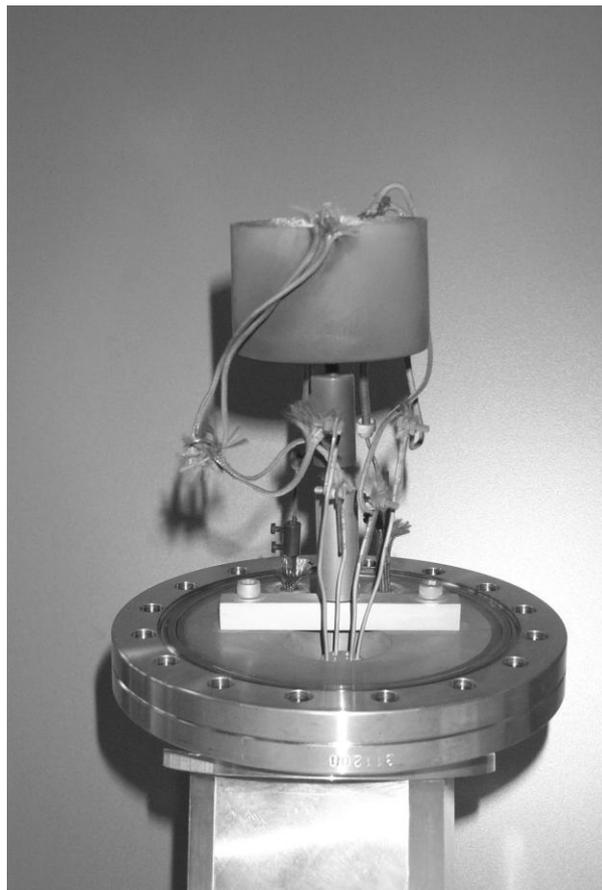


Fig 7.7 – Visione del sistema complessivo di flangia e riscaldatore.

Come appare evidente osservando la figura, è stato realizzato un tondo d'acciaio inossidabile tale da poter essere fissato da un lato alla flangia, dall'altro al fornello. Il

retro di quest'ultimo è infatti dotato di una croce con foro filettato. Il tondo si compone di due parti che vengono incastrate l'una nell'altra e bloccate opportunamente mediante un grano: tale configurazione offre la possibilità di modificare la distanza del riscaldatore dal target.

Per quanto riguarda il montaggio dei substrati si è pensato di saldare una vite al centro del corpo del fornetto e di costruire un portacampioni a forma di disco. Il portacampioni mostra un foro in corrispondenza del punto centrale: la vite deve passare attraverso di esso. I vetrini (4 al massimo) sono stati posizionati attorno alla vite stessa e fissati con rondella e dado.

Il controllo della temperatura è stato ottenuto mediante l'utilizzo di due termocoppie. Una di esse è stata inserita all'interno di un piccolo foro fatto nel corpo del fornetto (il più vicino possibile alla superficie). Essendo il portacampioni dotato di un foro filettato (con asse ortogonale alla sezione circolare) si è utilizzata una vite in modo tale che, l'altra termocoppia, potesse essere fissata tra la rondella e la superficie del portacampioni stesso.

Il fornetto è dotato di schermi: essi limitano la dispersione di calore.

- **Magnetron 2 pollici**



Fig. 7.8 - Magnetron da due pollici di diametro

La figura 7.8 mostra il magnetron planare da due pollici di diametro utilizzato per le deposizioni. I magneti e la sorgente sono posizionati nella zona che compare a sinistra

nella foto: essa va inserita all'interno della camera da vuoto (parte inferiore) e fissata ad essa tramite la flangia CF 100 che garantisce la tenuta (si vede al centro nella figura).

Il campo magnetico viene generato da una coppia di magneti permanenti (NdFeB), uno ad anello ed uno cilindrico disposti in modo tale che gli assi coincidano. Per garantire il fatto che, sia nel corso del processo di baking, sia durante lo sputtering non venga superata la temperatura di Curie (non molto superiore a 100°C), si utilizza un opportuno sistema di raffreddamento ad acqua. Il target deve essere posizionato sulla superficie di un *base plate* di rame e fissato mediante un anello di acciaio (zona mantenuta a potenziale durante le deposizioni). Tra il *base plate* e la sorgente si interpone una piccola quantità di eutettico indio-gallio che assicura un buon contatto termico. Il top del magnetron è caratterizzato dalla presenza di un coperchio (forato al centro) fissato alla parete esterna con quattro viti laterali (parte connessa a massa nel corso dei processi di sputtering).

A destra nella foto compare la zona di alluminio che contiene sia i contatti elettrici che i tubi per l'acqua di raffreddamento.

Il coperchio, posto al di sopra del target, fa sì che i flakes (che si generano inevitabilmente durante la crescita dei film) non cadano nell'intercapedine presente tra il corpo centrale (dove è fissato il target) e la parete esterna del magnetron. Se ciò accadesse, il cortocircuito impedirebbe di procedere con l'esperimento. In realtà non si tratta dell'unica zona in cui si presenta questo problema: se, infatti, i flakes si infilano tra il bordo del foro del coperchio ed il target, zona a massa e zona a potenziale entrano in contatto. Se ciò accade (molto spesso) è necessario togliere il coperchio ed eliminare le piccole scaglie metalliche presenti: essendo fissato mediante quattro viti laterali bisogna disconnettere il magnetron dalla camera da vuoto.

Sarebbe opportuno modificare il disegno facendo in modo che il coperchio possa essere rimosso lasciando il magnetron fissato oppure eliminarlo, andando a rivestire tutta la parte esterna (a massa) con un materiale isolante.

7.2 Suscettometro

• Principio di funzionamento

Il sistema di misura delle proprietà fisiche (PPMS) acquistato, che permette di variare sia la temperatura che il valore del campo magnetico è ottimale per una notevole varietà di analisi. Uno dei grandi vantaggi è rappresentato dalla possibilità di far sì che, una volta impostati i parametri di partenza richiesti, lo strumento porti avanti la misura automaticamente.

Il PPMS offre la possibilità di creare “sequenze” all’interno delle quali sono contenute le istruzioni necessarie per portare avanti la misura di interesse. Ad esempio, è possibile selezionare la temperatura di inizio e fine della scansione, la velocità di raccolta dati, il numero di dati.

Tale sistema si compone di:

1. Dewar: al suo interno ci sono il magnete superconduttore (campo massimo pari a 7T), il sistema di refrigerazione (contiene circa trenta litri di elio liquido) e la camera portacampioni.
2. Controller: mentre uno di essi gestisce tutta l’elettronica del sistema, l’altro è preposto unicamente al controllo del magnete. Le grandezze di interesse o l’andamento della misura possono essere monitorati sia utilizzando il PC, sia direttamente sul display del controller.
3. Pompa: all’interno della camera portacampioni viene fatto il vuoto (circa 10 mTorr). Ciò è legato alle basse temperature raggiunte: in presenza dell’umidità dell’aria si crea condensa che potrebbe essere deleteria per l’elettronica del sistema. E’ per questo motivo che la camera può essere portata a pressione ambiente solamente nel momento in cui la temperatura misurata sia superiore a 298K. Inoltre, nel caso in cui sia necessario andare al di sotto della temperatura di ebollizione dell’elio (4.2K) bisogna pompare sul liquido per cui il controllo della pressione diviene essenziale.



Fig 7.9 – Suscettometro.

Montaggio del campione

Lo strumento di misura prevede un singolare sistema di montaggio dei campioni da analizzare. Sul fondo della camera portacampioni, (situata all'interno del dewar) infatti, è posizionato un connettore a dodici pin. L'oggetto (puck) su cui viene fissato il film deve essere inserito fin sul fondo della camera con un tool appositamente disegnato dalla Quantum Design.

Controllo della temperatura

La temperatura viene modificata e controllata tramite l'azione combinata di riscaldatori e flusso di He gassoso: un design di questo tipo permette di ridurre i gradienti termici e di mantenere il campione in un ambiente costantemente monitorato.

Il sistema di controllo della temperatura permette di fare misure anche durante la variazione della T stessa, purchè la velocità di cambiamento sia compresa tra 0.01 e 6K al minuto. Il sistema prevede la possibilità di aggiungere altri termometri sia per valutare il buon funzionamento di quelli presenti, sia per altre esigenze.

Controllo del campo magnetico

Il PPMS è configurato in modo tale che il campo massimo sia pari a 7T. Il power supply permette di modificare il valore di H in modo continuo, servendosi di un sistema di compensazione della corrente e della protezione over-voltage.

Nel corso della presente esperienza di tesi il PPMS è stato essenzialmente utilizzato per le misure di temperatura critica di transizione superconduttiva dei film ottenuti e di Rapporto di Resistività Residua. Questo genere di analisi vengono dette ACT ovvero "ac transport".

Il sistema prevede anche la possibilità di valutare le proprietà magnetiche dei campioni (ACMS) nonché la resistività di essi in corrente continua (Resistivity Option).

• Misure di T_c

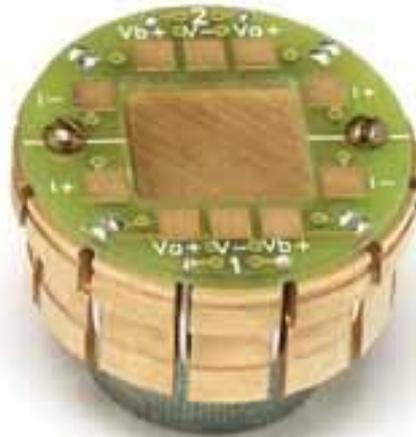


Fig. 7.10– Puck: su di esso vengono posizionati i campioni. Se le dimensioni di essi fossero adeguate (al massimo $1 \times 5 \times 10 \text{ mm}^3$) si potrebbe misurare la T_c di due film contemporaneamente.

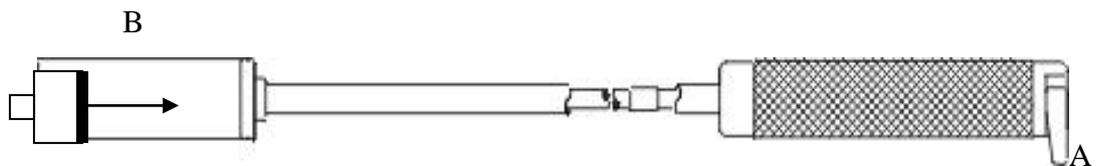


Fig. 7.11– Tool di inserimento del portacampioni all'interno della camera: sulla destra compare la parte dell'impugnatura (zona zigrinata), a sinistra quella preposta al fissaggio del puck. Portando la levetta A in posizione verticale è possibile inserire il puck (B), seguendo la direzione indicata dalla freccia. Riportando poi A nella posizione di partenza esso resta fissato grazie ad un opportuno sistema.

Nel caso delle misure ACT è innanzitutto necessario connettere V_+ , V_- , I_+ ed I_- (vedi figura 7.10) al film: dato il basso punto di fusione (circa 150°C) è preferibile utilizzare l'indio. Questo permette di evitare il riscaldamento di film e puck durante il posizionamento dei contatti elettrici.

Nella zona centrale del puck, per favorire il contatto termico, si spalma una piccola quantità di grasso. Il film viene poi adagiato su di esso.

Una volta pronti i quattro contatti l'insieme di puck e campione viene inserito all'interno della camera tramite l'apposito tool (figura 7.11).

E' poi necessario impostare (su PC) una serie di comandi successivi (sequenza) tali per cui, in sostanza, mentre la temperatura varia, venga misurata la resistenza del campione.

CAPITOLO 8

APPARATI DI MISURA E CARATTERIZZAZIONE UTILIZZATI

In questo capitolo sono descritti gli apparati di misura e caratterizzazione che sono stati utilizzati senza apportarvi alcuna modifica

8.1 Profilometro



Fig. 8.1- Profilometro

La misura dello spessore dei film sottili è stata effettuata servendosi di un profilometro *Tencor Instruments Alpha-step 200*. Una punta di diamante si muove sulla superficie del campione, esercitando su di esso una forza costante: il campione deve essere caratterizzato da una zona non depositata, in modo tale che si possa ricavare la differenza di altezza tra questa e la parte rivestita. Di norma la scansione viene eseguita procedendo dal coating verso la zona in cui si ha il substrato non rivestito: nel caso di materiali soft, facendo muovere la punta nella direzione opposta si corre il rischio di scalfire il ricoprimento, danneggiandolo ed ottenendo dunque un valore errato di spessore.

In genere la misura viene effettuata più volte successive, in modo tale da poterne verificare l'attendibilità e per essere in grado di attribuirvi un errore.

8.2 Microscopio elettronico a scansione

Per sondare l'uniformità della superficie dei film depositati si è utilizzato un microscopio elettronico a scansione (SEM): essendo dotato di un rivelatore di raggi X è stato possibile servirsi delle indagini EDX, utili per la verifica della composizione dei campioni analizzati.

8.3 Diffrattometro



Fig. 8.2- Diffrattometro.

L'analisi strutturale e di composizione dei film, ottenuti sperimentalmente, è stata effettuata mediante un diffrattometro di Bragg Philips Xpert-Pro. Il fascio di raggi X viene generato da una sorgente di radiazioni $\text{CuK}\alpha$ con una lunghezza d'onda λ pari a 1.5418 \AA (media, pesata sulle intensità, tra le lunghezze d'onda delle righe $\text{K}\alpha_1$ e $\text{K}\alpha_2$).

Il rivelatore è un contatore proporzionale che misura la corrente generata dalla ionizzazione degli atomi di gas (argon e metano contenuti nella camera che lo costituisce) per interazione con i raggi X che lo attraversano.

Nel caso della caratterizzazione di polveri e campioni massivi, la configurazione utilizzata è quella standard ($\theta - \theta$ per liquidi e polveri): entrambi i bracci (sorgente e rivelatore) sono in movimento (campione fermo).

Per i film sottili viene montato un collimatore da 0.18° sul braccio del detector: è costituito da un insieme di lamine parallele che limitano l'apertura angolare del fascio in entrata a 0.18° . Durante la scansione il fascio incidente risulta fisso e radente alla superficie del campione, mentre ruota il braccio su cui è montato il rivelatore di raggi X.

La scansione utile nel caso del sistema Mo-Re, copre un intervallo angolare compreso tra $2\theta = 20^\circ$ e $2\theta = 140^\circ$. Per ciascuno dei film, l'altezza dei picchi è stata normalizzata rispetto a quella del riflesso maggiormente intenso.

CAPITOLO 9

MO-RE: RISULTATI SPERIMENTALI

In questo capitolo vengono riportati i dati rilevati sperimentalmente nel caso dei campioni del sistema Mo-Re. In particolare si sono considerati i film ottenuti a partire dal target contenente il 25 at.% di Re

9.1 Target

I target utilizzati come sorgenti sono stati preventivamente analizzati in modo da essere in grado di confrontare sia la composizione che la struttura cristallina di essi con quella dei film sottili successivamente depositati.

9.1.1 Composizione

La tabella che segue contiene la percentuale (at.%) di Mo e Re, presente all'interno dei target, ottenuta mediante l'utilizzo del microscopio elettronico a scansione dotato di rivelatore di raggi X.

La possibilità che la zona analizzata non fosse rappresentativa dell'intero target, a causa di un'eventuale presenza di disomogeneità legate al processo di produzione (arc-melting di polveri miscelate e compattate), ha fatto sì che si scegliessero, in modo casuale, due posizioni distinte. Una volta verificata la compatibilità delle misure effettuate nei due punti diversi si è ritenuto che l'analisi fosse completa.

Le percentuali (at.%) di Mo e Re presenti sono molto vicine a quelle dichiarate dal fornitore. La media dei valori trovati, in corrispondenza delle due diverse posizioni selezionate, viene scelta come rappresentativa della misura.

	Posizione 1		Posizione 2		Media	
	Mo(at.%)	Re(at.%)	Mo(at.%)	Re(at.%)	Mo(at.%)	Re(at.%)
Mo₇₅Re₂₅	75.92%	24.08%	75,65%	24,35%	75±8%	24±3%
Mo₃₈Re₆₂	38.38%	61.62%	37,93%	62,07%	38±4%	61±7%
Mo₆₀Re₄₀	58.65%	41.35%	59,92%	40,08%	59±6%	40±5%

Tabella 9.1: Analisi composizionale dei target

9.1.2 XRD

Le proprietà strutturali delle sorgenti sono state indagate per mezzo della diffrazione a raggi X: gli spettri (Fig. 9.1, Fig. 9.2, Fig. 9.3) mostrano l'andamento dell'intensità relativa della radiazione X, rilevata in funzione dell'angolo 2θ .

9.1.3 Mo₇₅Re₂₅

In particolare si è considerato il target Mo₇₅Re₂₅. L'analisi delle distanze interplanari d_{hkl} rivela come, tutti i picchi di diffrazione principali siano riconoscibili come tipici di una struttura cubica a corpo centrato (bcc). Inoltre appare evidente la somiglianza con il caso del molibdeno puro: è interessante, in proposito l'analisi della tabella che segue.

Picco n°	Target di Mo ₇₅ Re ₂₅ (misurato)		Molibdeno (JCPDS)		
	2θ (gradi)	Intensità relativa	2θ (gradi)	Intensità relativa	hkl
1	40.992	100	40.509	100	110
2	59.101	16	58.599	21	200
3	74.348	26	73.660	39	211
4	88.272	8	87.619	11	220
5	102.242	9	101.428	17	310
6	117.022	4	115.959	7	222
7	134.106	14	132.639	26	321

Tabella 9.2- Confronto tra gli spettri a raggi X di Target (Mo₇₅Re₂₅) e Mo puro

Nel caso del pattern di diffrazione X del target considerato, non si osservano linee aggiuntive e si nota una somiglianza tra i rapporti di intensità tipici dei due set di dati. Questo denota similitudini evidenti tra le due strutture cristalline.

La cella unitaria del molibdeno è caratterizzata dalla presenza di due atomi: una conclusione simile si può dunque trarre anche nel caso del target analizzato. Gli atomi di Mo e Re sono casualmente distribuiti nei punti del reticolo, andando così a formare una soluzione solida disordinata. La costante reticolare di Mo puro (a_{Mo}) risulta pari a 3.1468 Å, mentre quella tipica del target può essere facilmente calcolata utilizzando la formula

$$a_{Target} = d \times \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

Si ottiene un parametro di cella inferiore: a_{Target} è infatti uguale a 3.1138 Å. Essendo il volume di Re 14.7 Å³, quello di Mo 15.58 Å³ ed il peso del renio maggiore di quello del molibdeno, la sostituzione di atomi di quest'ultimo con atomi del primo, comporta un calo della costante di cella ed un contemporaneo aumento della densità. Nelle vicinanze del picco di massima intensità (110) compaiono picchi satellite, piccoli ma ben distinguibili, che potrebbero essere sintomo della presenza di un superreticolo (long period).

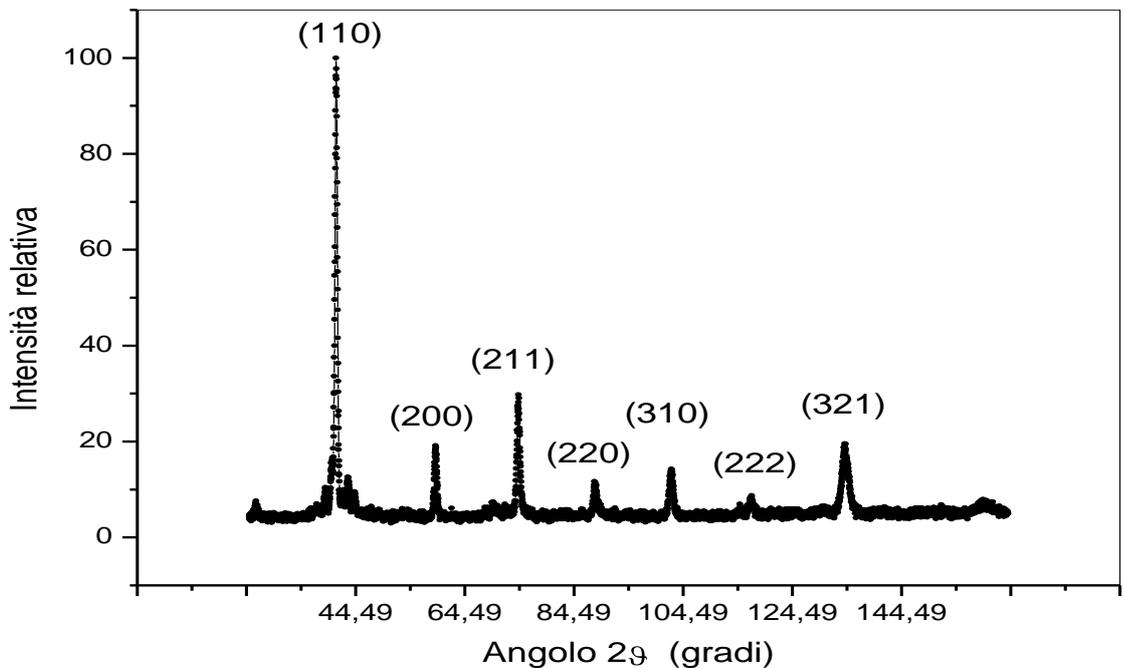


Fig. 9.1- Spettro di diffrazione a raggi X nel caso del target Mo₇₅Re₂₅

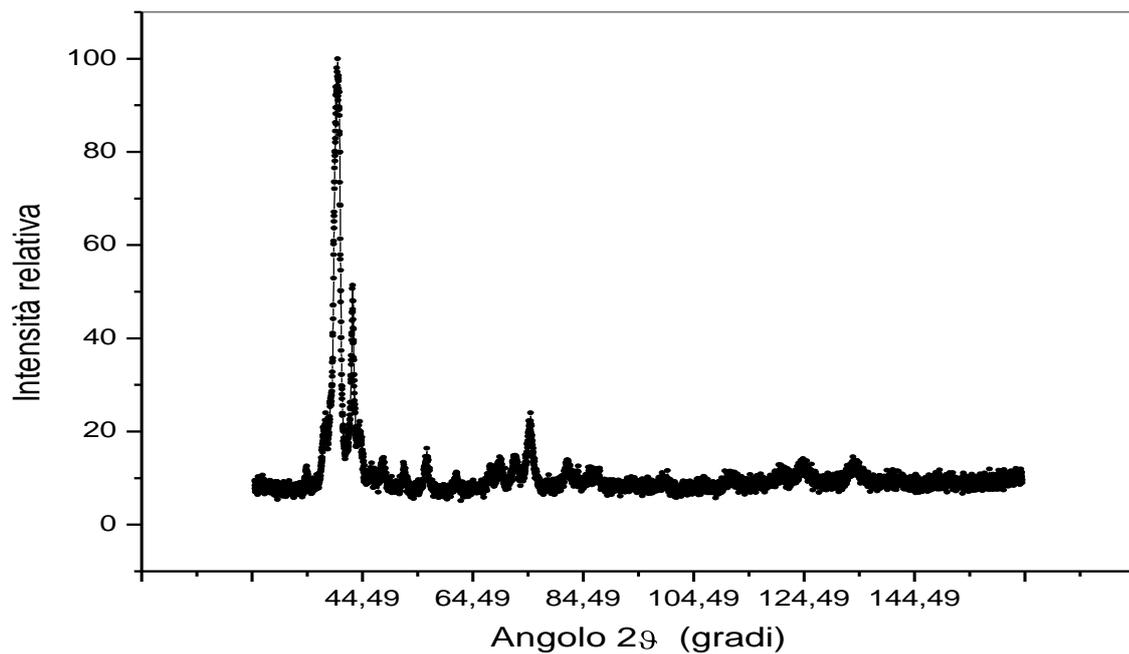


Fig. 9.2- Spettro di diffrazione a raggi X nel caso del target $\text{Mo}_{38}\text{Re}_{62}$

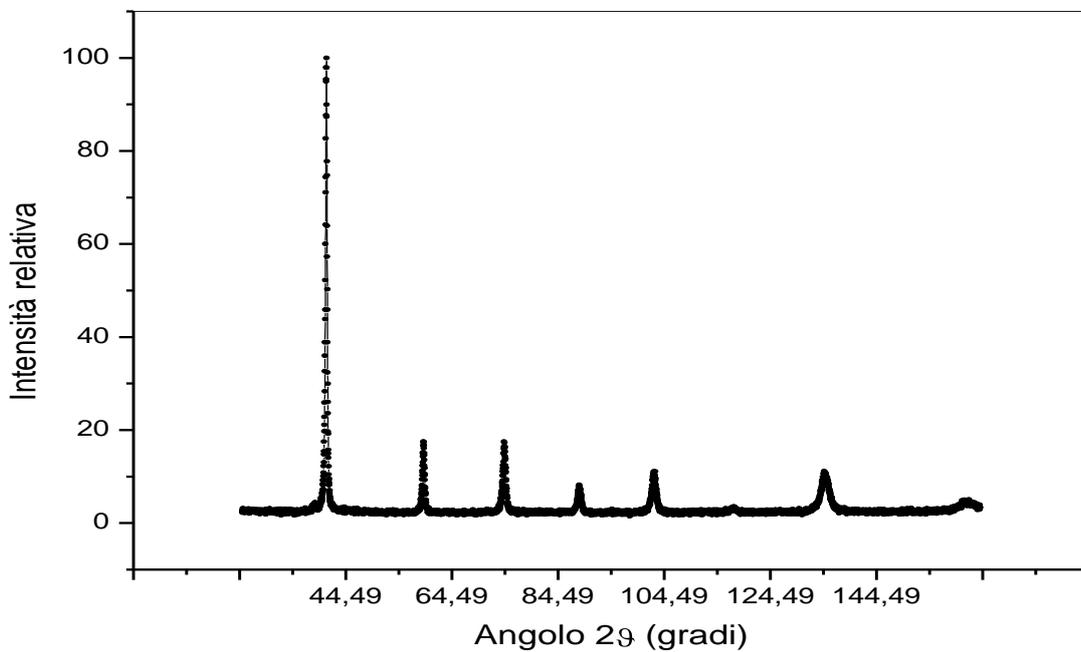


Fig. 9.3- Spettro di diffrazione a raggi X nel caso del target $\text{Mo}_{60}\text{Re}_{40}$

9.2 Deposizione dei film e analisi dati

I film di $\text{Mo}_{1-x}\text{Re}_x$ sono stati ottenuti con il processo di magnetron sputtering servendosi del sistema da vuoto a quattro camere.

Mo₇₅Re₂₅

Le prime prove sono state eseguite utilizzando il target la cui composizione nominale vuole la presenza del 75at.% di Mo e del 25 at.% di Re. Sono stati eseguiti 26 run di sputtering per un totale di oltre 60 film. I campioni ottenuti sono riportati all'interno della tabella 9.3.

Nella prima colonna, assieme al nome attribuito al run di deposizione, compare il numero di film posizionati all'interno della camera. Si è pensato di non montare un singolo substrato alla volta prevedendo la possibilità di compiere su di essi analisi diverse contemporaneamente, o di sottoporli eventualmente a trattamenti differenti.

Tutte le deposizioni si sono effettuate mantenendo parallele la superficie dell'oggetto su cui cresce il film e quella del target (angolo 0°).

La colonna successiva mette in evidenza come non sempre sia stato utilizzato il portacampioni. Nella maggior parte dei casi, infatti si è preferito fissare i vetrini direttamente sulla superficie del fornello: ciò è legato all'elevata temperatura scelta per la deposizione di $\text{Mo}_{75}\text{Re}_{25}$.

Il contatto termico esistente tra il portacampioni ed il riscaldatore non è ottimale, nonostante tra di essi si sia inserito un sottile foglio di indio per favorire la conduzione di calore. Il fornello viene inevitabilmente a trovarsi ad una T molto maggiore rispetto a quella di deposizione: $T_{\text{riscaldatore}} > T_{\text{substrato}}$.

Osservando la figura 9.4 si nota come la differenza di temperatura cresca all'aumentare della T del fornello (dunque della corrente di alimentazione): i valori di temperatura di deposizione scelti ($T_D \geq 600^\circ\text{C}$) sono tali per cui $T_{\text{riscaldatore}} - T_{\text{substrato}} \geq 200^\circ\text{C}$.

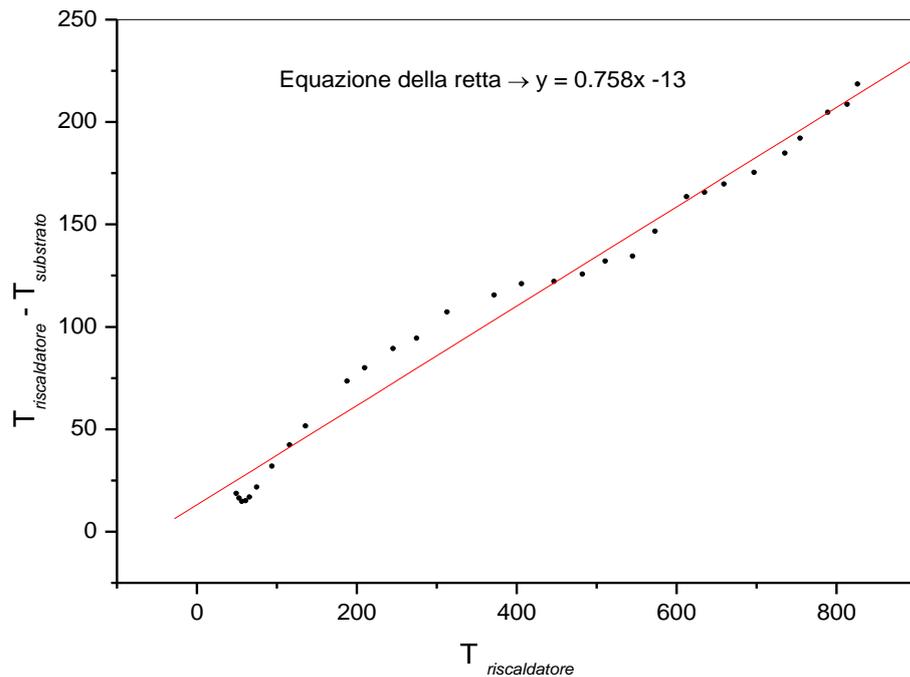


Fig. 9.4- Esempio di variazione della differenza esistente tra la temperatura del substrato e quella del fornello in presenza del portacampioni. L'andamento della curva è simile per tutti i riscaldatori utilizzati.

E' necessario tener conto però che la termocoppia, che misura la temperatura del substrato nel corso della deposizione, viene fissata, come descritto in precedenza, sulla superficie del portacampioni. La T misurata dunque non è l'esatta temperatura a cui si trova la superficie del vetrino nel corso del processo di sputtering, ma solo un valore che non si discosta molto da esso. In altre parole c'è un cattivo accoppiamento termico riscaldatore-portasubstrato ed un errore di lettura della termocoppia.

In presenza del portacampioni, dunque, il riscaldatore raggiunge T ben più alte di quelle di deposizione. Il posizionamento dei substrati direttamente sulla superficie del fornello permette di:

- poter considerare $T_{substrato} = T_{riscaldatore}$ per cui, portando il fornello ad 800°C , anche la temperatura di deposizione coincide con questo valore;
- ottenere la pressione desiderata in minor tempo ($< T \rightarrow < \text{degassing ceramica}$);
- osservare una notevole riduzione delle probabilità di rottura del riscaldatore ($< T \rightarrow < \text{corrente di alimentazione}$).

Per quanto riguarda il materiale costituente i substrati, si è deciso di utilizzare lo zaffiro (α allumina di formula chimica Al_2O_3): si tratta di vetrini le cui dimensioni sono $1 \times 10 \times 10 \text{ mm}^3$. Data l'elevata temperatura di processo, il quarzo (materiale spesso usato)

non è adatto per la possibilità di diffusioni all'interfaccia, mentre lo zaffiro conserva le proprie ottime proprietà (purchè sia $T < 1000^{\circ}\text{C}$, caso in cui sarebbe opportuno l'utilizzo di SrTiO_3 ad esempio). Si osserva inoltre una buona adesione del film alla superficie degli zaffiri. Alcuni trovarono come, pur lavorando nelle stesse condizioni di sputtering con tutti i tipi di substarto, i film depositati su corning (silicato con aggiunte di boro, alluminio o altri metalli) [54], evidenzino zone estese di "scollamento" e valori depressi di T_c .

Gli zaffiri sono stati puliti agli ultrasuoni utilizzando un sapone neutro e conservati in accool etilico: al momento dell'uso sono stati asciugati in flusso di azoto.

La distanza esistente tra la superficie del target e quella dei vetrini è stata mantenuta costante e circa pari a 70 mm: essa rappresenta un buon compromesso tra la richiesta di uniformità dello spessore e la velocità di deposizione.

Nel caso del run numero 7 si è pensato di studiare l'andamento della composizione del film in funzione della distanza dal centro del sistema, fissando sulla superficie del riscaldatore due substrati di zaffiro "lunghi" ($1 \times 5 \times 40 \text{ mm}^3$).

All'interno della tabella compaiono alcuni campioni depositati su Cu e Nb: è stato fatto un tentativo nella prospettiva di applicazione di tali materiali alle cavità risonanti per acceleratori di particelle.

La tabella 9.4 mette in evidenza quelli che sono i parametri di deposizione scelti nel corso dell'esperienza di tesi.

Mentre la pressione base, dopo il processo di baking del sistema da vuoto, risulta sempre dell'ordine di 10^{-8} mbar, la pressione misurata, in seguito all'accensione del fornello ed al raggiungimento della temperatura voluta, è dell'ordine di 10^{-6} mbar. Con l'eliminazione del portacampioni si sono notevolmente ridotti i tempi di raggiungimento di questi valori di p che, comunque sono piuttosto elevati a causa del degassing del materiale ceramico utilizzato per la realizzazione dei riscaldatori (vedi capitolo 7). La pressione parziale dell'argon (di purezza 99.9999%), introdotto per lo sputtering, è tipicamente 3×10^{-3} mbar: questo valore è stato poi modificato e portato a 8×10^{-3} mbar a causa dell'insorgere di una frequente difficoltà di innesco della scarica.

Compaiono poi i valori di corrente e tensione legati al plasma, quindi al processo di sputtering: si è sempre lavorato mantenendo fissa la corrente I (gli altri parametri dipendono dalle caratteristiche del sistema e dalla pressione).

Le due colonne successive mostrano la temperatura del substrato e quella del fornello: quest'ultima è presente solo quando è necessaria la distinzione tra di esse, ovvero nel caso in cui vi sia montato il portacampioni.

All'interno dell'ultima colonna sono inseriti i tempi di deposizione: i primi film sono stati ottenuti selezionando una durata di processo pari a 30 minuti (7-12), mentre si è depositato per 20 minuti in tutti gli altri casi. In seguito alla valutazione dello spessore dei film, infatti, si è pensato non fossero necessari tempi di processo così lunghi.

Il fatto di osservare la comparsa di alcuni valori come 3 minuti oppure 18 minuti e 30 secondi è legato al problema di cortocircuito del magnetron due pollici: questo comporta l'assenza di plasma e l'interruzione della deposizione. Come spiegato nel capitolo 7, la parte mantenuta ad un dato potenziale (ovvero dove è fissato il target) entra in contatto con una delle parti connesse a massa.

Nome del run di deposizione (n° di campioni ottenuti)	Nome del campione	Angolo tra sup. target e sup. substrato	Portacampioni	Riscaldatore	Substrato
s7 (2)	n1,n2	0°	no	1	zaffiro (long)
s8 (4)	n1-n4	0°	disco	1	zaffiro
s9 (4)	n1-n4	0°	disco	2	zaffiro
s10 (4)	n1-n4	0°	disco	2	zaffiro
s11 (4)	n1-n4	0°	disco	2	zaffiro
s12 (4)	n1-n4	0°	disco	3	zaffiro
s13 (4)	n1-n4	0°	disco	3	zaffiro
s14 (3)	n1	0°	no	3	Cu
	n2	“	“	“	“
	n3	“	“	“	Nb
s15 (3)	n1	0°	no	3	Cu
	n2	“	“	“	“
	n3	“	“	“	Nb
s16 (3)	n1	0°	no	3	Nb
	n2	“	“	“	“
	n3	“	“	“	“
s17 (4)	n1-n4	0°	disco	3	zaffiro
s18 (4)	n1-n4	0°	disco	3	zaffiro
s19 (2)	n1,n2	0°	no	3	zaffiro
s20 (2)	n1,n2	0°	no	3	zaffiro
s21 (2)	n1,n2	0°	no	3	zaffiro
s22 (2)	n1,n2	0°	no	3	zaffiro
s23 (2)	n1,n2	0°	no	3	zaffiro
s24 (2)	n1	0°	no	3	zaffiro
s25 (2)	n1,n2	0°	no	3	zaffiro
s26 (2)	n1,n2	0°	no	3	zaffiro

Tabella 9.3- Angolo di deposizione, portacampioni, fornello, materiale di cui è composto il substrato per ognuno dei campioni ottenuti. Nella prima colonna compaiono sia il nome del run che il numero di film ottenuti: se, ad esempio si considera il set s10, si sono depositati quattro coating contemporaneamente (n1, n2, n3, n4).

Nome del run di deposizione (n° di campioni ottenuti)	Nome del campione	p base (mbar)	p (mbar)	Ar p (mbar)	I (A)	V (V)	Ts (°C)	Th (°C)	Tempo di deposizione (minuti)
s7 (2)	n1,n2	7.9E-8	3.1E-5	4.8E-3	0.95A	608V	874°C		27
s8 (4)	n1-n4	7.0E-8		3.0E-3	0.82A	618V	room T		20
s9 (4)	n1-n4	7.0E-8	3.0E-6	3.0E-3	0.75A	510V	690°C	879°C	3
s10 (4)	n1-n4	6.0E-8	3.9E-6	3.0E-3	0.68A	498V	647°C	827°C	28min 30sec
s11 (4)	n1-n4		2.8E-6	3.0E-3	0.65A	487V	633°C	810°C	30
s12 (4)	n1-n4		6.1E-6	3.0E-3	0.61A	463V	600°C	772°C	4min 5sec
s13 (4)	n1-n4		4.6E-6	3.0E-3	0.61A	505V	585°C	798°C	20
s14 (3)	n1-n3		2.3E-6	3.0E-3	0.61A	471V	725°C		20
s15 (3)	n1-n3		1.7E-6	3.0E-3	0.60A	468V	660°C		20
s16 (3)	n1-n3		1.2E-6	3.0E-3	0.66A	476V	681°C		20
s17 (4)	n1-n4		4.6E-6	3.0E-3	0.61A	512V	656°C	883°C	18min 30sec
s18 (4)	n1-n4		3.4E-6	3.0E-3	0.58A	508V	648°C	909°C	15
s19 (2)	n1,n2	5E-8	1.2E-6	3.0E-3	0.61A	541V	750°C		5
s20 (2)	n1,n2	1E-8	2.5E-6	3.0E-3	0.61A	529V	751°C		20
s21 (2)	n1,n2	1E-8	2.0E-6	3.0E-3	0.60A	518V	801°C		8
s22 (2)	n1,n2	6.1E-8	1.9E-6	3.0E-3	0.60A	553V	753°C		20
s23 (2)	n1,n2	6.0E-8	2.0E-6	3.0E-3	0.61A	560V	750°C		7 min 15 sec
s24 (2)	n1,n2	1.2E-7	3.0E-6	3.0E-3	0.61A	512V	753°C		20
s25 (2)	n1,n2	5.0E-8	3.5E-5	8.0E-3	0.61A	592V	911°C		20
s26 (2)	n1,n2	7.5E-8	1.2E-6	8.0E-3	0.61A	476V	804°C		20

Tabella 9.4- Parametri di deposizione scelti per ognuno dei campioni ottenuti.

Trattamento termico film

In analogia con quanto fatto nel caso dei magneti superconduttori, alcuni dei ricoprimenti sono stati sottoposti ad un trattamento termico *in situ*. Fissata la temperatura di deposizione e trascorso il tempo necessario per l'ottenimento del film, si è mantenuto il fornello acceso. La tabella riassume i dati significativi riguardo l'annealing dei campioni.

Nome del run di deposizione (n° di campioni ottenuti)	Nome del campione	Tempo di annealing (minuti)	Modalità di raffreddamento	Temperatura di annealing (°C)
s10 (4)	n1-n4	15 minuti	spegnimento immediato dell'alimentatore	
s11 (4)	n1-n4	15 minuti	spegnimento immediato dell'alimentatore	630-650°C
s14 (3)	n1-n3	15 minuti	spegnimento immediato dell'alimentatore	725-750°C
s16 (3)	n1-n3	43 minuti	spegnimento immediato dell'alimentatore	680-720°C
s17 (4)	n1-n4	15 minuti	spegnimento immediato dell'alimentatore	656-700°C
s19 (2)	n1,n2	40 minuti	spegnimento immediato dell'alimentatore	750-767°C
s20 (2)	n1,n2	30 minuti	spegnimento immediato dell'alimentatore	751-793°C
s22 (2)	n1.n2	15 minuti	spegnimento immediato dell'alimentatore	753-788°C
s24 (2)	n1,n2	30 minuti	spegnimento immediato dell'alimentatore	750°C
s25 (2)	n1,n2	60 minuti	riduzione lenta della T	911-916.6°C
s26 (2)	n1,n2	60 minuti	spegnimento immediato dell'alimentatore	800-803.8°C

Tabella 9.5- Durata e modalità di annealing caratteristiche di ognuno dei campioni trattati termicamente

Innanzitutto si nota come non tutti i campioni siano stati mantenuti ad elevata temperatura: solo in tal modo è possibile confrontare quanto ottenuto in seguito all'annealing con ciò che si osserva in assenza di esso.

All'interno della tabella compaiono due valori di T (ultima colonna): il significato di essi è strettamente legato al processo di sputtering. Una volta fissata la T del substrato, questa aumenta fino ad un certo valore nel corso del processo di deposizione: il trattamento termico viene dunque effettuato ad una T che varia da quella misurata a fine sputtering a quella impostata inizialmente.

Non solo si è pensato di cambiare il tempo di annealing, ma anche la modalità di raggiungimento della T ambiente: in alcuni casi l'alimentatore è stato spento immediatamente, in altri in modo graduale e controllato.

La figura 9.5 mostra l'andamento della temperatura del substrato in seguito allo spegnimento dell'alimentatore (run 13). La funzione esponenziale riportata in figura sembra interpolare i dati piuttosto bene.

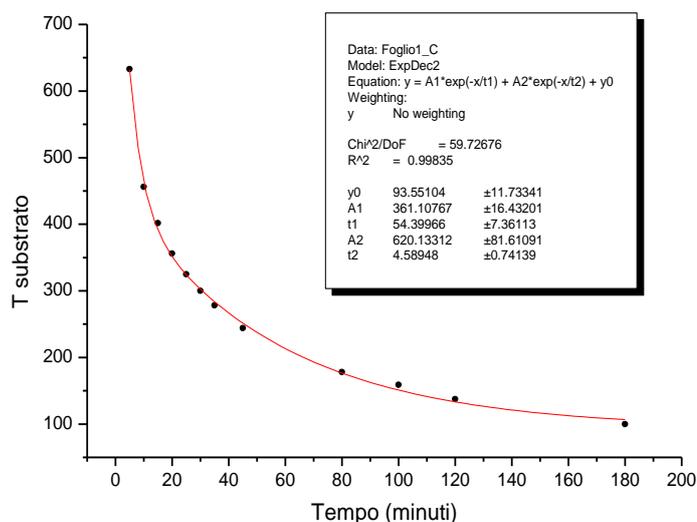


Figura 9.5- Esempio di variazione della temperatura del substrato in funzione del tempo nel caso di spegnimento immediato dell'alimentatore dopo il processo di deposizione (Run 13).

Per quanto riguarda invece i casi in cui la temperatura del substrato è stata ridotta in modo graduale, è possibile osservare i grafici seguenti riferiti ai run 10 e 11. Si è ridotto progressivamente il valore della corrente di alimentazione del fornello ed annotato quello della temperatura $T_{substrato}$. Si nota la presenza di un andamento di tipo lineare come evidenziato dalle equazioni delle rette riportate nei pressi del grafico corrispondente.

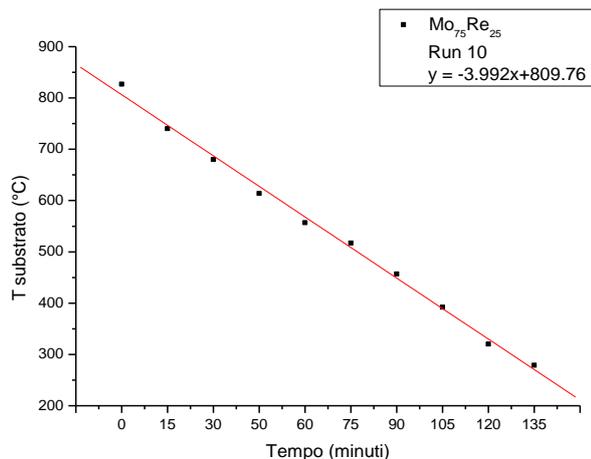


Fig. 9.6- Esempio di variazione della temperatura del substrato in funzione del tempo in caso di riduzione lenta della temperatura dopo il processo di sputtering (Run 10).

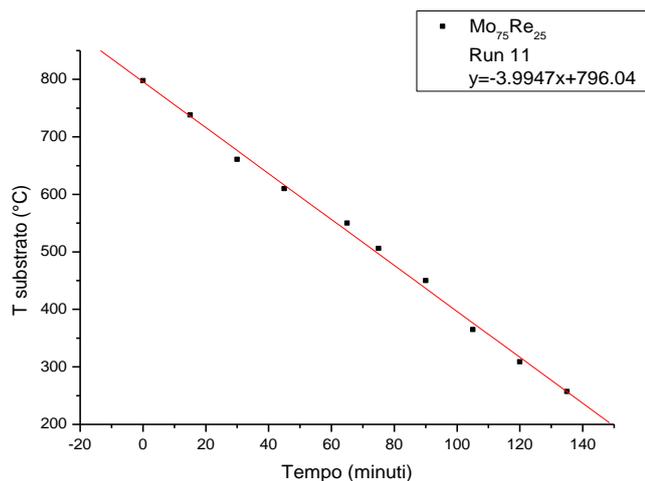


Fig. 9.7- Esempio di variazione della temperatura del substrato in funzione del tempo in caso di riduzione lenta della temperatura dopo il processo di sputtering (Run 11).

Si è pensato di ripetere le medesime operazioni di rilevamento della temperatura per due run consecutivi in modo da essere in grado di verificare che la pendenza delle due rette si mantenesse circa costante. Questo evidentemente avviene: il metodo di riduzione lenta della T è riproducibile.

Caratterizzazione e Analisi dati

I film ottenuti sono stati poi caratterizzati dai punti di vista composizionale e strutturale andando ad utilizzare lo stesso tipo di analisi introdotto nel caso dei target.

Inoltre si sono indagate le proprietà superconduttive individuando sia il valore della temperatura critica che quello dell'RRR.

Spessore e velocità di deposizione

Una volta misurato lo spessore dei campioni mediante il profilometro Tencor Instrument Alpha-Step 200, si è calcolata la velocità di deposizione dividendo per il tempo di sputtering.

Nome del run di deposizione (numero di campioni ottenuti)	Nome del campione	Spessore (μm)	Velocità di deposizione ($\text{\AA}/\text{s}$)
s7 (2)	n1	$1.66 \pm 0.05 \mu\text{m}$	10.25 ($\text{\AA}/\text{s}$)
s9 (4)	n1	$0.25 \pm 0.021 \mu\text{m}$	13.94 ($\text{\AA}/\text{s}$)
s11 (4)	n1	$3.2 \pm 0.32 \mu\text{m}$	17.72 ($\text{\AA}/\text{s}$)
	n2	$3.56 \pm 0.05 \mu\text{m}$	19.77 ($\text{\AA}/\text{s}$)
	n3	$3.5 \pm 0.13 \mu\text{m}$	19.29 ($\text{\AA}/\text{s}$)
	n4	$3.58 \pm 0.04 \mu\text{m}$	19.89 ($\text{\AA}/\text{s}$)
s13 (4)	n1	$2.8 \pm 0.11 \mu\text{m}$	23.13 ($\text{\AA}/\text{s}$)
	n2	$2.5 \pm 0.11 \mu\text{m}$	21.22 ($\text{\AA}/\text{s}$)
	n3	$2.49 \pm 0.05 \mu\text{m}$	20.75 ($\text{\AA}/\text{s}$)
	n4	$2.39 \pm 0.04 \mu\text{m}$	19.93 ($\text{\AA}/\text{s}$)
s20 (2)	n1	$2.08 \pm 0.03 \mu\text{m}$	17.30 ($\text{\AA}/\text{s}$)
	n2	$1.7 \pm 0.25 \mu\text{m}$	14.62 ($\text{\AA}/\text{s}$)
s21 (2)	n1	$0.87 \pm 0.057 \mu\text{m}$	18.31 ($\text{\AA}/\text{s}$)
	n2	$0.93 \pm 0.053 \mu\text{m}$	19.40 ($\text{\AA}/\text{s}$)
s22 (2)	n1	$2.36 \pm 0.05 \mu\text{m}$	19.22 ($\text{\AA}/\text{s}$)
	n2	$2.31 \pm 0.03 \mu\text{m}$	19.63 ($\text{\AA}/\text{s}$)
s24 (2)	n1	$2.0 \pm 0.16 \mu\text{m}$	16.74 ($\text{\AA}/\text{s}$)
	n2	$2.21 \pm 0.05 \mu\text{m}$	18.38 ($\text{\AA}/\text{s}$)
s25 (2)	n1	$2.4 \pm 0.15 \mu\text{m}$	19.94 ($\text{\AA}/\text{s}$)
	n2	$2.7 \pm 0.11 \mu\text{m}$	22.52 ($\text{\AA}/\text{s}$)
s26 (2)	n1	$2.5 \pm 0.26 \mu\text{m}$	20.63 ($\text{\AA}/\text{s}$)
	n2	$2.42 \pm 0.09 \mu\text{m}$	20.14 ($\text{\AA}/\text{s}$)

Tabella 9.6- Spessore e velocità di deposizione

Si trova come le misure di spessore e, dunque di velocità di deposizione siano compatibili entro l'errore (deviazione standard) nel caso dei film depositati nel medesimo run.

La deposition rate oscilla attorno a 20 \AA/s .

Nel caso dei campioni s7 ed s9 è opportuno valutare le motivazioni che possono aver contribuito alla riduzione del valore della velocità di deposizione: si è pensato di fare riferimento unicamente ad uno di essi (s7) per una questione di semplicità ma, tutte le considerazioni fatte, valgono per entrambi.

La corrente impostata (0.95A) e la pressione di Ar ($4.8 \times 10^{-3}\text{mbar}$), risultano maggiori di quelle generalmente usate nel corso dei run successivi ($I = 0.6\text{A}$ e $p(\text{Ar}) = 3.0 \times 10^{-3}\text{mbar}$): ci si dovrebbe aspettare dunque un aumento del valore della velocità di deposizione. Questo non accade grazie al sommarsi di due contributi: il primo è legato al posizionamento del substrato, il secondo ai parametri di deposizione.

Per tutti i film, la zona in cui viene misurato lo spessore (confine tra il film e la parte non depositata per la presenza di dado e rondella di fissaggio) è quella più vicina all'asse del sistema: essendo in corrispondenza del magnetron viene investita direttamente dagli atomi di Mo e Re emessi dal target ma anche dalle particelle cariche sfuggite al confinamento magnetico. Nel caso del campione s7 la configurazione del sistema è unita al più elevato voltaggio: questo comporta una maggiore efficienza di re-sputtering.

Non solo il film è sottile ma risulta anche danneggiato (soprattutto nella zona di fissaggio): la superficie è rugosa e tende a spellarsi.

E' possibile ipotizzare che il re-sputtering sia preferenziale: il molibdeno, più leggero del renio, dovrebbe andar via più facilmente.

Composizione

Note le percentuali atomiche di Mo e Re presenti all'interno del target, è stata verificata non solo la composizione dei film depositati ma anche la distribuzione di essa mediante l'utilizzo del microscopio elettronico a scansione dotato di rivelatore di raggi X. Nella tabella 9.7 compaiono i risultati ottenuti.

Mo₇₅Re₂₅ s7n1		
Distanza dal centro (mm)	Mo(at.%)	Re(at.%)
-2.5 mm	60.3	39.7
2.5 mm	60.9	39.1
7.5 mm	60.9	39.1
12.5 mm	59.9	40.1
17.5 mm	61	39.0
22.5 mm	60.6	39.4
27.5 mm	60.9	39.1
32.5 mm	61.1	38.9

Tabella 9.7-Misura della composizione di due dei film depositati. Si sono scelte tre posizioni distinte per evitare errori di valutazione legati ad una possibile non omogeneità del coating.

Il grafico 9.8 mostra l'andamento della percentuale atomica di Re in funzione della posizione rispetto al centro (che si trova in corrispondenza dello zero sull'asse delle ascisse).

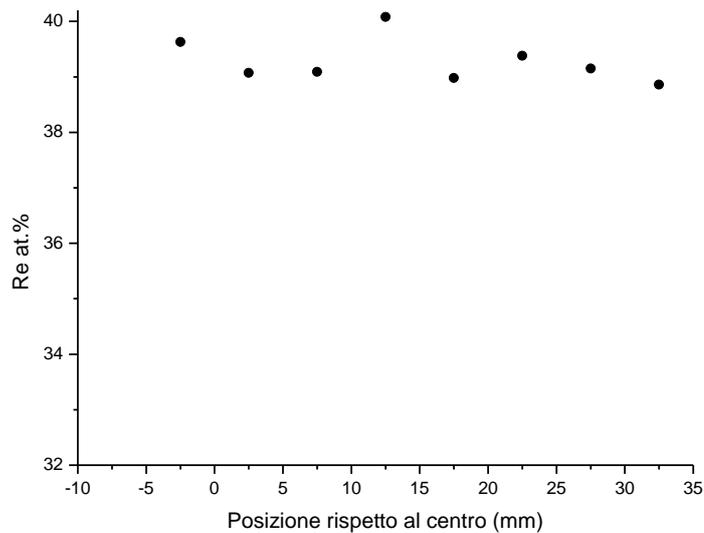


Fig. 9.8- Mostra la relazione esistente tra la percentuale di renio e la posizione di misura.

La composizione risulta molto differente rispetto a quella del target: la percentuale di renio presente oscilla infatti tra il 38 ed il 40%. E' inoltre importante sottolineare come la composizione del film sembri non variare con la distanza dal centro.

XRD

Seguono alcuni degli spettri di diffrazione ottenuti: all'interno del rispettivo riquadro, compaiono il nome del campione, la temperatura di deposizione, il tempo e la modalità di annealing.

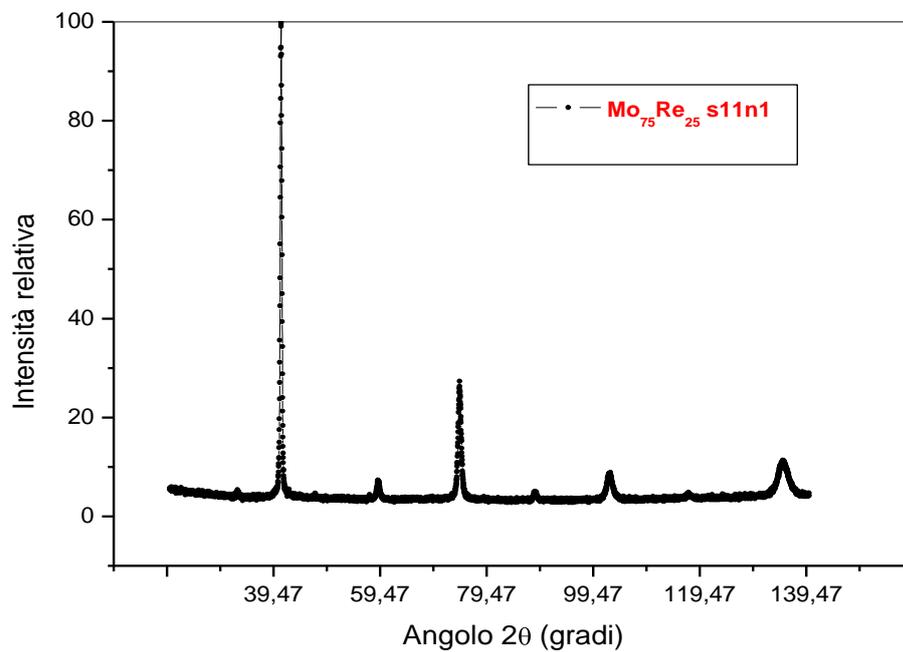


Fig. 9.9- $\text{Mo}_{75}\text{Re}_{25}$ s11n1, $T_{\text{substrato}} = 633^{\circ}\text{C}$, 15 minuti di annealing e spegnimento immediato dell'alimentatore.

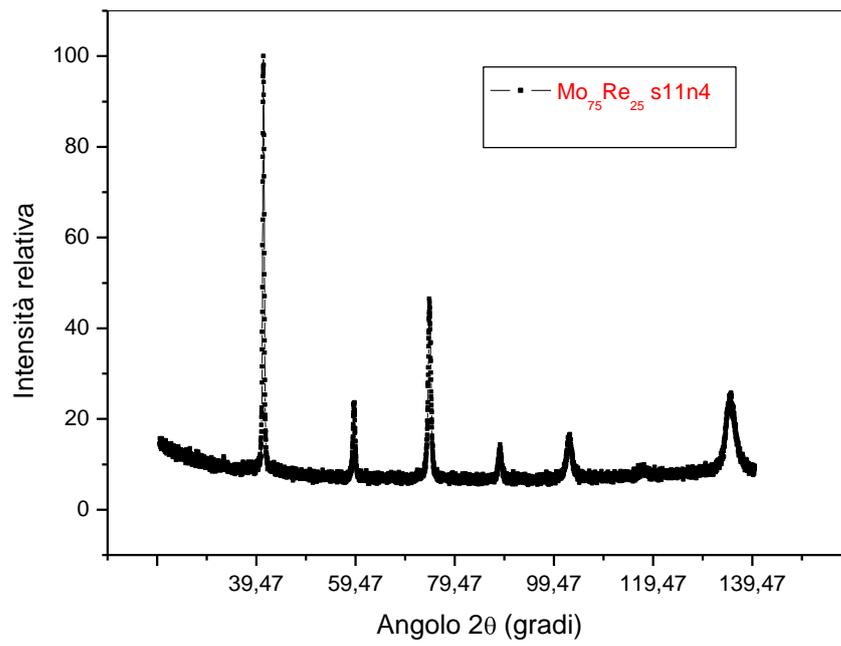


Fig. 9.9- Mo₇₅Re₂₅ s11n4, $T_{substrato} = 633^{\circ}\text{C}$, 15 minuti di annealing e spegnimento immediato dell'alimentatore

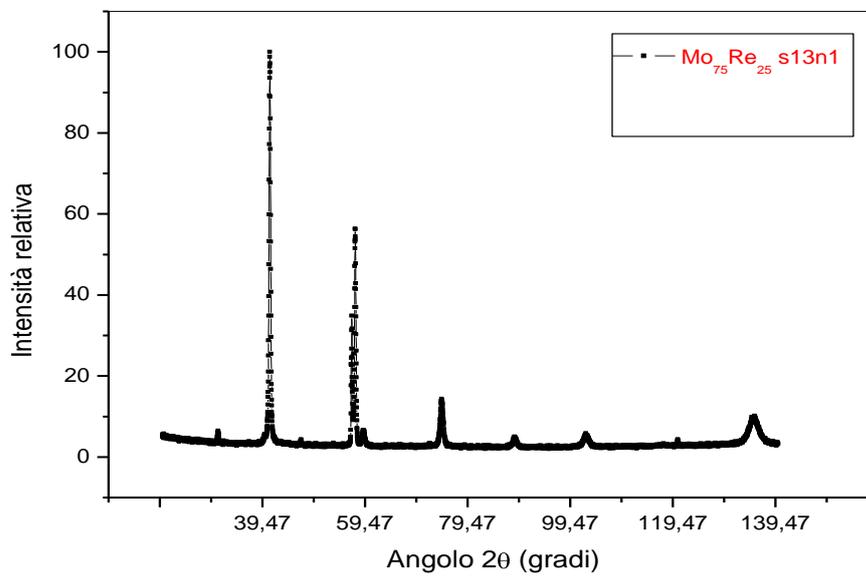


Fig. 9.10- Mo₇₅Re₂₅ s13n1, $T_{substrato} = 585^{\circ}\text{C}$, senza annealing.

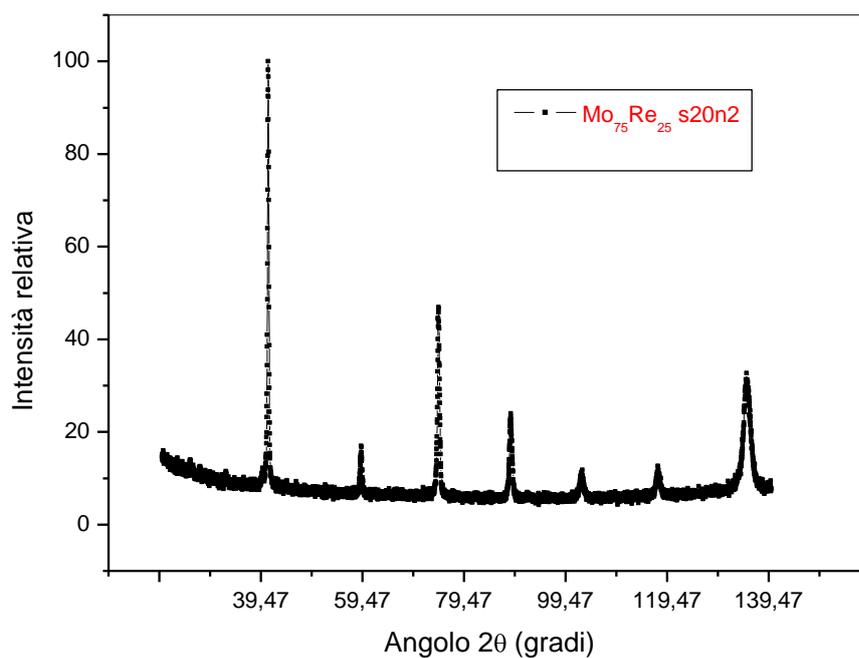


Fig. 9.11- Mo₇₅Re₂₅ s20n1, $T_{substrato} = 751^{\circ}\text{C}$, 30 minuti di annealing e spegnimento immediato dell'alimentatore

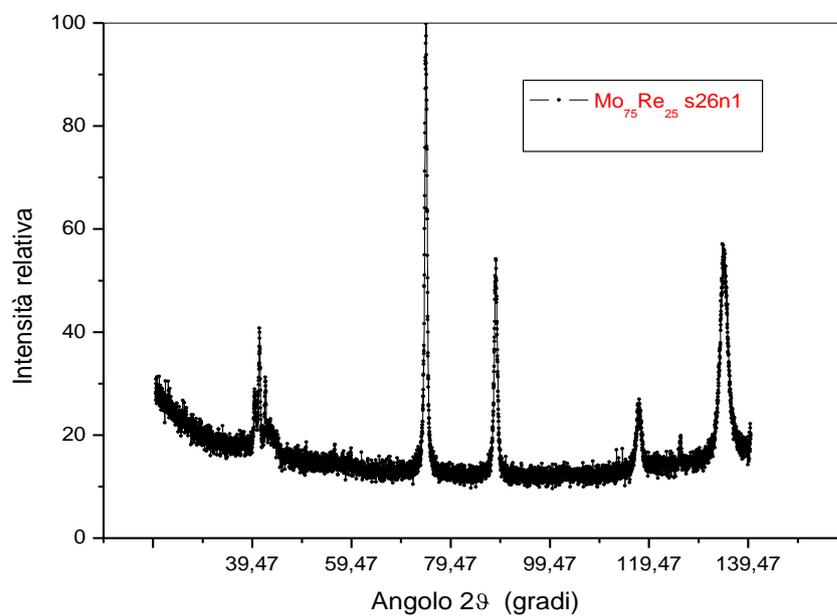


Fig. 9.12- Mo₇₅Re₂₅ s26n1, $T_{substrato} = 800^{\circ}\text{C}$, 60 minuti di annealing e spegnimento immediato dell'alimentatore

Confronto con il pattern di diffrazione del target

Sono stati scelti due campioni in particolare (s11n1 ed s26n1) caratterizzati da una differente temperatura di deposizione e da un diverso trattamento termico.

Gli spettri rilevati nel caso dei film sottili sono stati confrontati con quello ottenuto per il target di $\text{Mo}_{75}\text{Re}_{25}$. Mediante la sola osservazione di essi ci si rende conto della grande somiglianza esistente tra i pattern di diffrazione.

Riferendosi al film s11n1 ($T_{\text{substrato}} = 633^{\circ}\text{C}$, 15 minuti di annealing) si è pensato di comparare i dati relativi al target con quelli raccolti nel caso del campione.

Target di $\text{Mo}_{75}\text{Re}_{25}$ (misurato)			$\text{Mo}_{75}\text{Re}_{25}$ s11n1 (misurato)		
Angolo 2θ (gradi)	Intensità relativa	I(110)/I(hkl)	Angolo 2θ (gradi)	Intensità relativa	I(110)/I(hkl)
40.992	100	1	40.870	100	1
59.101	16	6.25	59.134	4	25
74.348	26	3.85	74.378	24	4.17
88.272	8	12.5	88.600	2	50
102.242	9	11.11	102.592	5	20
117.022	4	25	117.408	1	100
134.106	14	7.14	135.070	11	9.10

Tabella 9.8- Confronto tra il pattern di diffrazione del target e quello del campione s11n1 depositato a 633°C e sottoposto a 15 minuti di annealing.

Mentre il parametro reticolare del target risulta pari a 3.1138\AA , quello del film è 3.1227\AA . Se, come detto in precedenza gli atomi di Re vanno a sostituire il molibdeno all'interno del reticolo cubico bcc, contribuendo alla riduzione della costante di cella, si ha che la concentrazione di Re nei coatings è inferiore rispetto a quella del target.

Si è pensato di riportare la posizione dei picchi di diffrazione anche nel caso di un altro dei campioni ottenuti ($T_{\text{substrato}} = 800^{\circ}\text{C}$, 60 minuti di annealing):

Target di Mo ₇₅ Re ₂₅ (misurato)			Mo ₇₅ Re ₂₅ s26n1 (misurato)		
Angolo 2θ (gradi)	Intensità relativa	I(110)/I(hkl)	Angolo 2θ (gradi)	Intensità relativa	I(110)/I(hkl)
40.992	100	1	40.540	9	11.11
59.101	16	6.25	59.163	2	50
74.348	26	3.85	74.484	100	1
88.272	8	12.5	88.580	50	2
102.242	9	11.11	102.276	1	1
117.022	4	25	117.387	16	6.25
134.106	14	7.14	134.329	48	2.08

Tabella 9.9- Confronto tra il pattern di diffrazione del target e quello del campione s26n1 depositato a 800°C e sottoposto a 60 minuti di annealing.

La costante di cella del film è 3.1470Å.

Confronto tra film depositati a temperatura diversa e sottoposti a differente trattamento termico (s11n1, s13n1, s20n1, s26n1)

Sono stati scelti quattro coating considerando sia diverse $T_{substrato}$, che differenti trattamenti termici: si tratta dei campioni s11n1, s13n1, s20n2, s26n1. All'interno della tabella 9.10 sono riassunti i principali parametri di distinzione esistenti tra di essi.

Nome del run di deposizione (numero di campioni ottenuti)	Nome del campione	Tempo di annealing (minuti)	Modalità di raffreddamento	Temperatura di annealing (°C)
s11n1	633°C	15 minuti	spegnimento immediato dell'alimentatore	630-650°C
s13n1	585°C			
s20n2	751°C	30 minuti	spegnimento immediato dell'alimentatore	751-793°C
s26n1	800 °C	60 minuti	spegnimento immediato dell'alimentatore	800-840°C

Tabella 9.10- Confronto tra il pattern di diffrazione del target e quello del campione s26n1 depositato a 800°C e sottoposto a 60 minuti di annealing.

Il pattern di diffrazione del campione s11n1 mostra picchi stretti ed il background (*diffused scattering*) è molto basso. Tutto ciò indica una buona struttura cristallina e l'assenza di deformazioni nel film. Nel caso del campione s13n1 si osserva la presenza di un paio di piccole riflessioni aggiuntive ($2\theta = 27.597$ e $2\theta = 91.196$) che possono essere dovute alla presenza di impurezze. Inoltre, sia per il coating s13n1, che per il film s20n2 il fondo risulta più elevato se paragonato a quello dello spettro del campione 11. Per quanto riguarda il campione s26n1, non solo il background è alto, ma anche l'insieme dei picchi presenti cambia. La perfezione cristallina è scarsa e, intorno a $2\theta = 41^\circ$ si osservano più picchi, tutti di intensità ridotta. I riflessi corrispondenti alla fase Mo-bcc sono sempre tutti visibili.

Confronto tra film depositati contemporaneamente

E' utile confrontare gli spettri relativi ai film depositati nel corso del medesimo run: nonostante, apparentemente, le condizioni di deposizione fossero le stesse, è possibile notare alcune differenze. Considerando, ad esempio il run 13, nel corso del quale sono stati posizionati quattro zaffiri sulla superficie dei portacampioni e, monitorando l'andamento della posizione del picco (110) della fase Mo-bcc, si ottiene il grafico che segue:

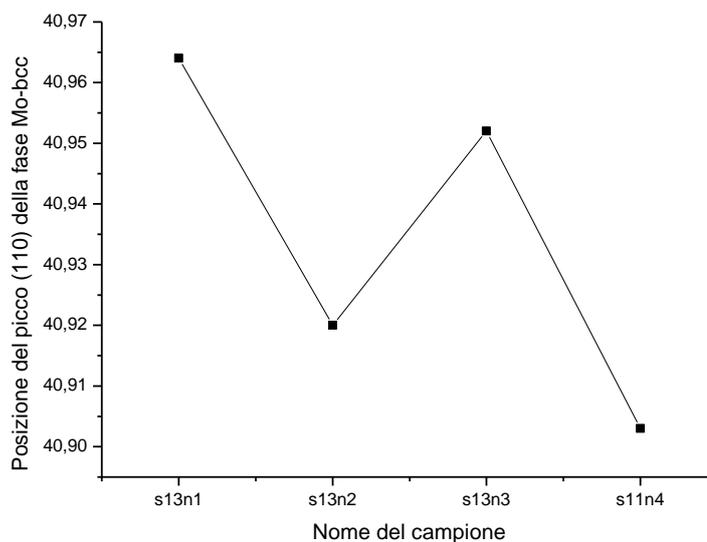


Fig. 9.13- Andamento della posizione (110) della fase Mo-bcc al variare del campione considerato: tutti i film sono stati ottenuti nel medesimo run di deposizione.

Confronto tra campioni depositati alla stessa temperatura e sottoposti a diverso trattamento termico

E' inoltre importante confrontare quanto ottenuto nel caso di campioni depositati alla medesima temperatura ma sottoposti ad un differente trattamento termico. A questo proposito si è pensato di selezionare un set di film per i quali $T_{substrato}$ risulti circa pari a 750°C (i coating s20n1 e s22n1 hanno subito 30 e 15 minuti di trattamento termico rispettivamente mentre, l's23n1 non è stato sottoposto ad annealing).

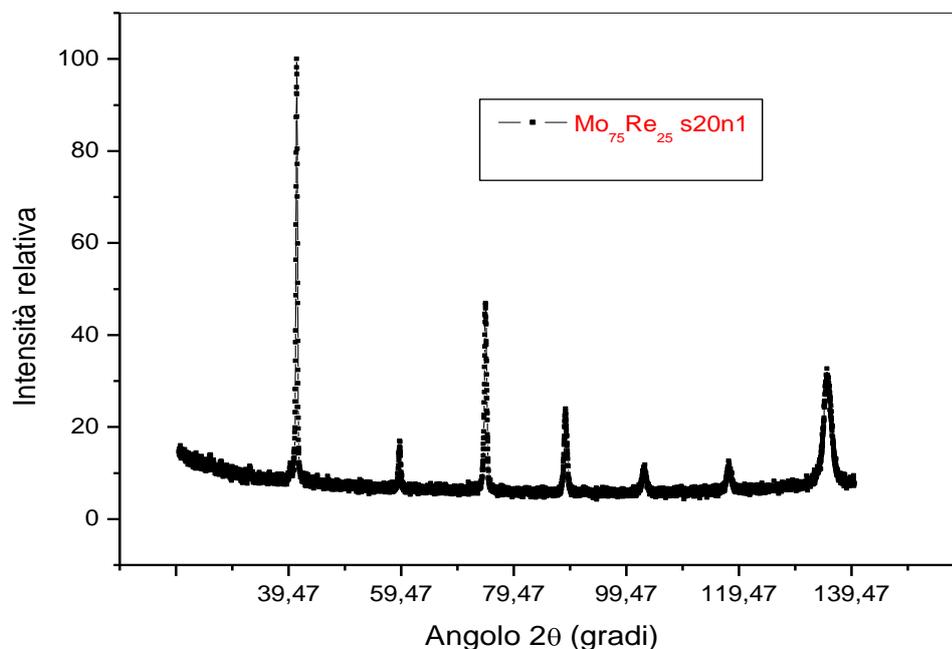


Fig. 9.14- $\text{Mo}_{75}\text{Re}_{25}$ s20n1, $T_{substrato} = 751^{\circ}\text{C}$, 30 minuti di annealing e spegnimento immediato dell'alimentatore

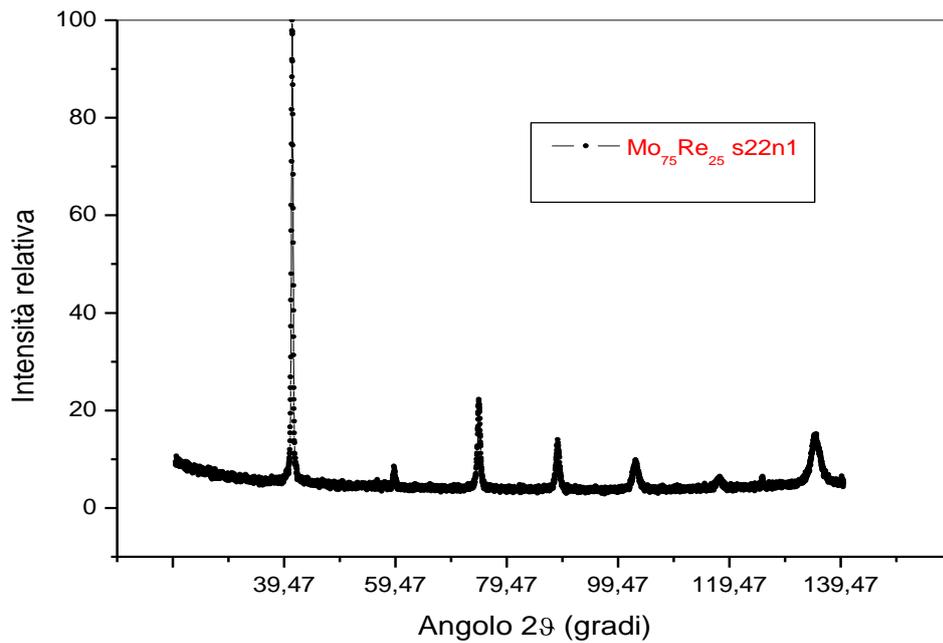


Fig. 9.15- $\text{Mo}_{75}\text{Re}_{25}$ s22n1, $T_{\text{substrato}} = 753^{\circ}\text{C}$, 15 minuti di annealing e spegnimento immediato dell'alimentatore

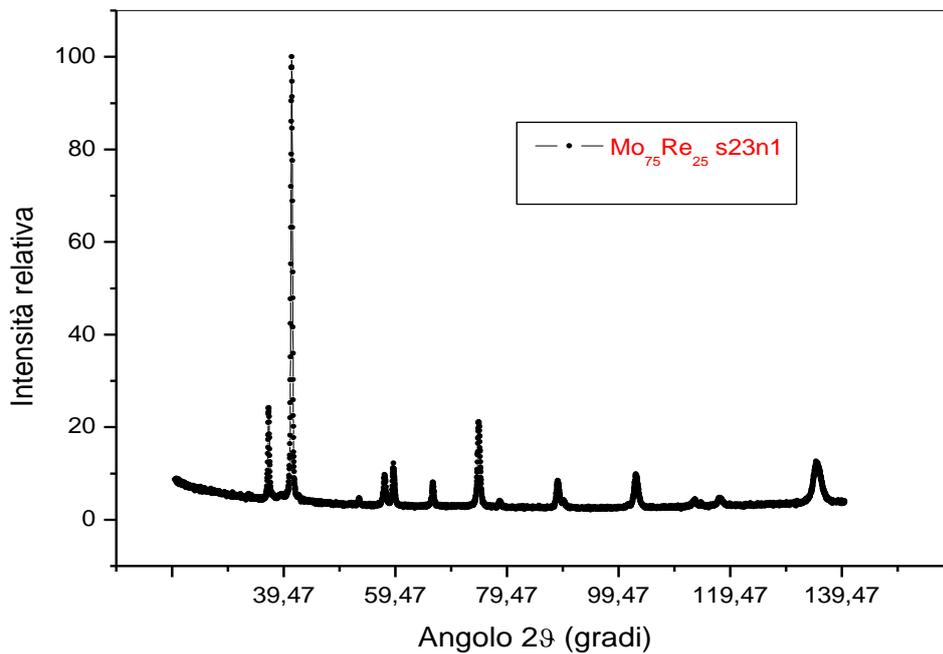


Fig. 9.16- $\text{Mo}_{75}\text{Re}_{25}$ s23n1, $T_{\text{substrato}} = 750^{\circ}\text{C}$, senza annealing.

I campioni s20n1 ed s22n1 mostrano un pattern di diffrazione piuttosto simile. Il background è abbastanza basso e non si osserva la presenza di picchi aggiuntivi (rispetto al caso di s11n1 ad esempio). L'unica cosa che cambia è il rapporto tra le intensità: dividendo l'intensità relativa del picco (110) della fase Mo-bcc (si tratta del picco più

intenso) e quella del picco che compare a $2\theta \sim 74^\circ$ si ottiene 1.69 nel caso di s20n1, 7.14 per s22n1.

I grafico seguente mette in evidenza come vari la posizione del picco (110) in funzione del trattamento termico effettuato.

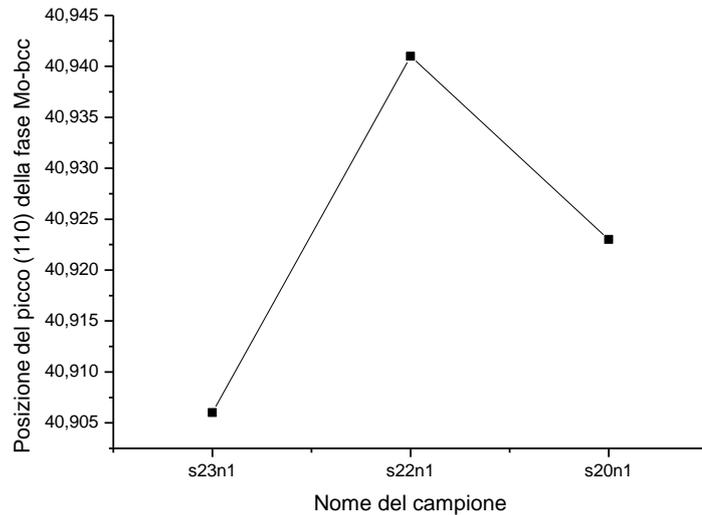


Fig. 9.17- Andamento della posizione (110) della fase Mo-bcc al variare del campione considerato: i film sono stati ottenuti in diversi run di deposizione.

Dove l'angolo è piccolo, la distanza interplanare del set di piani corrispondente è grande per cui si osserva anche un elevato valore del parametro di cella.

Calcolo del valore del parametro reticolare e della dimensione dei grani

Sono poi stati calcolati i valori del parametro reticolare e della dimensione dei grani (D) per ciascun film ottenuto. Andando a considerare il picco più intenso, che compare all'interno dello spettro di diffrazione, la formula di Debye-Sherrer fornisce una buona stima di D.

$$D = \frac{0.9 \times \lambda}{\cos \theta \times \Delta(2\theta)}$$

essendo λ la lunghezza d'onda della radiazione X incidente (1.5418 Å), θ l'angolo di diffrazione e $\Delta(2\theta)$ l'ampiezza a mezza altezza del picco considerato (FWHM).

Nome del run di deposizione (n° di campioni ottenuti)	Nome del campione	Parametro di cella a (Å)	Dimensione dei cristalliti (Å)
s7 (1)	n1	3.1181	239.59
s9 (4)	n1	3.1202	287.44
s10 (1)	n1	3.1221	269.44
s11 (4)	n1	3.1227	308.10
	n4	3.1190	89.88
s13 (4)	n1	3.1159	287.63
	n2	3.1190	89.88
	n3	3.1167	89.88
	n4	3.1203	89.87
s18 (4)	n1	3.1197	331.72
s19 (2)	n1	3,1184	253.62
s20 (2)	n1	3.1178	308.17
	n2	3.1188	89.88
s21 (2)	n1	3.1198	308.14
	n2	3.1169	89.84
s22 (2)	n1	3.1175	331.91
	n2	3.1164	89.84
s23 (2)	n1	3.1201	287.58
	n2	3.1173	89.88
s24 (2)	n1	3.1170	89.84
	n2	3.1185	89.84
s25 (2)	n1	3.1598	89.67
	n2	3.1553	89.69
s26 (2)	n1	3.1470	67.29
	n2	3.1373	89.76

Tabella 9.11- Parametri di cella e dimensioni dei cristalliti.

Dall'osservazione della colonna in cui sono riportati i valori della dimensione della cella cubica, propria del reticolo del sistema considerato, si nota come essi siano tutti superiori rispetto al parametro reticolare calcolato nel caso del target. Questo era già stato osservato in precedenza nel caso dei campioni s11n1 e s26n1: ora si ha la conferma del fatto che si tratti di un risultato valido in generale per i film depositati.

La seconda colonna mette in evidenza un comportamento piuttosto inaspettato: calcolando infatti la dimensione dei cristalliti si nota come essa vari in modo notevole a

seconda che si tratti del campione chiamato n1 o di quello definito n2 depositati nello stesso run. Il film n1 mostra D circa pari a 300 Å, mentre il film n2 presenta un valore della dimensione dei grani che risulta di poco inferiore a 90 Å.

Anche dalla sola osservazione degli spettri si notano delle nette differenze tra i coating ottenuti nel corso della medesima deposizione. Cambiando la posizione di un picco, varia la distanza interplanare del set di piani reticolari corrispondente (dunque il valore del parametro di cella). Non solo: l'angolo θ compare anche all'interno della formula di Debye-Sherrer, assieme all'ampiezza a mezza altezza del riflesso preso in esame, per cui si notano diversità anche nel valore della dimensione dei grani D.

Un comportamento del genere può essere spiegato pensando ad una non perfetta simmetria del sistema considerato: i substrati sono stati posizionati attorno al centro del fornello che dovrebbe trovarsi esattamente in corrispondenza di quello del target. Se questo non fosse vero si osserverebbe inevitabilmente una variazione della composizione dei film e, dunque la crescita o la diminuzione delle grandezze analizzate sopra. Ricordando come sono stati posizionati i campioni sulla superficie del riscaldatore (fissati con rondella e dado ad una vite saldata sul corpo del fornello) è plausibile pensare che effettivamente essi non risultassero disposti simmetricamente rispetto all'asse del sistema. Ciò è legato, sia alla non semplice operazione di saldatura della vite, sia al bloccaggio dei campioni che tendono a ruotare leggermente e a spostarsi verso l'esterno.

E' bene notare come, anche un non perfetto bilanciamento del magnetron utilizzato possa aver contribuito.

Nel tentativo di studiare la variazione della dimensione dei cristalliti in funzione della composizione si è pensato di servirsi della legge di Vegard che mette in una relazione quantitativa la costante di cella (a) e la concentrazione di Re (x). In prima approssimazione si assume che a dipenda linearmente da x . Tale relazione risulta applicabile nel caso di soluzioni ideali diluite. Il parametro reticolare di una soluzione solida a due componenti (A e B) è dato dall'equazione:

$$a = (1-x)a_A + xa_B \Rightarrow x = \frac{a - a_A}{a_B - a_A}$$

essendo a_A e a_B le costanti di cella di A e B rispettivamente e x la concentrazione di B in A.

Comunque, poichè Re e Mo hanno strutture cristalline differenti (Mo è cubico mentre Re risulta esagonale), tale relazione non è valida in tutto il range di composizione: la deviazione rispetto alla legge di Vegard cresce con l'aumentare della

concentrazione di soluto (Re). Assumendo che la percentuale di Re presente all'interno dei film sia vicina a quella tipica del target, è possibile scrivere l'equazione della legge di Vegard in termini delle costanti di cella e dei parametri composizionali del molibdeno puro (Re at.% = 0) e del target (Re at.% = 25).

$$x = 0.25 \times \frac{a_{Mo} - a}{a_{Mo} - a_{Target}}$$

dove a_{Mo} è la costante di cella del molibdeno, a_{Target} il parametro reticolare della sorgente.

Si è scelto come esempio il run 13: la tabella 9.12 mette in evidenza come effettivamente il valore di x non rimanga costante.

Mo₇₅Re₂₅	Re at. %	D (Å)
s13 n1	22.7	287.63
s13 n2	20.4	89.88
s13 n3	22.1	89.88
s13 n4	19.4	89.87

Tabella 9.12- Percentuale di Re e dimensione dei cristalliti. E' stato considerato un set di campioni depositati contemporaneamente.

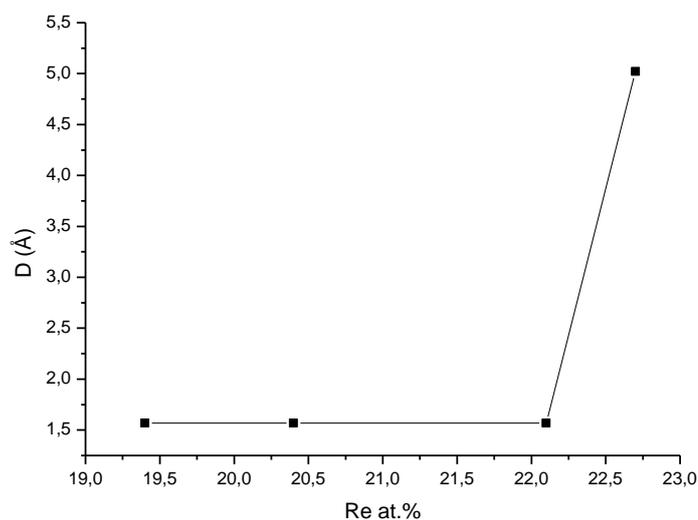


Fig. 9.18- Andamento della dimensione dei grani al variare della percentuale di Re presente all'interno del film.

Considerando un set di campioni, dunque, la composizione varia: il cambiamento della concentrazione di Re all'interno del film comporta una modificazione della dimensione dei cristalliti ed, in particolare D cresce all'aumentare della percentuale di renio calcolata.

E' bene però sottolineare come anche la temperatura di deposizione influenzi la dimensione dei grani: elevate T di deposizione comportano una più alta mobilità degli adatomi durante la crescita del coating e favoriscono la migrazione dei bordi di grano. Se per caso il fissaggio dei campioni n2 (grani piccoli) fosse stato tale da non permettere un buon contatto termico, essi si sarebbero sempre trovati ad una T inferiore rispetto a quella dei film n1 (cristalliti grandi). Deve trattarsi di un errore sistematico altrimenti non otterrei sempre il medesimo comportamento per ogni set di campioni. Il substrato potrebbe non aderire alla superficie del riscaldatore (o del portacampioni) per due motivi diversi:

1. stringendo la vite questo, che subisce la pressione esercitata dal dado solo da un lato, potrebbe sollevarsi da quello opposto;
2. il corpo del fornello (o del portacampioni), non perfettamente piano, fa sì che non tutto il vetrino sia a contatto con la superficie riscaldata.

Avendo dedicato molto tempo al montaggio corretto degli zaffiri è possibile escludere la prima causa di mancato controllo della temperatura di deposizione.

Per quanto riguarda la seconda, invece è necessario distinguere:

- Assenza del portacampioni

Sia la saldatura centrale che le successive deposizioni potrebbero aver favorito la formazione di dislivelli, seppure non visibili. Al fine di ridurre il problema si è tornita la superficie dei fornelli utilizzati prima di fissarli alla flangia superiore della camera da sputtering: è probabile che tale operazione non sia comunque stata sufficiente.

- Presenza del portacampioni

La saldatura fatta al centro della superficie del fornello mostra un andamento piuttosto irregolare attorno alla testa della vite: questo potrebbe far sì che il portacampioni (sebbene il foro centrale sia stato modellato appositamente per evitare ciò) non aderisca perfettamente al corpo riscaldante: questo fatto comporterebbe un aumento della differenza di T esistente tra il riscaldatore ed il substrato ma non la variazione della temperatura di deposizione passando dall'uno all'altro zaffiro.

L'unica possibilità consiste nel considerare il portacampioni non perfettamente liscio e levigato: i substrati sono stati posizionati sempre nello stesso modo per cui, evidentemente, la superficie del portacampioni si mostra irregolare in una ben precisa zona.

Un'altra ipotesi è legata al fatto che la T sulla superficie del riscaldatore cali procedendo dal centro verso l'esterno: se i substrati aderiscono alla superficie del fornello ma si trovano ad una distanza diversa dal centro, anche la T di essi cambia.

Alla luce di quanto detto non è possibile effettuare un paragone tra i campioni ottenuti in diversi run di deposizione: sarebbe necessario valutare la variazione delle dimensioni dei grani in funzione della temperatura, considerando film che abbiano subito lo stesso trattamento termico (senza annealing oppure con annealing e di quale tipo) e che contengano esattamente la medesima percentuale di Re. Ad esempio, il film s13n1, depositato a 585°C, contiene il 22,7 at.% di Re. Così come il film s23n1, non ha subito alcun trattamento termico: quest'ultimo è però caratterizzato dalla presenza di una minore quantità di Re (19.6 at.%).

Inoltre, confrontando i valori di concentrazione ottenuti servendosi della legge di Vegard (campioni 13) con i risultati rilevati nel caso dell'analisi fatta con il SEM, grazie al rivelatore di raggi X (s7), si nota una sostanziale differenza. Ad un elevato rate di deposizione (10.25Å/s per il film numero 7, circa 20Å/s nel caso del campione 13) corrisponde una minore concentrazione di Re. Questo avvalorata l'ipotesi che il fenomeno del re-sputtering possa interessare preferenzialmente gli atomi di Mo: dove aumentano i valori di corrente e pressione di Ar (s7) cresce il re-sputtering e si osserva un incremento della quantità di Re presente nel film.

Misure di T_c e RRR

I valori di T_c (vedi ad esempio la tabella 9.14), sono stati calcolati servendosi della seguente formula:

$$T_c = \frac{T_{(90\%)} + T_{(0\%)}}{2}$$

$T_{(90\%)}$ è la temperatura alla quale la resistenza del campione è pari al 90% di quella dello stesso prima dell'inizio della transizione superconduttiva. Un discorso analogo può

essere fatto nel caso di $T_{(10\%)}$: è la temperatura alla quale la R del film è il 10% di quella sopra la transizione.

L'incertezza sulla stima della temperatura critica (ΔT_c) si ricava mediante la relazione:

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

Nel caso in cui il campione sia caratterizzato dalla presenza di più fasi che, a partire da un certo valore di temperatura, mostrino resistenza nulla è opportuno valutare il valore di tutte le T_c corrispondenti.

Un altro parametro fondamentale è il rapporto di resistività residua (RRR). La resistenza elettrica (a $T > T_c$) è data dalla somma di due termini:

$$R(T) = R_{ph}(T) + R_{res}$$

Il primo di essi, legato all'interazione elettrone-fonone decresce con il valore della temperatura grazie alla progressiva inibizione delle vibrazioni reticolari; il secondo (R_{res}) è la resistenza residua indipendente da T .

Il rapporto di resistività residua è definito come:

$$RRR = \frac{R(4K)}{R(T)} \approx \frac{R_{ph}(4K) + R_{res}}{R_{res}}$$

essendo $R(T)$ la resistenza misurata a bassa temperatura (di poco superiore alla T_c) ma in corrispondenza della quale il campione si trova ancora nello stato normal-conduttivo. Il secondo passaggio è giustificato dal fatto che, a temperatura ridotta, la resistenza fononica divenga trascurabile.

Esempi di curve di transizione superconduttiva

Nel tentativo di comprendere se i campioni depositati come descritto risultassero superconduttivi, alcuni di essi sono stati inseriti all'interno del sucettometro, in modo da poter valutare l'andamento della resistenza in funzione della temperatura.

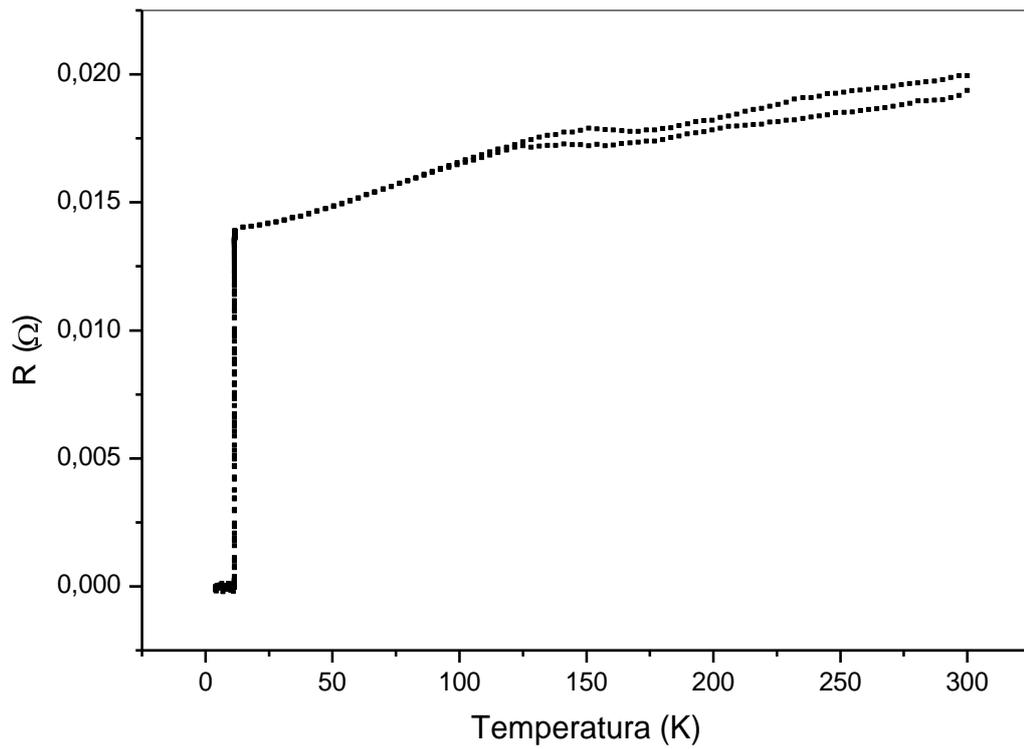


Fig. 9.20- Andamento della resistenza di uno dei campioni ($\text{Mo}_{75}\text{Re}_{25}$ s11n1) in funzione della temperatura. La T passa da 300 a 4K per poi essere nuovamente aumentata fino a T ambiente. Non si osserva isteresi nella zona di transizione. Le curve di “andata” e “ritorno” si discostano solamente ad alta temperatura.

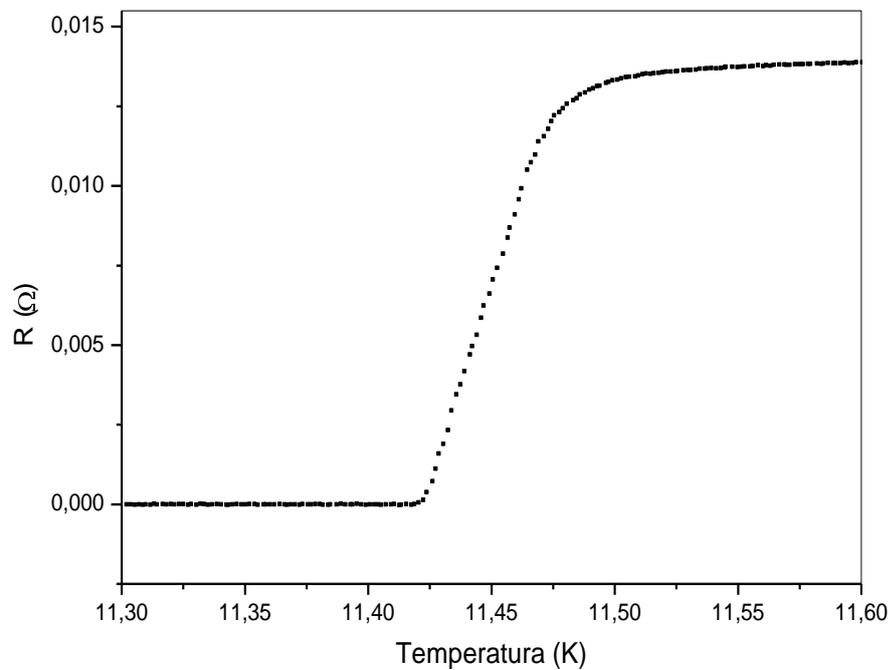


Fig. 9.21- Particolare della curva di transizione mostrata in figura 9.12. Si tratta della variazione di resistenza del film s11n1 (depositato a 633°C) in corrispondenza dell'intervallo di temperatura in cui compare la transizione superconduttiva.

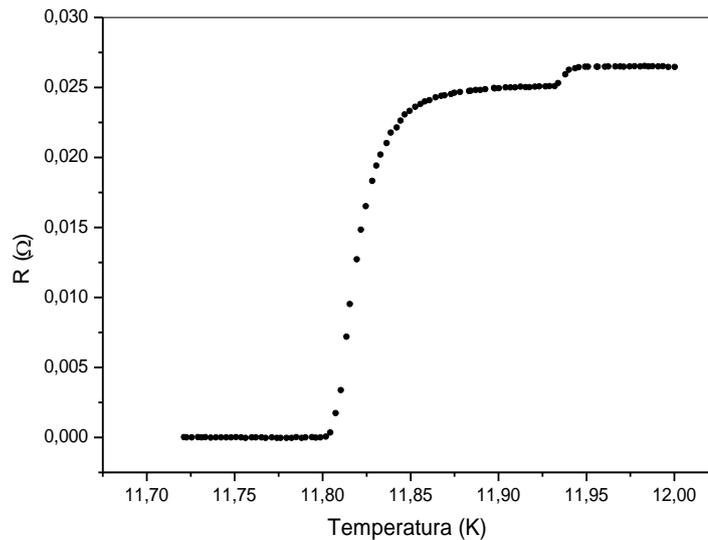


Fig. 9.22– Esempio di variazione della resistenza in funzione della temperatura nel caso di un campione caratterizzato da una doppia transizione superconduttiva. Ad ogni netta diminuzione del valore di R (Ω) corrisponde una diversa fase.

E' stato riportato un esempio di curva di transizione superconduttiva (s11n1): la figura 9.20 mette in evidenza come la resistenza del campione diminuisca lentamente fino al raggiungimento di certo un valore di T . In corrispondenza di esso, si osserva il passaggio allo stato superconduttivo. La temperatura passa da 300 a 4K per poi essere nuovamente aumentata fino a temperatura ambiente. Come appare chiaro osservando la figura successiva (figura 9.21), nella zona di transizione non compare il fenomeno dell'isteresi: la curva di "andata" e quella di "ritorno" risultano perfettamente sovrapponibili. Esse sono però separate a temperatura elevata ($T > 90K$).

Ciò potrebbe essere legato sia ad uno shift nella posizione dei contatti in seguito a contrazioni termiche dovute alla variazione della temperatura, sia ad una cattiva termalizzazione. La seconda ipotesi è probabilmente più attendibile: se infatti il film non è posizionato adeguatamente sulla superficie del puck portacampioni (vedi capitolo 8) il contatto termico può non rivelarsi ottimale. La temperatura misurata in corrispondenza di un certo valore di resistenza non è quella del campione. Questo effetto è visibile solo ad alta temperatura in quanto la velocità di variazione della stessa cambia: al di sopra di 90K il rate risulta maggiore.

Il valore della temperatura critica risulta pari a 11.45K e l'ampiezza della transizione è piuttosto ridotta ($\Delta T_c = 0.021K$): ciò sta ad indicare il fatto che il film depositato sia caratterizzato da una buona omogeneità o meglio permette di confermare che, grazie all'effetto di prossimità, piccole inomogeneità non portano a conseguenze particolarmente negative. Se comparato con altri sistemi, infatti, il Mo-Re mostra bassi

valori del parametro di GL (K_{GL}) e, di conseguenza valori piuttosto elevati di H_{c1} e della lunghezza di coerenza.

Per verificare la riproducibilità delle curve ottenute, si è pensato di ripetere due volte la misura della resistenza di un campione (s11n3) in funzione della temperatura, andando a confrontare, in particolare, i valori di T_c ed RRR.

Nel primo caso

$$T_c = 11.410K \quad \Delta T_c = 0.008K \quad RRR = 1.59;$$

nel secondo

$$T_c = 11.398K \quad \Delta T_c = 0.009K \quad RRR = 1.60.$$

I due valori di temperatura critica sono dunque compatibili entro l'errore. Anche il rapporto di resistività residua risulta praticamente immutato.

Per quanto riguarda la figura 9.22 essa mostra come, in alcuni casi si osservi una transizione multipla. Ciò è legato alla presenza di più fasi superconduttive all'interno del film, ognuna delle quali presenta un diverso valore di T_c .

Se, in seguito alla transizione, si misura un valore di R diverso da zero, significa che la fase di interesse non mostra continuità all'interno del coating: ciò accade nel caso della transizione a più alta T_c (vedi figura 9.22).

E' possibile ipotizzare che ciò dipenda dalla quantità di Re presente: esso non si distribuisce in modo omogeneo all'interno del film (Re at.% varia con la distanza dal centro). E' comunque probabile che siano entrambe fasi A15 e che quella a maggior T_c sia caratterizzata da un grado superiore di ordine a lungo raggio.

Alla luce di quanto visto in precedenza, nel corso dell'analisi delle proprietà strutturali dei film ottenuti, si è ritenuto opportuno misurare le proprietà superconduttive di tutti i coating depositati durante il medesimo run. A questo proposito, si sono selezionati gli s11 ($T_{substrato} = 633^\circ\text{C}$) e gli s20 ($T_{substrato} = 751^\circ\text{C}$).

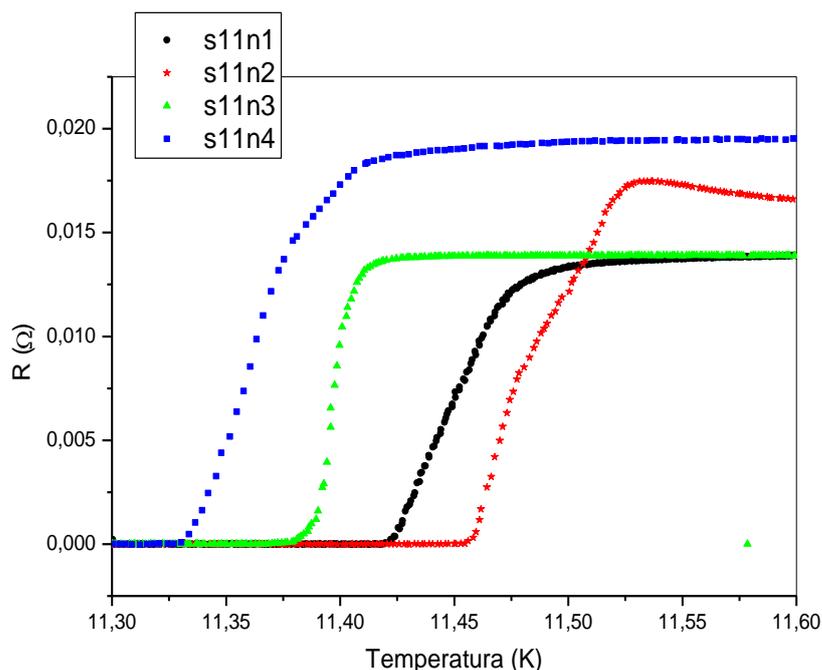


Fig. 9.23- Curve di transizione superconduttiva nel caso di campioni depositati nello stesso run (11). Il valore della temperatura critica non rimane costante: decresce progressivamente passando da n1 ad n4. La R cambia in quanto l ed S non rimangono costanti.

Mo₇₅Re₂₅ s11			
	T_c (K)	ΔT_c (K)	RRR
n1	T_c = 11.45K	ΔT_c = 0.021K	1.47
n2	T_c = 11.48K T'_c = 11.48K	ΔT_c = 0.017K ΔT'_c = 0.030K	1.39
n3	T_c = 11.398K	ΔT_c = 0.009K	1.57
n4	T_c = 11.36K T'_c = 11.34K	ΔT_c = 0.021K ΔT'_c = 0.060K	1.57

Tab. 9.13- T_c, ΔT_c, RRR nel caso di un set di campioni depositati contemporaneamente. L'apice indica i valori calcolati per l'eventuale seconda fase presente.

Osservando le curve si nota come, sia per il film s11n2, che nel caso del campione s11n4 si abbia una doppia transizione. Quella che ha inizio in corrispondenza di una temperatura maggiore, è stata calcolata interpolando linearmente i pochi punti presenti. Supponendo che, se si fosse trattato dell'unica transizione superconduttiva, i dati successivi (ottenuti diminuendo progressivamente T) si sarebbero disposti lungo tale retta, si è calcolato il valore della T_c servendosi della solita formula.

Si nota come la T_c superconduttiva non risulti essere costante: essa varia da un massimo di 11.48K ad un minimo pari a 11.36K. Questo comportamento avvalorata l'ipotesi che i film depositati contemporaneamente non si trovassero esattamente nelle stesse condizioni.

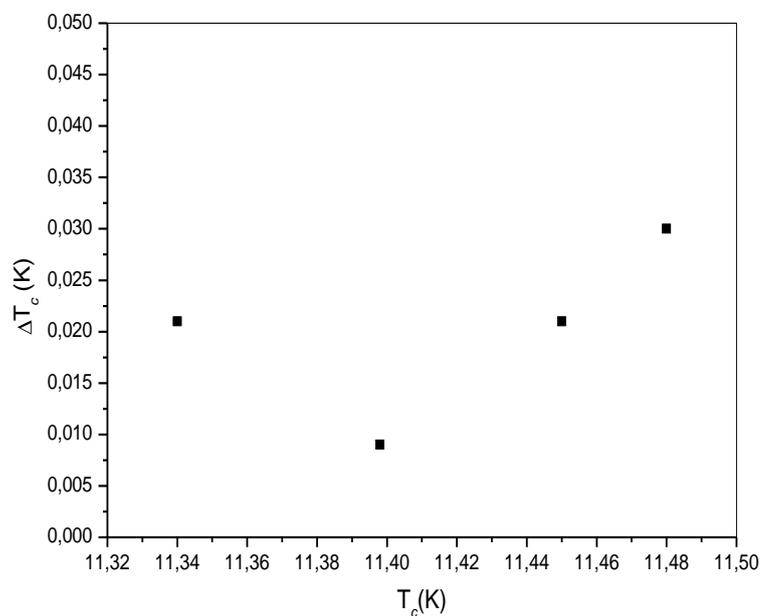


Fig. 9.24– Variazione di ΔT_c in funzione della temperatura critica stessa.

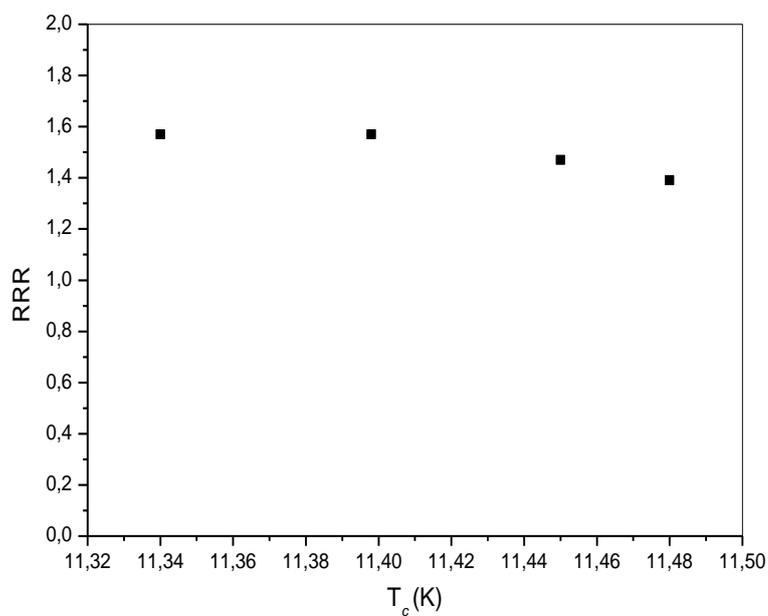


Fig. 9.25– Variazione di RRR in funzione della temperatura critica stessa.

I grafici mettono in evidenza la variazione di ΔT_c e l'andamento del rapporto di resistività residua in funzione della temperatura critica. ΔT_c cala inizialmente per poi aumentare mentre l'RRR resta circa costante ed in seguito tende a diminuire. Considerando la dimensione dei grani (D) e la costante reticolare (a) nel caso dei campioni s11n1 e s11n4, si osserva un aumento di entrambi in funzione del valore della T_c : il coating n1 presenta sia cristalliti più grandi che una maggiore costante di cella. Nel caso del campione s11n3 si osserva la presenza di una specie di picco subito prima della transizione superconduttiva. Dall'analisi della letteratura si è trovato che un tale andamento, può essere dovuto ad un fenomeno legato alla disposizione dei contatti elettrici sulla superficie del coating [55]. Data la conformazione del puck, utilizzato per le misure di R in funzione di T , e le ridotte dimensioni del campione, nel caso di s11n3 i contatti elettrici sono stati circa disposti come segue:

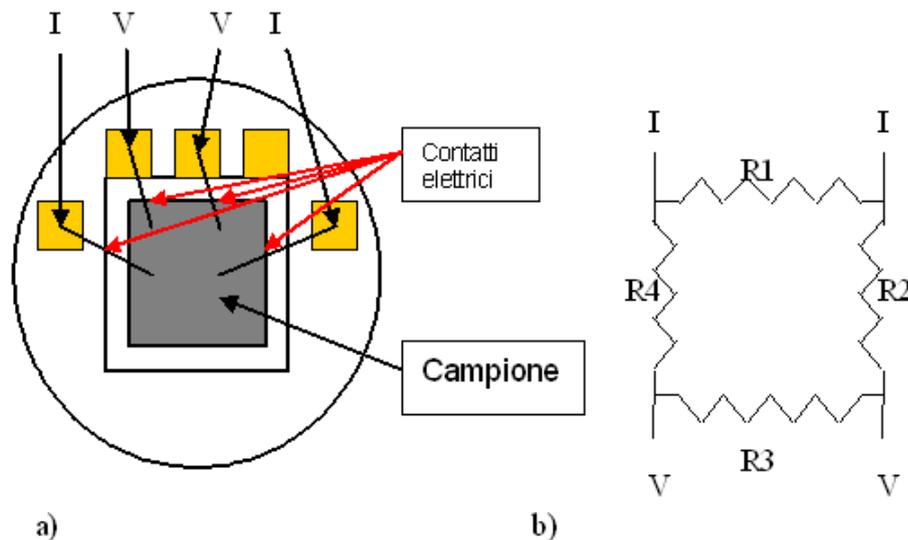


Fig. 9.26– a) Disposizione dei contatti elettrici nel caso di alcuni campioni; b) circuito equivalente.

Sulla destra compare il circuito equivalente: la resistenza misurata diviene

$$R_m = \frac{R_1 \times R_3}{\sum_{i=1}^4 R_i}$$

Se invece i contatti fossero esattamente allineati l'espressione della resistenza misurata risulterebbe:

$$R_m = \frac{R_1 \times (R_2 + R_3 + R_4)}{\sum_{i=1}^4 R_i}$$

A seconda delle caratteristiche del campione e della disposizione dei contatti sulla sua superficie si hanno 4 diverse possibilità:

1. campione perfettamente omogeneo e contatti disposti lungo la stessa linea → non si osserva la presenza di alcun picco in prossimità dell'inizio della transizione.
2. campione perfettamente omogeneo e contatti disposti in modo tale da formare un quadrato → non si osserva la presenza di alcun picco in prossimità dell'inizio della transizione.
3. campione non omogeneo e contatti disposti lungo la stessa linea → se R_2 o R_4 calano non si osserva un aumento di R_m .
4. campione non omogeneo e contatti disposti in modo tale da formare un quadrato → se R_2 o R_4 calano si osserva un aumento di R_m .

Se il superconduttore non è omogeneo, le differenti parti del film (rappresentate dai quattro resistori R_1 - R_4 nella figura del circuito equivalente) sono caratterizzate da T di transizione superconduttiva lievemente diverse. Questo comporta la possibile riduzione di R_2 o R_4 nei pressi della T_c , portando ad un aumento della resistenza misurata R_m .

Per quanto già detto, il campione s11n3 non risulta di certo perfettamente omogeneo (varia la composizione con la distanza dal centro): il posizionamento dei contatti elettrici determina l'andamento della curva nell'intervallo di temperatura che precede la transizione.

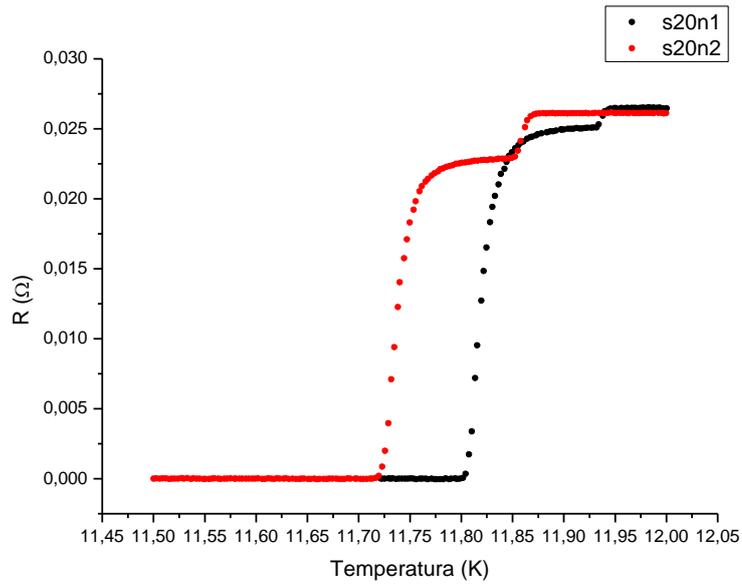


Fig. 9.27- Curve di transizione superconduttiva nel caso di campioni depositati nello stesso run (11). Il valore della temperatura critica non rimane costante: decresce progressivamente passando da n1 ad n4. La R cambia in quanto l ed S non rimangono costanti.

Considerazioni del tutto simili possono essere fatte nel caso dei due campioni s20: se la T_c aumenta, il ΔT_c cala così come il valore di RRR. Ad una più elevata temperatura di transizione corrisponde una maggiore ΔT_c , una più alta dimensione dei cristalliti, un minor valore del parametro reticolare.

La tabella che segue riassume quanto di importante è stato detto fino a questo momento.

N° run		T_c (K)	ΔT_c (K)	RRR
S11 (4)	n1	$T_c = 11.45\text{K}$	$\Delta T_c = 0.021\text{K}$	1.47
	n2	$T_c = 11.48\text{K}$ $T'_c = 11.48\text{K}$	$\Delta T_c = 0.017\text{K}$ $\Delta T'_c = 0.030\text{K}$	1.39
	n3	$T_c = 11.398\text{K}$	$\Delta T_c = 0.009\text{K}$	1.57
	n4	$T_c = 11.36\text{K}$ $T'_c = 11.34\text{K}$	$\Delta T_c = 0.021\text{K}$ $\Delta T'_c = 0.060\text{K}$	1.57
s13 (4)	n1	$T_c = 11.65\text{K}$ $T'_c = 11.65\text{K}$	$\Delta T_c = 0.020\text{K}$ $\Delta T'_c = 0.069\text{K}$	1.59
s20 (2)	n1	$T_c = 11.82\text{K}$ $T'_c = 11.86\text{K}$	$\Delta T_c = 0.012\text{K}$ $\Delta T'_c = 0.069\text{K}$	1.71
	n2	$T_c = 11.74\text{K}$ $T'_c = 11.80\text{K}$	$\Delta T_c = 0.013\text{K}$ $\Delta T'_c = 0.038\text{K}$	1.74
s21 (2)	n1	$T_c = 11.56\text{K}$ $T'_c = 11.4\text{K}$	$\Delta T_c = 0.024\text{K}$ $\Delta T'_c = 0.23\text{K}$	1.56
s22 (2)	n1	$T_c = 11.46\text{K}$ $T'_c = 11.49\text{K}$	$\Delta T_c = 0.019\text{K}$ $\Delta T'_c = 0.079\text{K}$	1.48
s23 (2)	n1	$T_c = 11.29\text{K}$ $T'_c = 11.29\text{K}$	$\Delta T_c = 0.014\text{K}$ $\Delta T'_c = 0.056\text{K}$	1.48
s25 (2)	n1	$T_c = 11.06\text{K}$	$\Delta T_c = 0.031\text{K}$	1.71
s26 (2)	n1	$T_c = 11.66\text{K}$	$\Delta T_c = 0.044\text{K}$	1.78

Tab. 9.14– Le temperature critiche di transizione superconduttiva, i valori dell'incertezza e del rapporto di resistività residua nel caso di alcuni dei campioni ottenuti. T'_c e $\Delta T'_c$ sono i valori indicativi calcolati per l'eventuale seconda fase presente.

Si è pensato di riportare inoltre i valori della temperatura critica misurata, in funzione di quella di deposizione. E' possibile confrontare solamente i risultati relativi a quei film che abbiano subito il medesimo trattamento termico in seguito al termine del processo di sputtering.

Consideriamo i coating s13n1, s23n1 ed s21n1 (senza annealing) aventi temperature di deposizione pari a 585, 750 e 801°C e $T_c = 11.65\text{K}$, 11.29K e 11.56K rispettivamente. Avendo solo tre campioni, non si possono trarre conclusioni generali: qui, ad un aumento della temperatura di deposizione, corrisponde una diminuzione del valore della T_c .

Analizzando simultaneamente le tabelle 9.6 e 9.14 è possibile osservare come, al calo del rate di sputtering corrisponda una riduzione del valore di T_c . Tutto ciò è probabilmente riconducibile dunque ad una differente composizione dei coating.

E' ora necessario valutare l'effetto che il trattamento termico subito dal film ha sulla temperatura critica. E' necessario considerare un set di campioni depositati tutti alla medesima $T_{substrato}$ ma caratterizzati da un differente processo di annealing.

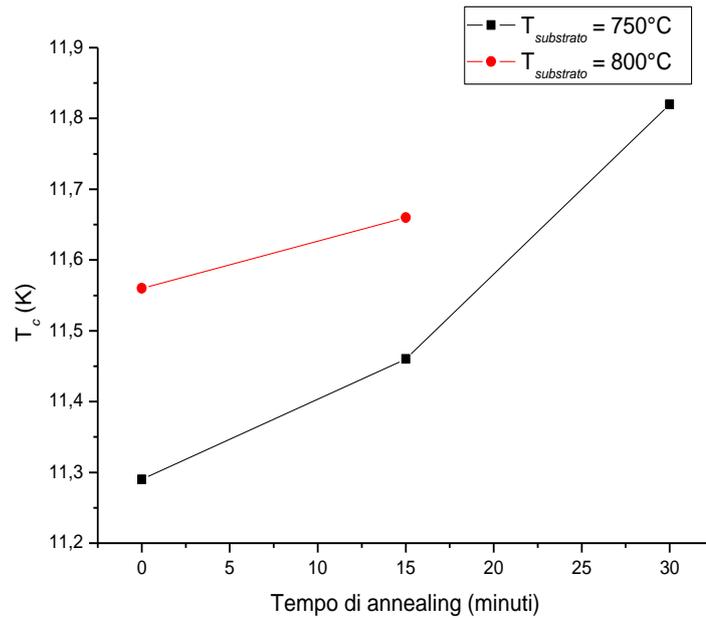
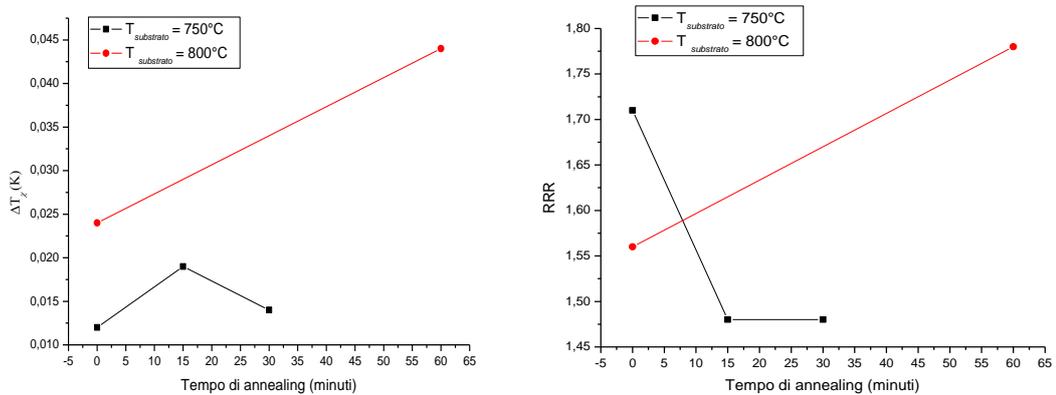


Fig. 9.28– Andamento del valore della T_c in funzione del tempo di annealing. In un primo caso si tratta di campioni depositati a 750°C , nel secondo a 800°C .



a)

b)

Fig. 9.29– a) Andamento di ΔT_c in funzione del tempo di annealing; b) variazione di RRR in funzione del tempo di trattamento termico. In entrambi i casi sono stati presi in esame i campioni depositati a 750°C e 800°C .

Evidentemente il valore della temperatura critica cambia in funzione del tempo di trattamento termico subito dal campione: in entrambi i casi si osserva un aumento dello stesso. Mentre però, se la T di deposizione è pari a 750°C , la T_c cresce piuttosto rapidamente, quando lo sputtering si ha per una $T_{\text{substrato}}$ pari a circa 800°C , si osserva un aumento meno marcato della T_c nonostante la durata superiore dell'annealing.

Per quando riguarda sia l'incertezza sulla misura della temperatura critica di transizione superconduttiva, che il rapporto di resistività residua si nota un comportamento diverso a seconda della temperatura di deposizione.

$$T_{\text{substrato}} = 750^{\circ}\text{C}$$

- ΔT_c aumenta nel caso di 15 minuti di annealing per poi calare accrescendo il tempo di trattamento termico fino a 30 minuti.
- RRR diminuisce dopo 15 minuti di annealing e resta costante per tempi superiori.

$$T_{\text{substrato}} = 800^{\circ}\text{C}$$

- ΔT_c aumenta al crescere del tempo di trattamento termico.
- L'RRR del campione in seguito ad annealing è maggiore di quello calcolato nel caso del film estratto subito dopo il processo di sputtering.

La temperatura critica superconduttiva dei film di $\text{Mo}_{75}\text{Re}_{25}$, misurata nel corso della presente esperienza, varia da 11.06K a 11.82K. Mentre spesso, in letteratura, compare come la T_c aumenti al crescere del valore della temperatura di deposizione, [] questo qui non accade. Anzi, la minor T_c si ottiene nel caso del campione depositato a 900°C , ovvero in corrispondenza della massima temperatura raggiunta. Anche il più piccolo valore di T_c risulta comunque più elevato di quello ottenuto da altri alla stessa T di deposizione.

I valori di ΔT_c sono compresi tra 0.009K e 0.044K: si tratta dunque di transizioni molto strette. Il rapporto di resistività residua oscilla tra 1.39 ed 1.78: il primo valore si riferisce al caso di un campione depositato a 633°C e sottoposto a 15 minuti di trattamento termico, il secondo ad un film ottenuto a circa 800°C e mantenuto a temperatura elevata per un'ora.

T_c in presenza di campo magnetico esterno

Si sono analizzate le curve di transizione superconduttiva di uno dei campioni ottenuti, al variare del valore del campo magnetico esterno applicato. Per far ciò si è ritenuto opportuno scegliere:

1. il film s11n2 che, tra quelli del run 11, è quello che presenta la massima temperatura critica;
2. il campione s11n3 che presenta una singola transizione, mostra il più elevato valore di RRR e la minor incertezza nella determinazione di T_c .

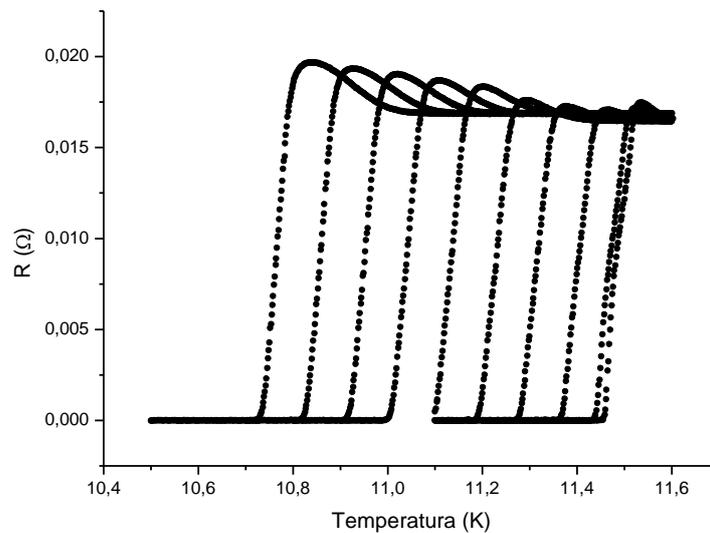


Fig. 9.30– Campione s11n2: variazione della T_c in funzione del campo magnetico esterno. Il valore di esso passa da 0 a 4000 Gauss: la curva di transizione si sposta progressivamente verso temperature minori.

Nel caso del film s11n2 il campo magnetico applicato H è stato progressivamente aumentato fino ad un massimo pari a 4000 Gauss. Si sono calcolati T_c e ΔT_c per ognuna delle curve ottenute in modo da essere in grado di valutare la dipendenza di tali proprietà dal valore di H .

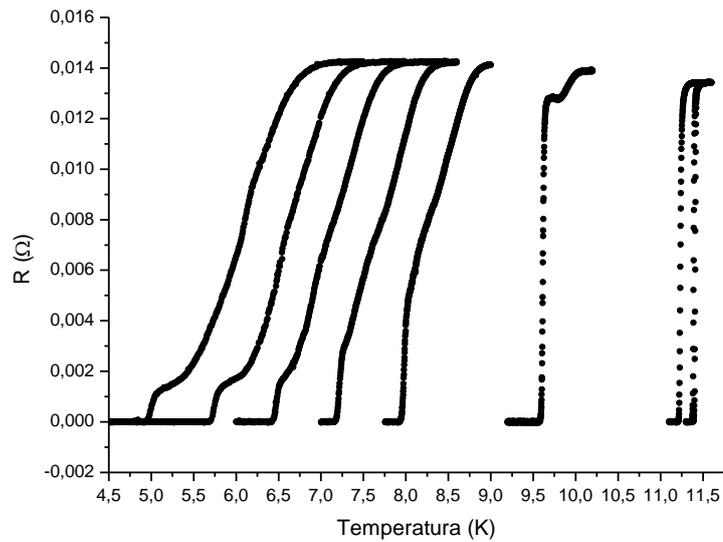


Fig. 9.23– Campione s11n3: variazione della T_c in funzione del campo magnetico esterno che viene aumentato progressivamente fino a 40000 Gauss. La curva di transizione si sposta verso temperature critiche sempre minori.

La forma delle curve, ad alto campo è legata al fatto che, nel corso della misura, l'H generato dal magnete superconduttore (vedi capitolo 7) risulti ortogonale alla superficie del film. Si ha un elevato valore del fattore di demagnetizzazione D che riduce il valore del campo in corrispondenza del quale, normalmente, si osserva la penetrazione dei flussioni.

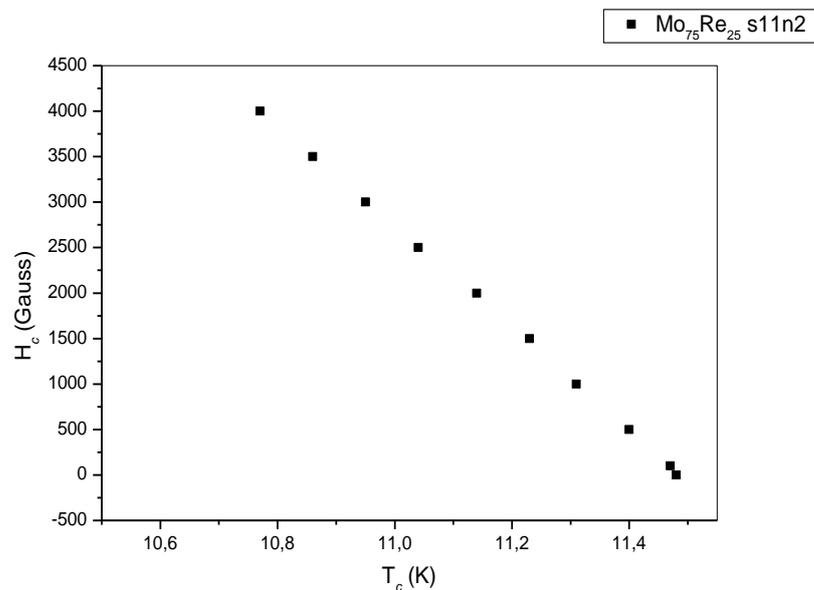


Fig. 9.24- Andamento del campo critico in funzione del valore della T_c .

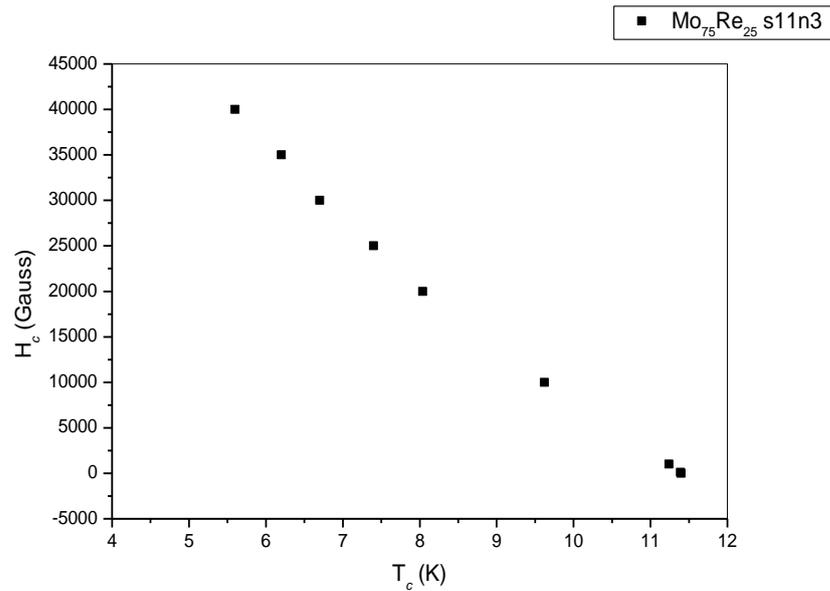
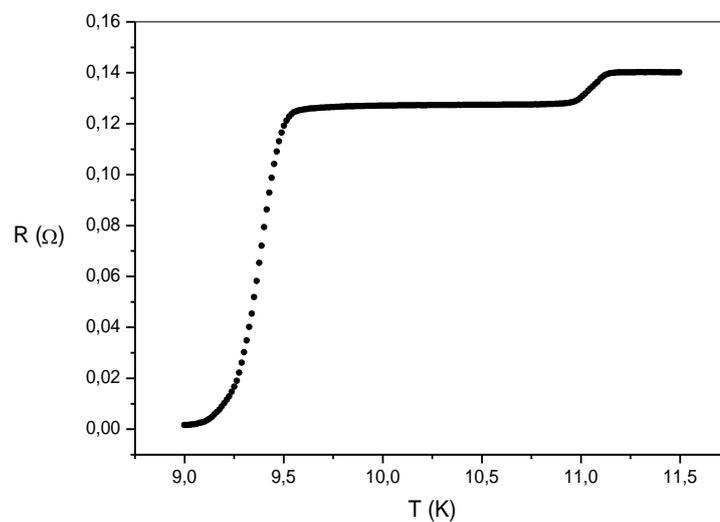


Fig. 9.25- Andamento del campo critico in funzione del valore della T_c .

Nel caso dei campioni ottenuti a partire dai target di composizione $\text{Mo}_{60}\text{Re}_{40}$ e $\text{Mo}_{38}\text{Re}_{62}$, possono essere fatte considerazioni simili a quelle sopra riportate. Si è pensato dunque di aggiungere solamente qualche dato di interesse.

$\text{Mo}_{38}\text{Re}_{62}$

Segue un esempio di curva di transizione superconduttiva trovata nel caso di uno dei campioni di composizione $\text{Mo}_{38}\text{Re}_{62}$.



$$T_c = 9.47\text{K} \quad \Delta T_c = 0.029\text{K} \quad \text{RRR} = 750^\circ\text{C}$$

Si osserva una doppia transizione dunque il campione è caratterizzato da una non perfetta omogeneità. Il valore della temperatura critica risulta sensibilmente inferiore rispetto al caso già preso in esame.

Mo₆₀Re₄₀

Posizionando il target la cui composizione nominale vuole la presenza del 60at.% di Mo e del 40 at.% di Re si sono ottenuti 28 campioni (14 run di deposizione).

Tutte le deposizioni si sono effettuate mantenendo parallele la superficie dell'oggetto su cui cresce il film e quella del target (angolo 0°).

I vetrini sono stati montati direttamente sulla superficie del fornello: ciò è legato all'elevata temperatura scelta per la deposizione di Mo₆₀Re₄₀.

Per quanto riguarda il materiale costituente i substrati, si è deciso di utilizzare lo zaffiro (α allumina di formula chimica Al₂O₃; dimensioni 1×10×10 mm³; pulizia agli ultrasuoni).

La distanza esistente tra la superficie del target e quella dei substrati è stata mantenuta costante e circa pari a 70 mm.

Nel caso del run numero 9 si è pensato di studiare l'andamento della composizione del film in funzione della distanza dal centro del sistema, fissando sulla superficie del riscaldatore 7 substrati di zaffiro 1×10×10 mm³. Sono stati disposti in modo tale che si potesse valutare la composizione su quasi tutta la superficie del fornello.

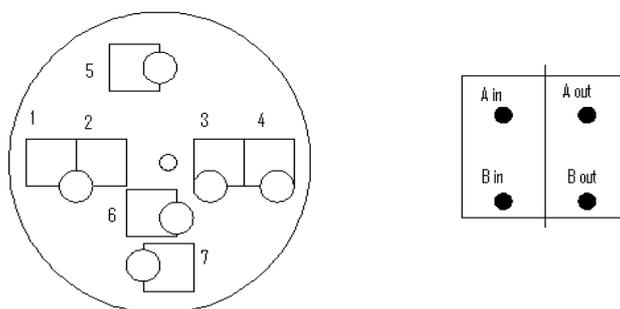


Fig. 9.26- Posizione dei campioni e punti scelti per la misura di composizione.

Per ogni campione sono stati selezionati quattro punti disposti come nell'esempio: la parte del film rivolta verso il centro del riscaldatore è detta "in", quella rivolta verso l'esterno "out". In corrispondenza di essi sono state misurate la percentuale di Re e Mo presenti.

La tabella 9.15 contiene i parametri di deposizione scelti nel caso dei film di $\text{Mo}_{60}\text{Re}_{40}$.

Nome del run di deposizione (n° di campioni ottenuti)	Nome del campione	p base (mbar)	p (mbar)	Ar p (mbar)	I (A)	V (V)	Ts (°C)	Dep time (min)
s1 (2)	n1,n2	3.0E-8		8.2E-3	0.86A	470V	room T	1h
s2 (2)	n1,n2	4.8E-9	4.5E-6	8.0E-3	0.61A	394V	800°C	20
s3 (2)	n1,n2	5.0E-8	1.7E-6	8.0E-3	0.61A	394V	800°C	20
s4 (2)	n1,n2	2.0E-8	1.8E-6	8.0E-3	0.61A	380V	810°C	20
s5 (2)	n1,n2	2.1 E-7	4.5E-6	8.0E-3	0.61A	380V	870°C	20
s6 (2)	n1,n2	2.0E-8	4.8E-6	8.0E-3	0.61A	374V	870°C	20
s7 (2)	n1,n2	1.7E-8	7E-6	8.0E-3	0.61A	365V	830°C	20
s9 (7)	n1-n7	1.0E-8	3.0E-6	8.0E-3	0.60A	350V	800°C	20
s10 (2)	n1,n2	3.0E-8	1.7E-6	8.0E-3	0.61A	344V	750°C	20
s11 (2)	n1,n2	6.4E-8	8.0E-6	8.0E-3	0.61A	357V	750°C	20
s12 (2)	n1,n2	4.0E-8	1.2E-6	8.0E-3	0.61A	354V	750°C	20
s13 (2)	n1,n2	2.0E-7	4.0E-6	8.0E-3	0.61A	408V	850°C	20
s14 (2)	n1,n2	2.0E-7	6.0E-6	8.0E-3	0.61A	350V	909°C	20

Tabella 9.15- Parametri di deposizione scelti per ognuno dei campioni ottenuti.

Mentre la pressione base, dopo il processo di baking del sistema da vuoto, risulta sempre dell'ordine di 10^{-8} mbar, la pressione misurata, in seguito all'accensione del fornello ed al raggiungimento della temperatura voluta, è dell'ordine di 10^{-6} mbar. La pressione parziale dell'argon (di purezza 99.9999%), introdotto per lo sputtering, è tipicamente 8×10^{-3} mbar.

Compaiono poi i valori di corrente e tensione legati al plasma, quindi al processo di sputtering: si è sempre lavorato mantenendo fissa la corrente i (gli altri parametri dipendono dalle caratteristiche del sistema e dalla pressione).

La colonna successiva mostra la temperatura del substrato che varia da 750 a circa 900°C.

All'interno dell'ultima colonna sono inseriti i tempi di deposizione: si è mantenuto acceso il plasma per 20 minuti.

Trattamento termico film

Alcuni dei ricoprimenti sono stati sottoposti ad un trattamento termico in situ. Data una certa temperatura di deposizione e trascorso il tempo necessario per l'ottenimento del film, si è mantenuto il fornello acceso. La tabella riassume i dati significativi riguardo l'annealing dei campioni.

Nome del run di deposizione (n° di campioni ottenuti)	Nome del campione	Tempo di annealing (minuti)	Modalità di raffreddamento	T di annealing (°C)
s2 (2)	n1,n2	60 minuti	riduzione lenta della T	800-856°C
s4 (2)	n1,n2	60 minuti	spegnimento immediato dell'alimentatore	810-819°C
s6 (2)	n1,n2	60 minuti	spegnimento immediato dell'alimentatore	850-870°C
s7 (2)	n1,n2	60 minuti	riduzione lenta della T	830-850°C
s10 (2)	n1,n2	60 minuti	spegnimento immediato dell'alimentatore	750-770°C
s11 (2)	n1,n2	60 minuti	riduzione lenta della T	750-766°C
s13 (2)	n1,n2	120 minuti	spegnimento immediato dell'alimentatore	850-832°C
s14 (2)	n1,n2	60 minuti	spegnimento immediato dell'alimentatore	905-930°C

Tabella 9.16- Durata e modalità di annealing caratteristiche di ognuno dei campioni trattati termicamente

Nel caso dei film di $\text{Mo}_{60}\text{Re}_{40}$ si è pensato di mantenere costante il tempo di annealing e di variare la modalità di raggiungimento della T ambiente: come già fatto per i campioni di $\text{Mo}_{75}\text{Re}_{25}$, in alcuni casi l'alimentatore è stato spento immediatamente, in altri in modo graduale e controllato.

Caratterizzazione e Analisi dati

I film ottenuti sono stati poi caratterizzati dai punti di vista composizionale e strutturale. Inoltre, si sono indagate le proprietà superconduttive individuando sia il valore della temperatura critica che quello dell'RRR.

Spessore e velocità di deposizione

Una volta misurato lo spessore dei campioni si è calcolata la velocità di deposizione.

Nome del run di deposizione (n° di campioni ottenuti)	Nome del campione	Spessore (μm)	Velocità di deposizione ($\text{\AA}/\text{s}$)
s2 (2)	n1	$2.16 \pm 0.05 \mu\text{m}$	18.02 $\text{\AA}/\text{s}$
	n2	$2.20 \pm 0.04 \mu\text{m}$	18.37 $\text{\AA}/\text{s}$
s3 (2)	n1	$2.48 \pm 0.04 \mu\text{m}$	20.71 $\text{\AA}/\text{s}$
	n2	$2.5 \pm 0.1 \mu\text{m}$	21.00 $\text{\AA}/\text{s}$
s4 (2)	n1	$2.3 \pm 0.2 \mu\text{m}$	18.89 $\text{\AA}/\text{s}$
	n2	$2.26 \pm 0.04 \mu\text{m}$	18.84 $\text{\AA}/\text{s}$
s5 (2)	n1	$2.23 \pm 0.04 \mu\text{m}$	18.62 $\text{\AA}/\text{s}$
	n2	$2.05 \pm 0.06 \mu\text{m}$	17.12 $\text{\AA}/\text{s}$
s6 (2)	n1	$2.08 \pm 0.04 \mu\text{m}$	17.36 $\text{\AA}/\text{s}$
	n2	$2.12 \pm 0.02 \mu\text{m}$	17.65 $\text{\AA}/\text{s}$
s7 (2)	n1	$2.19 \pm 0.03 \mu\text{m}$	18.27 $\text{\AA}/\text{s}$
	n2	$2.22 \pm 0.09 \mu\text{m}$	18.49 $\text{\AA}/\text{s}$
s10 (2)	n1	$1.87 \pm 0.03 \mu\text{m}$	15.55 $\text{\AA}/\text{s}$
	n2	$1.91 \pm 0.02 \mu\text{m}$	15.88 $\text{\AA}/\text{s}$
s11 (2)	n1	$1.90 \pm 0.05 \mu\text{m}$	15.84 $\text{\AA}/\text{s}$
	n2	$1.84 \pm 0.04 \mu\text{m}$	15.34 $\text{\AA}/\text{s}$
s12 (2)	n1	$1.90 \pm 0.03 \mu\text{m}$	15.91 $\text{\AA}/\text{s}$
	n2	$1.90 \pm 0.05 \mu\text{m}$	15.83 $\text{\AA}/\text{s}$
s13 (2)	n1	$2.1 \pm 0.2 \mu\text{m}$	17.48 $\text{\AA}/\text{s}$
	n2	$2.1 \pm 0.2 \mu\text{m}$	18.17 $\text{\AA}/\text{s}$
s14 (2)	n1	$2.2 \pm 0.05 \mu\text{m}$	18.16 $\text{\AA}/\text{s}$
	n2	$2.1 \pm 0.04 \mu\text{m}$	17.82 $\text{\AA}/\text{s}$

Tabella 9.17- Spessore e velocità di deposizione

La deposition rate oscilla tra 21 e circa 15 $\text{\AA}/\text{s}$: i valori minori si trovano nel caso dei campioni ottenuti nei run 10, 11 e 12. Osservando la tabella che raccoglie l'insieme

dei parametri di deposizione si nota come tali coating siano stati depositati a potenza leggermente inferiore rispetto a tutti gli altri.

Composizione

Note le percentuali atomiche di Mo e Re presenti all'interno del target, è stata verificata non solo la composizione dei film depositati ma anche la distribuzione di essa mediante l'utilizzo del microscopio elettronico a scansione dotato di rivelatore di raggi X.

Nella tabella 9.18 compaiono i risultati ottenuti (assieme all'errore ad essi attribuito) nel caso del campione s9n3 ($T_{substrato} = 800^{\circ}\text{C}$ e spegimento immediato dell'alimentatore): volendo conoscere la composizione dei film si è scelto il coating posizionato sulla superficie del fornetto nello stesso modo in cui sono stati fissati i substrati per tutti gli altri run di deposizione.

Mo₆₀Re₄₀ s9n3		
	Mo(at.%)	Re(at.%)
Posizione A in	38.8 %	61.2 %
Posizione B in	37.9 %	62.1 %
Posizione A out	41.6 %	58.4 %
Posizione B out	43.5 %	56.5 %

Tabella 9.18- Misura della composizione di uno dei film depositati. Si sono scelte quattro posizioni distinte.

Facendo una media tra il risultato trovato nel caso della “zona in” e quello relativo alla “parte out” del film si nota come la percentuale di Re aumenti progressivamente: Re at.% *in* = 38.3% mentre Re at.% *out* = 42,5%.

Il grafico 9.26 mostra l'andamento della percentuale atomica di Re in funzione della posizione rispetto al centro (che si trova in corrispondenza dello zero sull'asse delle ascisse). Ogni singolo punto rappresenta la media fatta tra i valori trovati alla medesima distanza dall'asse del sistema, sia da un lato che dall'altro rispetto alla vite saldata al centro del fornetto.

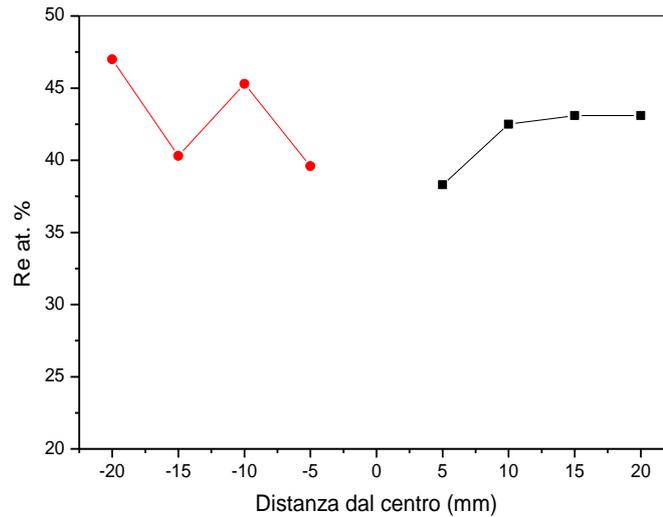


Fig. 9.27- Andamento della concentrazione (at.%) di Re in funzione della distanza dal centro

E' possibile notare due cose:

1. L'andamento della concentrazione di Re cambia a seconda che si considerino i campioni situati da un lato o dall'altro rispetto alla vite saldata al centro (distanza = 0 mm).
2. Si osserva una diminuzione della percentuale di Re procedendo dall'esterno verso l'asse del sistema.

Queste osservazioni contribuiscono ad avvalorate l'ipotesi di una non perfetta simmetria del sistema.

Inoltre, il calo della concentrazione di Re nella zona centrale potrebbe far pensare nuovamente al fenomeno del re-sputtering che interessa preferenzialmente gli atomi di Mo più leggeri.

XRD

Seguono alcuni degli spettri di diffrazione ottenuti:

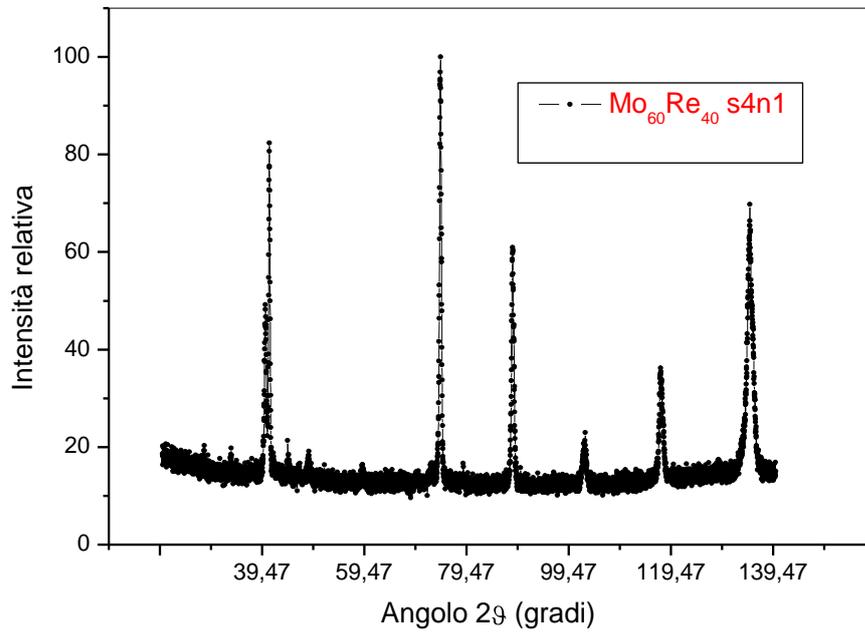


Fig. 9.28- Mo₆₀Re₄₀ s4n1, $T_{substrato} = 810^{\circ}\text{C}$, 60 minuti di annealing e spegnimento immediato dell'alimentatore

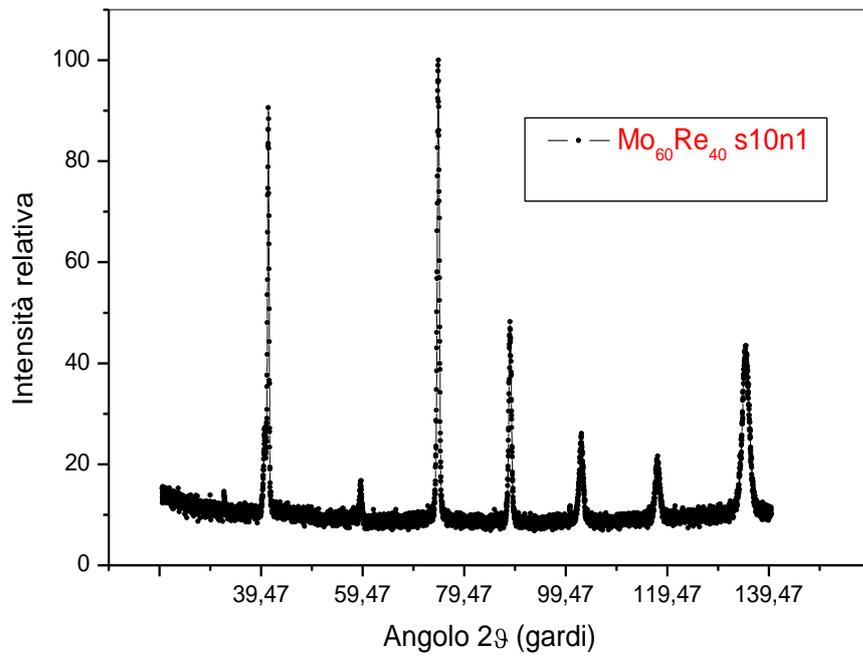


Fig. 9.29- Mo₆₀Re₄₀ s10n1, $T_{substrato} = 750^{\circ}\text{C}$, 60 minuti di annealing e spegnimento immediato dell'alimentatore

Confronto con il pattern di diffrazione del target

Innanzitutto gli spettri rilevati nel caso dei film sottili sono stati confrontati con quello ottenuto per il target di $\text{Mo}_{60}\text{Re}_{40}$. Mediante la sola osservazione di essi ci si rende conto di come la somiglianza tra i pattern di diffrazione sia meno evidente rispetto a quanto visto per $\text{Mo}_{75}\text{Re}_{25}$.

Riferendosi, ad esempio al film s10n1 si è pensato di comparare i dati relativi al target con quelli raccolti nel caso del campione.

Target di $\text{Mo}_{60}\text{Re}_{40}$ (misurato)			$\text{Mo}_{60}\text{Re}_{40}$ s10n1 (misurato)		
Angolo 2θ (gradi)	Intensità relativa	I(110)/I(hkl)	Angolo 2θ (gradi)	Intensità relativa	I(211)/I(hkl)
40.804	100	1	40.713	42	2.38
59.141	18	5.56	58.143	8	12.5
74.363	20	5.00	74.369	100	1
88.517	8	12.5	88.528	45	2.22
102.597	13	7.69	102.536	20	5
117.022	2	50	117.581	14	7.14
134.106	12	8.33	134.785	41	2.44

Tabella 9.19- Confronto tra il pattern di diffrazione del target e quello del campione s10n1 depositato a 750°C e sottoposto a 60 minuti di annealing.

Nel caso dei film depositati, il picco di massima intensità non coincide con il riflesso più elevato che compare all'interno dello spettro del target. Inoltre si osserva la presenza di alcuni piccoli picchi aggiuntivi, in corrispondenza di angoli compresi tra $2\theta = 30^\circ$ e $2\theta = 50^\circ$.

Si è ritenuto opportuno considerare anche il caso di un altro film (s4n1) depositato ad una temperatura maggiore in modo da poterlo confrontare sia con il target, sia con il campione s10n1.

Target di Mo ₆₀ Re ₄₀ (misurato)			Mo ₆₀ Re ₄₀ s4n1 (misurato)		
Angolo 2θ (gradi)	Intensità relativa	I(110)/I(hkl)	Angolo 2θ (gradi)	Intensità relativa	I(211)/I(hkl)
40.804	100	1	40.857	77	1.30
			44.523	5	20
59.141	18	5.56	59.102	4	25
74.363	20	5.00	74.289	100	1
88.517	8	12.5	88.470	59	1.70
102.597	13	7.69	102.642	10	10
117.022	2	50	117.382	26	3.85
134.106	12	8.33	134.954	61	1.64

Tabella 9.20- Confronto tra il pattern di diffrazione del target e quello del campione s4n1 depositato a 810°C e sottoposto a 60 minuti di annealing.

Misure di T_c

Segue la tabella riassuntiva relativa ai risultati ottenuti nel caso dei campioni di Mo₆₀Re₄₀:

N° run	T_c (K)	ΔT_c (K)	RRR
s2n1	$T_c = 12.13K$	$\Delta T_c = 0.065K$	1.3
s3n1	$T_c = 11.89K$	$\Delta T_c = 0.082K$	2.9
s4n1	$T_c = 11.94K$	$\Delta T_c = 0.071K$	1.86
s5n1	$T_c = 12.08K$	$\Delta T_c = 0.08K$	1.91
s6n1	$T_c = 11.74K$	$\Delta T_c = 0.091K$	1.83
s7n1	$T_c = 11.96K$	$\Delta T_c = 0.051K$	1.89
s10n1	$T_c = 11.94K$	$\Delta T_c = 0.028K$	1.86
s11n1	$T_c = 12.00K$	$\Delta T_c = 0.041K$	1.88
s12n1	$T_c = 11.77K$	$\Delta T_c = 0.020K$	1.95
s13n1	$T_c = 11.78K$	$\Delta T_c = 0.038K$	2.05
s14n1	$T_c = 11.85K$	$\Delta T_c = 0.037K$	1.97

Tab. 9.21– Le temperature critiche di transizione superconduttiva, i valori dell'incertezza e del rapporto di resistività residua nel caso dei campioni ottenuti.

CAPITOLO 10

CONCLUSIONI

Nonostante ogni report scientifico sul futuro degli acceleratori di particelle si concluda con: “Sarebbe opportuno studiare i materiali A15...” a causa delle difficoltà di ottenere superconduttori uniformi su grandi superfici e senza difetti, tale classe di composti non è mai stata realmente considerata. In altre parole, nonostante la consistente letteratura riguardante l'argomento e il fatto che, alcuni degli A15, siano promettenti candidati per applicazioni di superconduttività in RF, il niobio resta “...the more attractive choice”.

Nonostante questo, la notizia che il design del nuovo *linear collider* sarà basato sulla tecnologia dei superconduttori farà sì che, inevitabilmente, il mondo scientifico rivolgerà l'attenzione allo sviluppo di nuove tecnologie di fabbricazione delle cavità e al problema della riduzione dei costi.

E' in questo contesto che la presente esperienza di tesi si propone di riconsiderare l'ipotesi che i materiali A15 possano trovare applicazione nell'ambito degli acceleratori.

Servendosi della tecnica del magnetron sputtering, si sono depositati film contenenti Mo e Re in percentuale variabile e si è cercato di modificare i parametri di deposizione in modo tale da valutare quali di essi debbano essere ottimizzati. In particolare si è rivolta l'attenzione al cambiamento, non solo della temperatura alla quale si trovano i substrati durante il processo di sputtering, ma anche del tempo ed eventualmente, della modalità di annealing.

All'interno della tabella che segue sono riportati i massimi valori di temperatura critica di transizione superconduttiva al variare della composizione del film. Nel caso in cui si tratti di un coating sottoposto a trattamento termico *in situ* vengono inseriti sia il tempo che la temperatura di annealing.

		T_c	ΔT_c	RRR	$T_{substrato}$	T di annealing	t di annealing	Modalità di riduzione della temperatura
Mo₇₅Re₂₅	s20n1	11.82K	0.012K	1.71	751°C	751-793°C	30 minuti	Spegnimento immediato
Mo₃₈Re₆₂	s2n1	9.47K	0.029	1.11	750°C	750-785°C	60 minuti	Spegnimento immediato
Mo₆₀Re₄₀	s2n1	12.13K	0.065K	1.3	800°C	800-856°C	60 minuti	Riduzione graduale

Tabella 10.1- La tabella mostra i valori della massima T_c per ognuno dei sistemi considerati.

Nel caso dei film di Mo₃₈Re₆₂ i valori di T_c sono sempre piuttosto bassi se confrontati con quelli ottenuti per i film di diversa composizione.

La massima T_c si ottiene nel caso in cui il film contenga circa il 40 at.% di Re (Mo₆₀Re₄₀ s2n1). Se confrontato con il campione di Mo₇₅Re₂₅ s20n1 si nota come la temperatura di deposizione risulti maggiore (si passa da 750 ad 800°C), inoltre anche il trattamento termico subito dai due coating non coincide. L'RRR, piccolo per Mo₆₀Re₄₀ s2n1, assume il valore maggiore trovato nel corso dell'esperienza di tesi proprio nel caso di Mo₇₅Re₂₅ s20n1.

Come già sottolineato, il valore della temperatura critica non è il solo parametro che rende il composto ottimale per applicazioni RF: è essenziale considerare anche la resistività di esso nello stato normale, poco sopra la transizione.

R_{BCS} è funzione di ρ_n e T_c : nel caso di materiali a 4.2 K, 500 MHz e un fattore di strong coupling pari a 4 è possibile costruire il nomogramma inizialmente introdotto (vedi capitolo 2). Scelto un determinato valore di R_{BCS} , sulla curva corrispondente compaiono tutti i materiali con differenti valori di temperatura critica e ρ_n ma aventi la stessa R_{BCS} .

Servendosi dei valori della resistività a temperatura ambiente riportati in letteratura [], dipendenti sia dalla composizione che dalla temperatura di deposizione, e della relazione che lega ρ_n al Rapporto di Resistività Residua ($RRR = \rho_{ph} / \rho_n$), i dati sperimentali sono stati inseriti all'interno della figura.

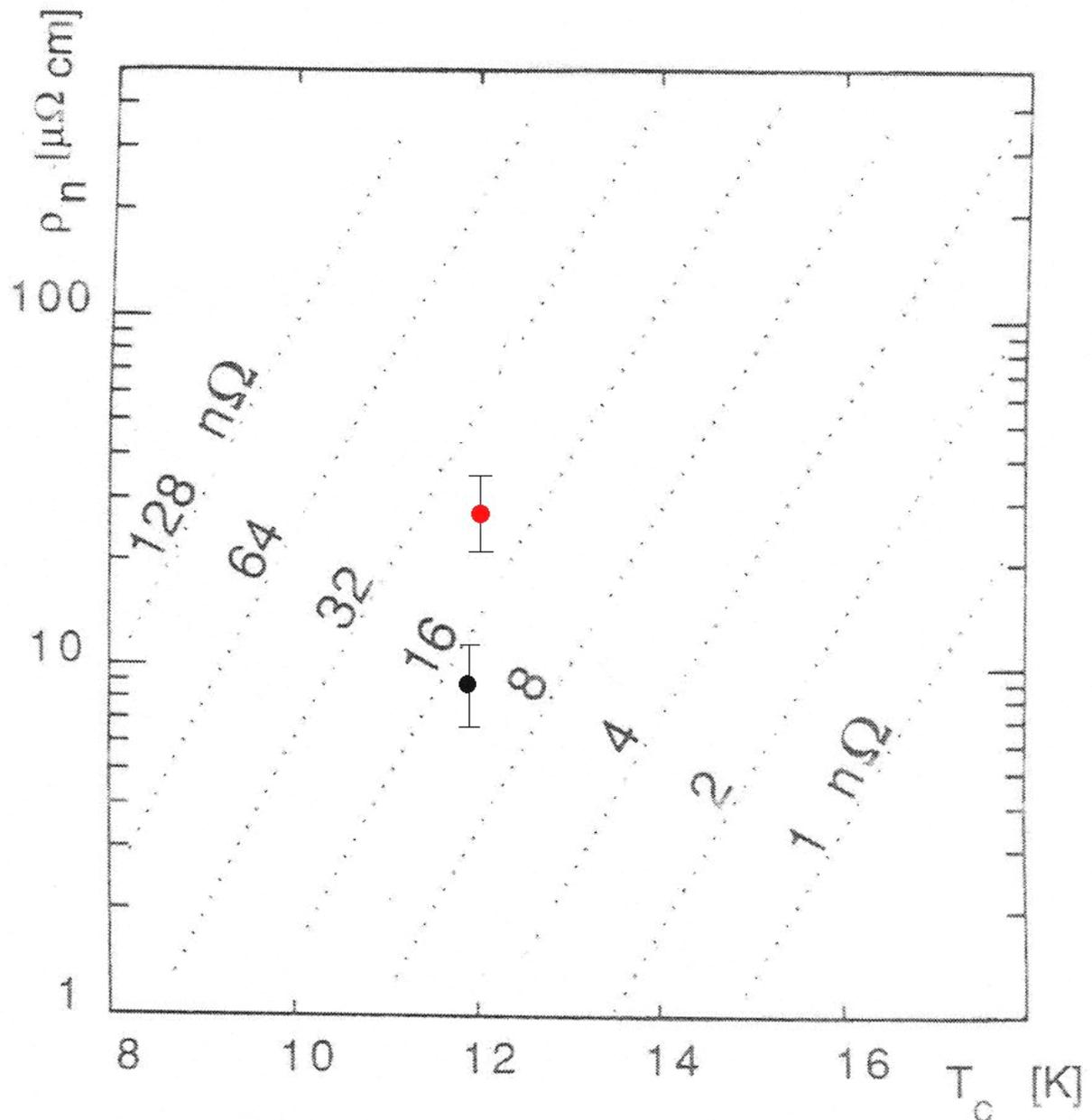


Fig.10.1- Inserimento dei dati sperimentali all'interno del nomogramma: conoscendo sia il valore di T_c che quello di ρ_n , è possibile trovare R_{BCS} . • $\text{Mo}_{60}\text{Re}_{40}$ ($T_c = 12.13$, $\text{RRR} = 1.3$, $\rho_n \sim 30\mu\Omega\text{cm}$), • $\text{Mo}_{75}\text{Re}_{25}$ ($T_c = 11.82$, $\text{RRR} = 1.71$, $\rho_n \sim 10\mu\Omega\text{cm}$).

Riassumendo, la tecnica del *magnetron sputtering*, permette la deposizione di campioni di diversa composizione. Per quanto riguarda i casi di $\text{Mo}_{75}\text{Re}_{25}$ e $\text{Mo}_{60}\text{Re}_{40}$, che mostrano una struttura cristallina di tipo Mo-bcc, è possibile ottenere valori di T_c piuttosto alti senza la necessità di aumentare troppo la temperatura alla quale è mantenuto il substrato durante il processo. L'annealing del film sembra dare buoni risultati: nel caso di campioni depositati alla stessa T , quello con il trattamento termico più lungo ha la maggior T_c . E' comunque opportuno apportare qualche modifica al sistema utilizzato per essere in grado di garantire un miglior controllo della temperatura.

I dati riportati relativamente alla resistenza BCS fanno sì che 60-40 sia la composizione più promettente anche se la bassa resistenza residua dei campioni di $\text{Mo}_{75}\text{Re}_{25}$ assicura una buona risposta del film depositato contro i processi di dissipazione RF.

APPENDICE

Bibliografia

- [1] D. Tonini, “Morfologia di film di niobio depositati per sputtering a differenti angoli target-substrato”, tesi di laurea (2003)
- [2] G. Lanza, “Superconduttività in radiofrequenza applicata alle cavità acceleratrici: deposizione per sputtering di film sottili di niobio e relative correlazione fra morfologia, microstruttura e proprietà elettriche”, tesi di laurea (2004)
- [3] S.B. Nam, *Phys. Rev.* 156, 487 (1997)
- [4] D.C. Mattis, J. Bardeen, *Phys. Rev.* 111.412 (1958)
- [5] P.B. Miller, *Phys. Rev.* 118.929 (1960)
- [6] R.L. Kautz, *J. Appl. Phys.* 49, 309 (1978), and M. Tinkham, “Introduction to Superconductivity”, McGraw Hill (1975), p. 69
- [7] C. Benvenuti, V. Palmieri, R. Vaglio, *Advances in Science and Technology* 8, *Superconducting Materials Technologies*, P. Vincenzini ed., Techna publ. Faenza, pp. 637-648 (1982)
- [8] G. F. Hardy and J. K. Hulm, *Phys. Rev.* 87, 884 (1953); 93, 1004 (1954)
- [9] B. T. Matthias, T. H. Geballe, S. Geller, and E. Corenzwit, *Phys. Rev.* 95, 1435 (1954)
- [10] J. J. Hanak, K. Strater, and R. W. Cullen, *RCA Rev.* 25, 342 (1964)
- [11] B. T. Matthias et al., *Science* 156, 645 (1967)
- [12] P. R. Sahm and T. V. Pruss, *Phys. Lett.* 28A, 707 (1969)
- [13] G. W. Webb, L. T. Vieland, R. E. Miller, and A. Wicklund, *Solid State Commun.* 9, 1769 (1971)
- [14] J. R. Gavaler, *Appl. Phys. Lett.* 23, 480 (1973); J. R. Gavaler, M. A. Janocko, and C. K. Jones, *J. Appl. Phys.* 45, 3009 (1974)
- [15] L. R. Testardi, J. H. Wernick, and W. A. Royer, *Solid State Commun.* 15, 1 (1974)
- [16] F. Laves, “Theory of Alloy Phases”, p. 183. American Society of Metals, Cleveland, Ohio 1956
- [17] S. Geller, *Acta Crystallogr.* 9, 885 (1956); 10, 380 (1957)
- [18] G. R. Johnson and D. H. Douglass, *J. Low Temp. Phys.* 14, 565 (1974)
- [19] Y. Tarutani and M. Kudo, *J. Less-Common Met.* 55, 221 (1977)
- [20] L. D. Hartsough, *J. Phys. Chem. Solids* 35, 1691 (1974)
- [21] B. T. Matthias, *Prog. Low Temp. Phys.* 2, 138 (1957)
- [22] W. Rehwold, M. Rayl, R. W. Cody, and G. D. Cohen, *Phys. Rev. B* 6, 363 (1972)
- [23] L. R. Testardi, W. A. Reed, R. B. Bateman, and V. G. Chirba, *Phys. Rev. Lett.* 15, 250 (1965)

- [24] B. W. Batterman and C. S. Barret, *Phys. Rev.* 145, 296 (1966)
- [25] E. Nenbach, K. Tachikawa, and S. Takano, *Philos. Mag.* 8, 869 (1970)
- [26] E. M. Savitskii, V. V. Baron, Y. V. Efimov, M. I. Bychkova, and L. F. Myzenkova “Superconducting Materials”, p. 115. Plenum Press, New York, 1973
- [27] B. N. Kodess, V. B. Kurithzin, and B. V. Tretjakov, *Phys. Lett. A37*, 415 (1972)
- [28] M. Weger and I. B. Goldberg, *Solid State Phys.* 28, 1 (1973)
- [29] L. R. Testardi, *Phys. Acoust.* 10, 194 (1973); *Rev. Mod. Phys.* 47, 637 (1975)
- [30] J. J. Hanak, G. D. Cody, P. R. Aron, and H. C. Hitchcock, in “High Magnetic Fields” (B. Lax et al., eds.), p. 592. Wiley, New York, 1961
- [31] J. J. Hanak, G. D. Cody, J. L. Cooper, and M. Rayl, *Pro. 8th Int. Conf. Low Temperature Physics*, London, 1962 (R. O. Davis, ed.), p. 353. Butterworths, London, 1963
- [32] T. B. Reed, H. C. Gatos, W. J. LaFleur, and T. J. Roddy, “Metallurgy of Advanced Electronic Materials” (G. E. Brock, ed.), p. 71. Wiley (Interscience), New York, 1963
- [33] T. H. Courtney, G. W. Pearsall, and J. Wulff, *Trans. AIME* 232, 212 (1965); *J. Appl. Phys.* 36, 3256 (1965)
- [34] J. F. Bachner and H.C. Gatos, *Trans. AIME* 236, 1261 (1966)
- [35] R. D. Blaugher, R. A. Hein, J. E. Cox, and R. M. Waterstrat, *J. Low Temp. Phys.* 1, 531(1969)
- [36] R. A. Hein, J. E. Cox, R. D. Blaugher, and R. M. Waterstrat, *Physica* 55, 523 (1971)
- [37] J. Muller, R. Flukiger, A. Junod, F. Heiniger, and C. Susz, *Pro. 13th Int. Conf. Low Temperature Physics*, Boulder, Colorado, 1972 (K. D. Timmerhaus et al., eds) Vol. 3, p. 446. Plenum Press, New York, 1974
- [38] V. N. Sveshnikov, V. M. Pan, and V. I. Latysheva, *Sb. Metallofizi. Fazovye Prevrashcheniya (Phase Transformations)* 22, 54 (1968)
- [39] S. Moehlecke, Ph. D. Thesis, Universidad Estadual de Campinas, Brazil (1977)
- [40] J. L. Jorda, R. Flukiger, and J. Muller, *J. Less-Common Met.* 55, 249 (1977)
- [41] B. T. Matthias, T. H. Geballe, and V. Compton, *Rev. Mod. Phys.* 35, 1 (1963)
- [42] B. T. Matthias, T. H. Geballe, R. H. Willens, E. Corenzwit, and G. W. Hull, Jr., *Phys. Rev.* 139, A1501 (1965)
- [43] J. R. Gavaler, *Appl. Phys. Lett.* 23, 480 (1973); J. R. Gavaler, M. A. Janocko, and C. K. Jones, *J. Appl. Phys.* 45, 3009 (1974)
- [44] L. R. Newkirk, F. A. Valencia, A. L. Giorni, E. G. Sklarz, and T. C. Fallace, *IEEE Trans. Magn. MAG-11*, 221 (1975)
- [45] Y. Turutani, M. Kudo, and S. Taguchi, *Int. Cryogenic Engineering Conf.*, Tokyo, 5th, 1974, p. 477. IPC Science and Technology Press, 1974
- [46] G. Mueller, P. Kneisel, D. Mansen, H. Piel, J. Puoryamout, R. W. Roeth, *Proc. Of the 5th EPAC*, London, (1985), p. 2085

- [47] Y. Zhang, V. Palmieri, W. Venturini, F. Stivanello, R. Preciso, LNL-INFN (REP) 144/1999
- [48] J. J. Hanak and R. E. Enstrom, Pro. Int. Conf. Low Temperature Physics, Moscow. 10th, 1966, Vol. IIB, p. 10, Viniti, Moscow (1966)
- [49] J. S. Caslaw, Cryogenics 11, 57 (1971)
- [50] R. M. Scanlan, W. A. Fietz, and E. F. Koch, J. Appl. Phys. 46, 2244 (1975)
- [51] A. W. West and R. D. Rawlings, J. Mater. Sci. 12, 1862 (1977)
- [52] J. D. Livingston, Phys. Status Solidi (a) 44, 295 (1978)
- [53] J. R. Gavaler, M. A. Janocko, and C. K. Jones, in "Low Temperature Physics" LT13, vol.3, K. D. Timmerhaus, W.J. O'Sullivan and E. F. Hammel eds., Plenum Press, New York , 1973
- [54] V. S. Postnikov, V. V. Postnikov, and V. S. Zheleznyi, Phys. Status Solidi A39, K21 (1977)
- [55] C. Camerlingo, P. Scardi, C. Tosello, and R. Vaglio, Phys. Rev. B 31, 3121 (1985)
- [56] Y. Turutani, K. Yamada and M. Kawabe, IEEE Trans. On Mag-17, 326, 1981
- [57] K. Uda, Y. Matsushita and S. Takasu, J. Electrochem. Soc. 128, 1773, 1981
- [58] J.A. Yasaitis, R. M. Rose, IEEE Trans. Magn, Mag-11, 434 (1975)