

Indice

Introduzione	v
I Letteratura	1
1 Perdite in radiofrequenza dei materiali superconduttori	3
2 Proprietà ed applicazioni del diboruro di magnesio	7
2.1 Introduzione	7
2.2 Principali proprietà del diboruro di magnesio	8
2.3 Termodinamica del sistema Mg-B	8
2.3.1 Diagramma di stato del sistema Mg-B	8
2.3.2 Cinetica di decomposizione dell'MgB ₂	11
3 Panoramica dei metodi di preparazione dell'MgB₂	15
3.1 Produzione di campioni massivi	15
3.1.1 Preparazione campioni di piccole dimensioni	15
3.1.2 Produzione di manufatti	16
3.1.3 Pressatura isostatica a caldo	16
3.1.4 Infiltrazione di magnesio liquido in preformati di boro	17
3.2 Preparazione di film sottili	18
3.2.1 Reattività con i substrati	18
3.2.2 Principali metodi per la preparazione di film sottili	19
3.2.3 Film ottenuti per magnetron sputtering con ricottura <i>in-situ</i>	20
II Parte sperimentale	25
4 Apparatı strumentali	27
4.1 Sistema da vuoto	27
4.2 Riscaldatori per substrati	29
4.2.1 Materiali	30
4.2.2 Design e costruzione	31
4.2.3 Risultati	31
4.3 Apparatı di misura e caratterizzazione	34

5	Produzione di target da sputtering	43
5.1	Introduzione	43
5.2	Metodologia di produzione	43
5.2.1	Target	46
5.2.2	Provini	55
5.2.3	Analisi dei risultati ottenuti	59
6	Produzione di film per magnetron sputtering	63
6.1	Setup sperimentale	64
6.2	Deposizioni senza riscaldamento del substrato	64
6.3	Deposizioni con riscaldamento del substrato	71
6.4	Deposizioni in atmosfera di magnesio	72
6.5	Deposizioni seguite da ricottura	76
6.6	Futuri sviluppi	80
6.7	Fattibilità dei film di MgB_2	82
7	Conclusioni	85
	Ringraziamenti	89

Introduzione

La scoperta di un superconduttore a temperatura critica di circa 40K potrebbe significare una vera e propria rivoluzione tecnologica. Nonostante la scoperta della superconduttività sia ormai datata 1911, la grossa limitazione delle sue applicazioni in radiofrequenza è dovuta alla necessità dell'utilizzo di elio liquido per il raffreddamento sotto la temperatura critica. Le difficoltà tecnologiche decuplicano poi quando le temperature criogeniche di operazione cadono sotto il punto λ a cui l'elio è superfluido. Il settore degli acceleratori di particelle superconduttivi ne è uno degli esempi più chiari. La superconduttività applicata a cavità acceleratrici in radiofrequenza permette di ottenere gradienti di accelerazione un tempo inimmaginabili ed il raffreddamento a 1.8K è *conditio sine qua non* per strutture in radiofrequenza con fattore di merito Q nell'ordine di 10^{10} e campi di accelerazione di 40MV/m.

Nel campo degli acceleratori di particelle uno dei progetti più importanti in fase di studio è TESLA (TeV-Energy Superconductive Linear Accelerator) riguarda la costruzione di un acceleratore lineare elettrone-positrone, con energie nel *range* di 500–800GeV.

Per la realizzazione di TESLA saranno necessarie 20000 cavità con costi criogenici esorbitanti. Il passaggio da 1.8 a 4.2 K porterebbe una diminuzione di costi di quasi un ordine di grandezza.

Per questi motivi vi è una grande ricerca in atto per trovare materiali che possano sostituire il niobio nelle applicazioni di acceleratori di particelle, fornendo come da specifiche TESLA, campi di 25MV/m a fattore di merito di 5×10^9 .

Finora nessun materiale si è dimostrato in grado di sostituire il niobio, in quanto l'aumento nella T_c non compensa le perdite dovute all'alta resistività residua.

Il diboruro di magnesio è un buon candidato per applicazioni superconduttive in radiofrequenza poiché ha una bassa resistività nello stato normale, ha un campo critico 5 volte quello del niobio ed i suoi bordi di grano sembrano essere trasparenti rispetto alla conduzione e soprattutto la sua temperatura critica così elevata (dato l'andamento esponenziale della resistenza BCS rispetto a T/T_c), potrebbe permettere di pensare di lavorare a temperature ancora più alte di quelle dell'elio liquido, utilizzando per esempio *cryocoolers*. Inoltre il diboruro di magnesio ha un costo molto più basso del niobio.

Per questi, molti gruppi di ricerca in tutto il mondo hanno cercato di produrre film sottili di magnesio, in particolare cercando di applicare la tecnica dello sputtering, già utilizzato con successo per la produzione di cavità superconduttrici di

niobio su rame. Fino ad ora nessun gruppo è riuscito ad ottenere film di alta qualità in-situ, in particolare senza la necessità di ricotture successive, a causa dell'alta volatilità del composto.

Lo scopo di questo lavoro di tesi è lo sviluppo di un processo per la deposizione di film di MgB_2 con T_c elevata e alto rapporto resistivo, cercando di evitare la necessità di ricotture successive.

Parte I
Letteratura

Capitolo 1

Perdite in radiofrequenza dei materiali superconduttori

Un superconduttore ha resistenza nulla solo se percorso da una corrente continua, mentre manifesta dissipazione se percorso da corrente alternata.

La resistenza R di un superconduttore in radiofrequenza può essere espressa come la somma di due termini: $R(T, \omega) = R_{BCS}(T, \omega) + R_{res}(\omega)$.

Il primo di questi termini è detto resistenza BCS, in quanto trova immediata spiegazione nell'ambito della teoria elaborata da Bardeen, Cooper, Schiffer.

Attraverso la trattazione delle equazioni della teoria BCS si trova (nell'ipotesi che $T < \frac{T_c}{2}$) che la resistenza BCS alla temperatura T è approssimabile a

$$R_{BCS} = \frac{A\omega^2}{T} e^{-\frac{sT_c}{2T}}$$

dove A è una costante che incorpora le caratteristiche superconduttore, mentre s è il fattore di *strong coupling*, che assume valori da 3.52 a 4.

Il termine residuo è dovuto a varie cause, e i meccanismi che l'originano non sono del tutto chiariti, tuttavia i dati sperimentali concordano sul fatto che sia indipendente dalla temperatura e che sia almeno proporzionale alla radice quadrata della resistività nello stato normale (a bassa temperatura) del superconduttore.

Un materiale per applicazione superconduttive in radiofrequenza deve avere non solo T_c elevata, per minimizzare il contributo della resistenza BCS, ma anche resistività nello stato normale bassa, cioè essere anche un buon conduttore, in quanto è la resistenza residua il fattore che ne limita le prestazioni.

Il materiale di gran lunga più utilizzato per applicazione rf superconduttive è il niobio ($T_c = 9.25$ K), che è l'elemento con la più alta temperatura di transizione. Il niobio è un metallo refrattario, che è difficile da separare dal suo omologo inferiore, il tantalio, che ha lo stesso raggio atomico. Il niobio disponibile commercialmente ha RRR al massimo pari a 300, mentre altri metalli sono disponibili con RRR 1000÷2000 (L'RRR è il rapporto di resistività residua cioè il rapporto fra la resistenza a temperatura ambiente e subito prima della transizione ed è indice della purezza del materiale). Oltre al tantalio, il principale contaminante del niobio è l'ossigeno, in quanto il legame Nb-O ha un'energia maggiore del legame Nb-Nb.

Nella ricerca di superconduttori che offrissero prestazioni migliori a temperature operative più alte, alcuni materiali si sono rivelati particolarmente promettenti.

Uno dei primi materiali esaminati è stato il nitruro di niobio, per la sua alta T_C di 17.2 K e per il fatto che per produrlo può essere riutilizzata parte della tecnologia esistente per la produzione di film di niobio, adattandole opportunamente.

NbN è però difficile da ottenere ordinato, e in genere è sottostechiometrico in azoto, per cui la resistività residua ottenuta è piuttosto elevata.

La struttura del NbN può essere stabilizzata con l'aggiunta di titanio, il quale funge da *getter* per l'azoto e rende i film più stechiometrici. In questo modo si ottiene un materiale più metallico, a T_C leggermente più elevate del nitruro di niobio e soprattutto con una resistività dello stato normale più bassa.

Una importante classe di composti per applicazioni rf è costituita dagli A15, aventi tutti formula A_3B .

Gli A15 più studiati sono Nb_3Sn , V_3Si , Nb_3Ge , con temperature di transizione di 18 K, 17.1 K e 23 K.

Sia il Nb_3Sn che il V_3Si hanno una bassa resistività, e per il V_3Si è possibile arrivare ad RRR (il rapporto fra la resistenza a temperatura ambiente e quella a temperature di poco superiori alla transizione) di 80.

Tuttavia per entrambi la resistività è bassa solo per la composizione è stechiometrica: per il Nb_3Sn la resistività è di $4 \mu\Omega\text{cm}$ con il 25% di stagno, ma sale a $20 \mu\Omega\text{cm}$ se tale percentuale è del 24.4. Similmente la resistività del V_3Si aumenta di dieci volte passando dal 25% a 24% in silicio.

Nb_3Ge è metastabile, ed è possibile ottenerlo stechiometrico solo come film sottile, mentre in forma massiva contiene al massimo il 23% di Ge, con una T_C di circa $17 \div 18$ K, e non è mai stato applicato alle cavità.

Leghe di Mo-Re sono superconduttive a diverse composizioni, sia come A15 (Mo-75%-Re 25%) che come $Mo_{.60}Re_{.40}$ (12 K). Le leghe di molibdeno renio hanno il vantaggio di avere bassa solubilità per elementi interstiziali, in particolare ossigeno, facilitando l'ottenimento di fasi a bassa resistività. Inoltre le leghe Mo-Re sono superconduttori di I tipo, hanno un'alta lunghezza di coerenza, il che vuol dire che eventuali difetti vengono resi superconduttori per effetto prossimità. Un'ulteriore vantaggio rispetto al niobio è che Mo-Re ha un coefficiente di emissione secondario minore.

Tranne Nb_3Sn a basso campo, nessuno dei materiali presi in considerazione è riuscito a sostituire il niobio nelle applicazioni rf, in quanto il possibile miglioramento delle prestazioni non compensa lo sforzo necessario per ottenere film formati da composti, che ovviamente presentano difficoltà maggiori rispetto alla deposizione di film monoelementali.

Passare da una T_C di 9.25 K a T_C nell'ordine di 15-17 K non permette infatti di abbandonare la tecnologia dell'elio superfluido, con la necessità di avere enormi sistemi di pompaggio (per estrarre 50W da un bagno di elio a 1.8 K bisogna pompare 20000 metri cubi all'ora) e con le difficoltà di manovrare un liquido superfluido.

Passare ad un materiale che ha T_C di 40 K, come appunto il diboruro di

magnesio, al contrario permetterebbe di operare a temperature decisamente più alte (dato l'andamento esponenziale della resistenza BCS), e già a 10 K è possibile utilizzare la tecnologia dei *cryocoolers*, che funzionano a ciclo chiuso, permettendo di abbattere i costi criogenici del 90%.

Capitolo 2

Proprietà ed applicazioni del diboruro di magnesio

2.1 Introduzione

Nonostante sia un materiale conosciuto fin dagli anni '50, in particolare come intermedio di reazione nella produzione del nitrato di boro, le sue proprietà superconduttive sono state scoperte solo all'inizio del 2001 [1].

La scoperta della superconduttività in un materiale binario che non fosse un ossido, con una T_c 40 K, quasi il doppio del precedente primato del Nb_3Ge (23.2 K), ha generato grandi aspettative sulle sue possibili applicazioni, sia come materiale per applicazioni su vasta scala (magneti, cavi, cavità superconduttrici), sia per applicazioni elettroniche.

Inoltre l' MgB_2 è leggero (la sua densità è circa 2.5 volte quella dell'acqua) e composto da due elementi abbondanti ed economici.

Rispetto ai superconduttori ad alta temperatura critica, a base di ossidi di rame o mercurio, il diboruro di magnesio ha una struttura più semplice, e costi di fabbricazione minori; inoltre presenta una bassa anisotropia, una buona conducibilità fra grano e grano e una alta lunghezza di coerenza, mentre i materiali basati sui cuprati hanno forte anisotropia nella conducibilità e scarse proprietà conduttive fra grano e grano.

La temperatura critica così elevata del diboruro di magnesio troverebbe una spiegazione nell'ambito della teoria BCS (Bardeen, Cooper, Schrieffer), dato che le basse masse elementali corrispondono a più alte frequenze foniche, che possono dare temperature di transizione maggiori, infatti è noto che la temperatura di transizione è proporzionale alla temperatura di Debye.

Dal punto di vista teorico, il diboruro di magnesio pone un interessante interrogativo, ovvero se esso sia il primo di una nuova serie di superconduttori, con temperatura critica più alta di quelli tradizionali ma nello stesso tempo proprietà conduttive migliori dei superconduttori ad alta T_c .

La struttura dell' MgB_2 (figura 2.1) è esagonale e costituita da piani di atomi di boro e piani di atomi di magnesio intercalati.

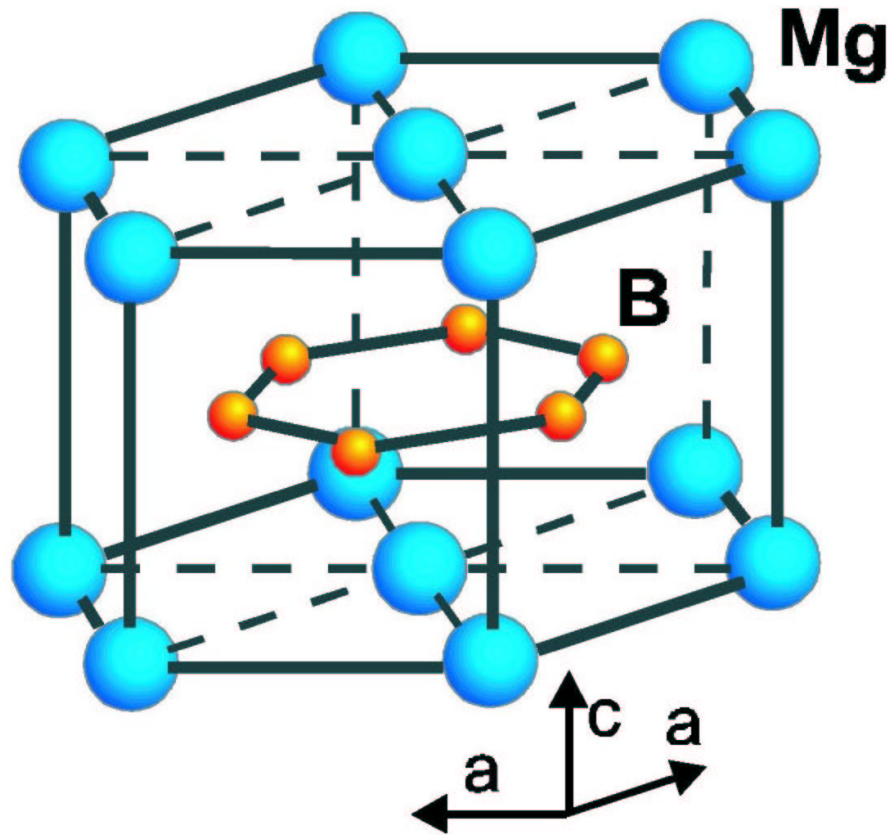


Figura 2.1: Struttura del diboruro di magnesio (da [2])

2.2 Principali proprietà del diboruro di magnesio

La tabella 2.1 riassume le principali proprietà del diboruro di magnesio.

Come si può notare alcune proprietà sono caratterizzate da un ampio spettro di valori, a seconda del metodo di preparazione, della purezza e del grado di ordine del campione.

2.3 Termodinamica del sistema Mg-B

2.3.1 Diagramma di stato del sistema Mg-B [3]

Il maggiore problema nell'ottenere film sottili di diboruro di magnesio in un singolo passaggio in ultra alto vuoto è l'enorme differenza fra le tensioni di vapore del magnesio e del boro. Infatti il magnesio fonde a 923 K e bolle a 1363 K (a 1 atm), con un'entalpia di atomizzazione $\Delta_{\text{at}}H$ di 146kJ/mol, perciò a 600 °C la sua tensione di vapore è di 10^{-4} torr (1.3×10^{-2} Pa), mentre il boro alla stessa temperatura ha una tensione di vapore di 1.8×10^{-35} Pa.

Parametro	Valore
Temperatura critica	$39 \div 40 \text{ K}$
Parametri reticolari	$a=0.3086 \text{ nm}; c = 0.03524$
Densità teorica	$\rho = 2.55 \text{ gr/cm}^3$
Densità dei portatori	$n_S(300\text{K}) = 1.7 \div 2.8 \times 10^{23} \text{ buche/cm}^3$
Effetto isotopico	$\alpha_T = \alpha_B + \alpha_{Mg} = 0.3 + 0.02$
Resistività vicino a T_c	$\rho(40\text{K}) = 0.4 \div 16 \mu\Omega\text{cm}$
Rapporto resistività residua	$RRR = \rho(40\text{K})/\rho(300\text{K}) = 1 \div 27$
Lunghezze di coerenza	$\xi_a = 3.7 \div 12 \text{ nm}; \xi_c = 1.6 \div 3.6 \text{ nm}$
Lunghezza di penetrazione	$\lambda(0) = 85 \div 180 \text{ nm}$
Gap energetico	$\Delta(0) = 1.8 \div 75 \text{ meV}$
Temperatura di Debye	$\Theta_D = 750 \div 880 \text{ K}$
Densità di corrente critica	$J_c(4.2, 0\text{T}) > 10^7 \text{ A/cm}^2$ $J_c(4.2, 4\text{T}) = 10^6 \text{ A/cm}^2$ $J_c(4.2, 10\text{T}) > 10^5 \text{ A/cm}^2$ $J_c(25, 0\text{T}) > 5 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$ $J_c(25, 2\text{T}) > 10^5 \text{ A/cm}^2$

Tabella 2.1: Principali proprietà del diboruro di magnesio (da [2])

Nelle tabelle 2.2 e 2.3 sono riassunte le principali proprietà termodinamiche di questi elementi, mentre nella figura 2.2 sono mostrate le loro tensioni di vapore in funzione della temperatura.

Temperatura di fusione	923 K
Entalpia di fusione	8.95 kJ/mol
Tensione di vapore a 923 K	361 Pa
Temperatura di ebollizione	1363 K
Entalpia di ebollizione	127.4 kJ/mol
Entalpia di atomizzazione	149 kJ/mol

Tabella 2.2: Proprietà termodinamiche del Magnesio

In letteratura non vi sono dati sperimentali per il diagramma di stato del sistema magnesio boro, a pressioni differenti da quella atmosferica, tuttavia Liu e collaboratori [3] hanno utilizzato un'approccio computazionale per ricavarlo.

La tecnica da loro usata è detta CALPHAD (*CAL*culat*ion of PHA*se *Diagrams*) e consiste nel stimare le energie di Gibbs delle fasi precedenti attraverso modelli della loro struttura cristallina.

Nel sistema Mg-B sono presenti sette fasi: le tre fasi del magnesio (vapore, liquido, solido *hcp*) la fase β -ortorombica del boro, MgB_2 , MgB_4 , MgB_7 . Si possono trascurare (vedi tabella 2.3) le fasi liquida e solida del boro.

Liu et al. hanno espresso le energie di Gibbs dei boruri come

Temperatura di fusione	2349 K
Entalpia di fusione	50 kJ/mol
Tensione di vapore a 923 K	2 Pa
Temperatura di ebollizione	4200 K
Entalpia di ebollizione	500 kJ/mol
Entalpia di atomizzazione	593 kJ/mol

Tabella 2.3: Proprietà termodinamiche del Boro

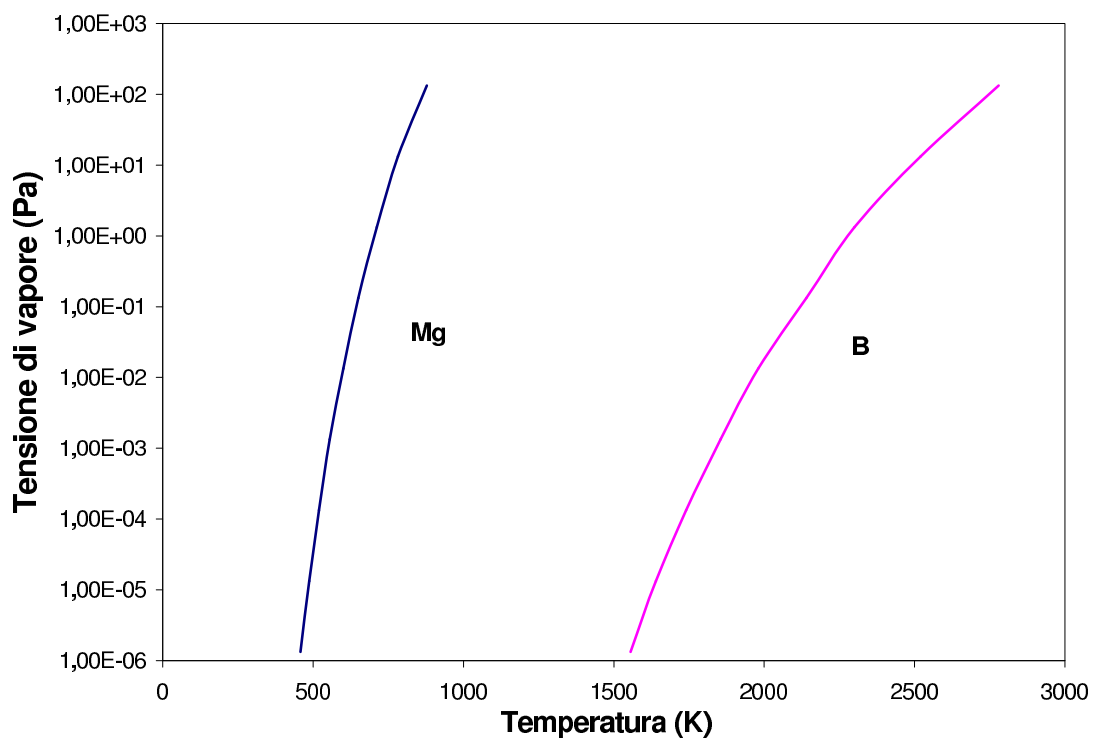


Figura 2.2: Tensioni di vapore di boro e magnesio

$$G_m^{MgB_\nu} = {}^\circ G_{Mg}^{Solid} + \nu {}^\circ G_B^{Solid + \Delta_f G_\nu^{MgB}}$$

con ν uguale a 2,4,7. ${}^\circ G_\nu$ sono le energie di Gibbs di formazione del composto MgB_ν , ottenuta da Liu et al. con il programma Thermo-Calc dalla entalpia di formazione sperimentale e dalla temperatura di decomposizione *stimata* per il composto.

Nella figura 2.3 sono mostrati i diagrammi di fase per il sistema Mg-B a 1 atm (10^5 Pa), a 1 Torr (1.33×10^2 Pa) e a 1 mTorr (1.33×10^{-1} Pa).

A un atmosfera, con eccesso di magnesio la fase MgB_2 coesiste con il magnesio solido, liquido e vapore a secondo delle temperature. Se il magnesio è sottostechiometrico, MgB_2 coesiste con MgB_4 .

Essendo il punto triplo del magnesio a 650 °C e 2.93 Torr (923 K, 3.9×10^2 Pa), a 1 Torr la fase liquida del magnesio scompare dal diagramma di stato, inoltre la temperatura di decomposizione dell' MgB_2 scende a 1185 K. A 1 mTorr MgB_2 si decompone già a 878 K.

È noto che per ottenere film epitassiali la temperatura di deposizione deve essere circa la metà della temperatura di fusione della fase (in kelvin).

Dai calcoli termodinamici, si ha che il diboruro di magnesio fonde a 2700 K, con pressioni maggiori di 6.5×10^6 Pa, per cui la temperatura ideale di deposizione è intorno a 1350 K (1080 °C), tuttavia già a 1120 K (850 °C) la pressione minima per avere MgB_2 è di 340 mTorr (45 Pa), al di sotto della quale esso si decompone in Mg più MgB_4 , e scendendo ancora in pressione si ottengono come fase solida prima MgB_7 (a circa 1.5×10^2 Pa) e quindi boro (2×10^5 Pa).

In figura (2.4) si ha il diagramma pressione temperatura del sistema Mg-B con magnesio in rapporto molare maggiore di 1:2 rispetto al boro.

Poiché l' MgB_2 è il boruro più ricco in magnesio, in questo range di composizione il diagramma di fase è indipendente dalla stechiometria, e il magnesio in eccesso si separa in una fase a parte (solida, liquida o vapore a seconda della temperatura).

Da quest'ultimo diagramma è possibile ricavare la finestre termodinamica in cui l' MgB_2 è sicuramente stabile.

2.3.2 Cinetica di decomposizione dell' MgB_2

Benché il diboruro sia stato predetto termodinamicamente stabile solo in una finestra relativamente ristretta di pressione e temperatura, bisogna considerare anche le condizioni in cui esso è presente come fase metastabile, e valutarne la cinetica di decomposizione.

Mentre in alcuni sistemi (come i metalli) la decomposizione avviene senza barriera di attivazione e quindi segue le predizioni termodinamiche, in altri (Si, GaAs, InP, Al_2O_3 , LiCl) una piccola barriera rallenta la decomposizione da 1.5 a 3 volte rispetto alla predizione termodinamica, in altri ancora la barriera è tale che il tasso di decomposizione reale è ordini di grandezza inferiore a quello termodinamico.

In particolare per i nitruri il processo limitante è la rottura del legame azoto-metallo, per cui ad esempio GaN si decompone 10^{-8} volte più lentamente di quanto

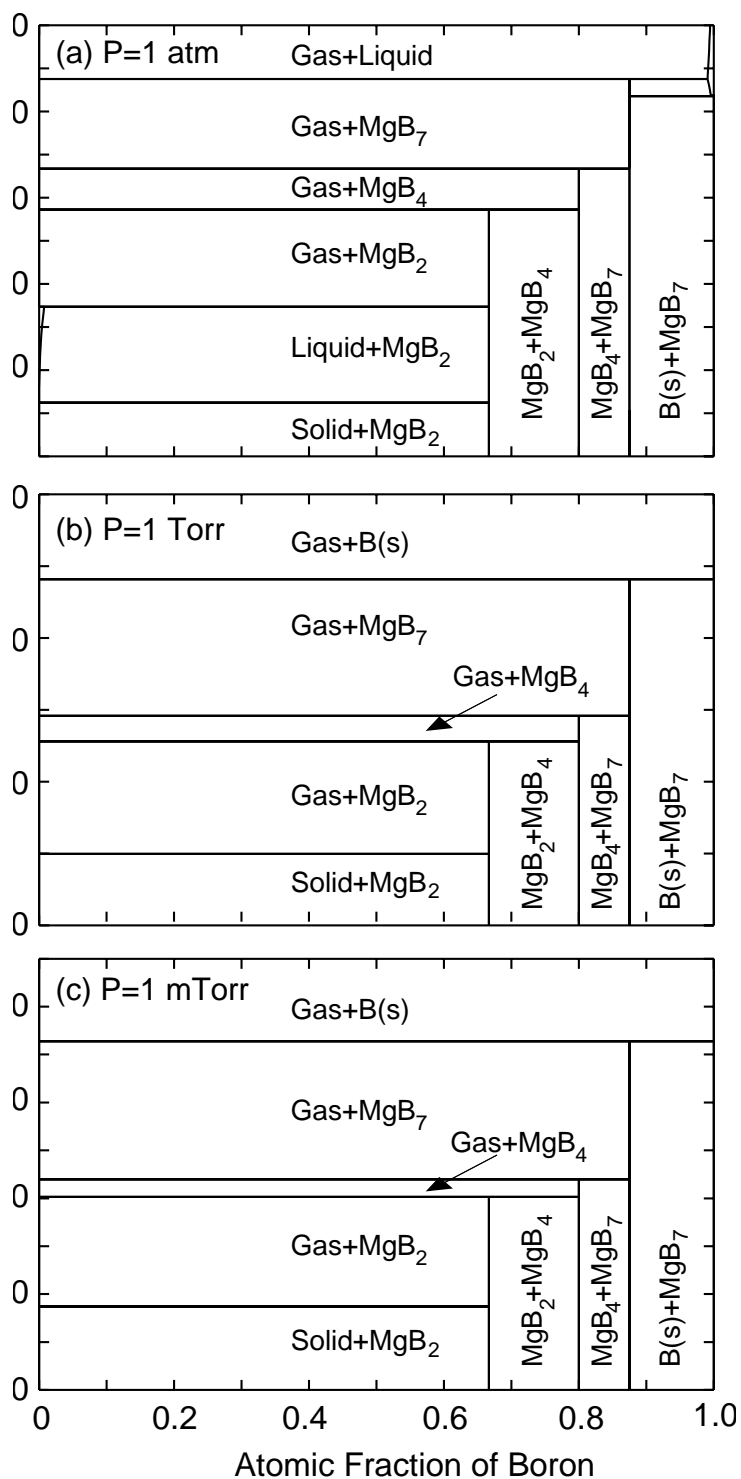


Figura 2.3: Diagramma di fase temperatura composizione del sistema Mg-B a 1 atm, 1 Torr, 1 mTorr. [3]

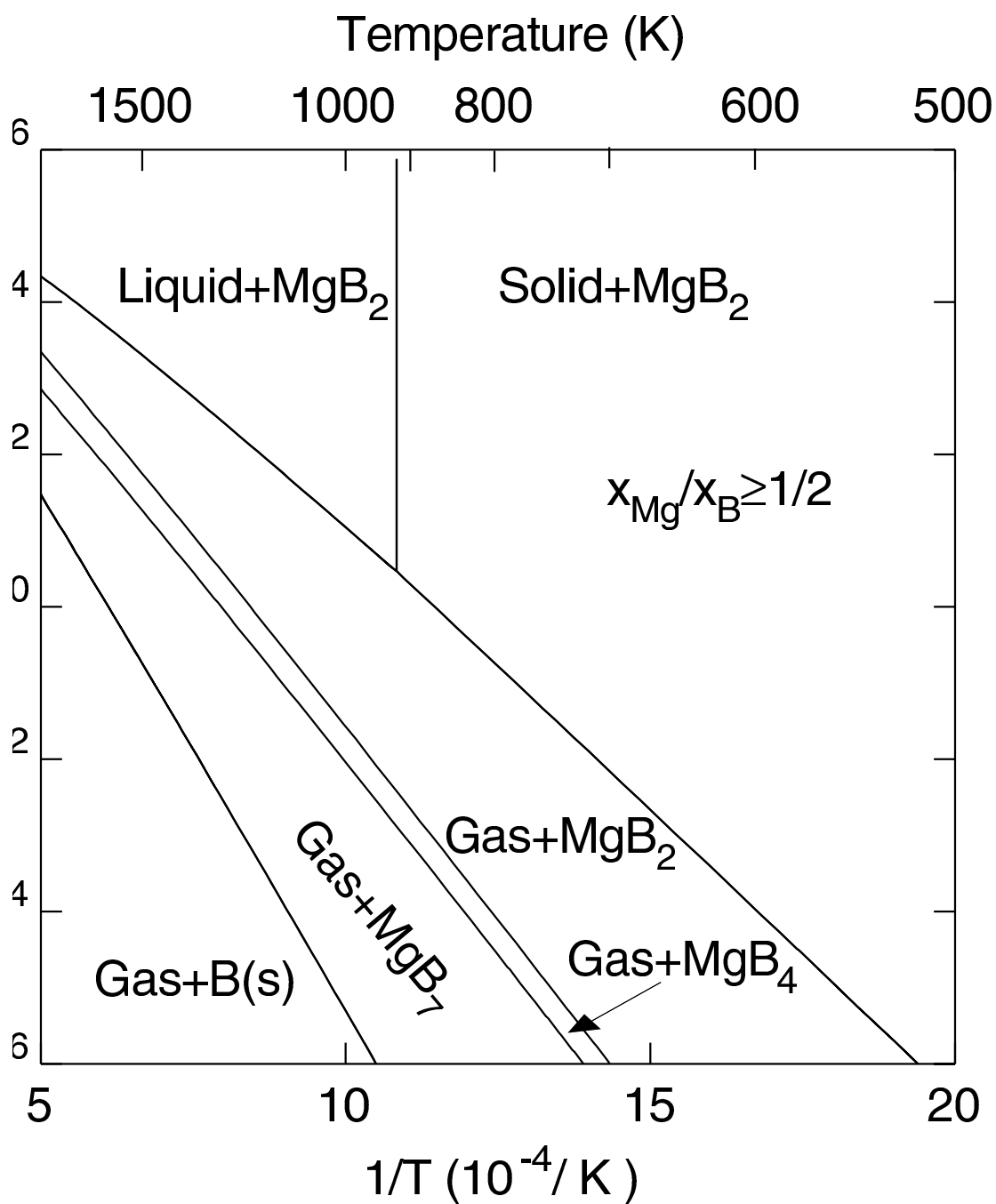


Figura 2.4: Diagramma di fase temperatura composizione del sistema Mg-B, con magnesio sovrastechiometrico rispetto alla composizione di MgB₂. [3]

calcolato termodinamicamente (ha cioè un coefficiente di evaporazione di 10^{-8}), quindi si può ottenere come fase metastabile a pressioni di azoto 10^{-8} inferiori a quelle necessarie per avere stabilità termodinamica, purché questo sia fornito come specie attivata.

Fan et al. [4] hanno studiato la decomposizione dell' MgB_2 osservando che si ha un'evaporazione significativa (pressione parziale maggiore di 10^{-9} torr) si ha a 698 K per il magnesio e a 923 K per il boro. Inoltre le uniche specie da loro trovate in fase vapore sono Mg e B, con la pressione parziale di Mg almeno 100 volte maggiore di quella del boro.

La pressione parziale del boro osservata è molto più grande di quella del boro solido, per cui Fan e coautori hanno dedotto che il diboruro si decompone con desorbimento di boro elementare direttamente dalla superficie.

In figura 2.5 sono mostrate le pressioni parziali di magnesio osservate sperimentalmente e predette termodinamicamente.

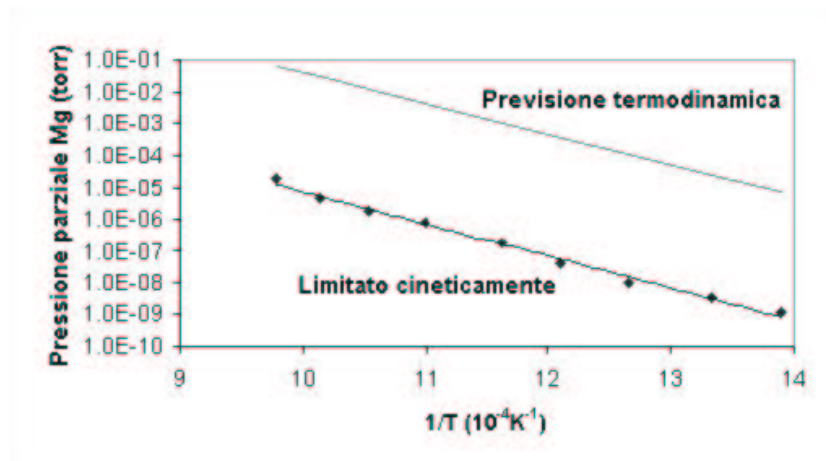


Figura 2.5: Diagramma di fase temperatura composizione del sistema Mg-B, con magnesio sovrastechiometrico rispetto alla composizione di MgB_2 . [4]

Fan e collaboratori hanno ricavato un'energia di attivazione di circa 2.0 eV, e un coefficiente di evaporazione di 10^{-4} .

Il processo di decomposizione dell' MgB_2 è quindi limitato cinematicamente, è quindi possibile ottenere film anche al di fuori della finestra di stabilità termodinamica, purché si usino specie attivate, in modo che la velocità di deposizione sia maggiore di quella di decomposizione.

Capitolo 3

Panoramica dei metodi di preparazione dell' MgB_2

3.1 Produzione di campioni massivi

3.1.1 Preparazione campioni di piccole dimensioni

Il diboruro di magnesio allo stato massivo ha in prospettiva applicazioni per la costruzione di magneti e cavi superconduttori, inoltre la preparazione dello stato massivo è condizione necessaria per analizzarne le proprietà fisiche e in particolare superconduttive, e per la costruzione di target che fungano da precursori per la produzione di film sottili.

Rispetto ai superconduttori di tipo tradizionale (NbTi , Nb_3Sn) il diboruro di magnesio offre grande semplificazione e riduzione dei costi negli impianti criogenici, potendo operare a temperature più alte. Rispetto ai materiali basati sui cuprati offre un minore costo di produzione, una densità minore, un comportamento meccanico migliore (principale fattore limitante la diffusione dei cuprati) e migliori proprietà magnetiche.

Il diboruro di magnesio bulk può essere preparato in una grande varietà di modi, sia partendo da polveri già reagite che dai costituenti elementali in proporzioni stechiometriche.

Data l'estrema facilità con cui MgB_2 si decompone rilasciando magnesio a temperature relativamente basse, e l'alta reattività del magnesio nei confronti dell'ossigeno, bisogna operare in assenza di ossigeno, e con alte pressioni di gas inerti o in contenitori sigillati.

Il magnesio inoltre reagisce con molti metalli per dare soluzioni solide o composti intermetallici per cui i contenitori vanno scelti fra i metalli inerti rispetto a esso: ferro, niobio, molibdeno, vanadio, tantalio, afnio e tungsteno.

Per la produzione di cavi per il trasporto di energia e per la produzione di magneti, data la fragilità del MgB_2 i metodi principalmente utilizzati sono o la diffusione del magnesio da fase vapore in cavi preformati di fibra di boro (disponibili commercialmente, come alternativa alle fibre di carbonio) o il metodo PIT

(*Powder In Tube*), in cui polveri di diboruro di magnesio o di boro e magnesio nel giusto rapporto stechiometrico vengono inserite in tubi di metallo che sono in seguito estrusi per dare cavi, con infine un trattamento termico finale a 900-1000 gradi celsius.

Per ottenere monocristalli i metodi più usati sono:

- la reazione fra bulk di boro e vapori di magnesio [5], in cui del boro solido reagisce con vapori di magnesio in contenitori sigillati ad alta temperatura;
- la cristallizzazione di bulk di MgB₂ arricchiti in magnesio in contenitori sempre sigillati, con un ciclo termico che prevede un'ora a 1050 °C, un raffreddamento molto lento fino a 700 °C (dai 5 ai 15 giorni), e quindi un rapido raffreddamento a temperatura ambiente [6];
- la sintesi e cristallizzazione sotto alta pressione e temperatura nel sistema Mg-B-N; partendo da polveri di magnesio e boro amorfo in crogiuoli di nitrato di boro con pressioni molto elevate (2-5 GPa) in celle al diamante e temperature fino a 1500 °C (oltre i quali vi è reazione con il nitrato di boro) [7].

Abe e Yoshii [8] hanno provato ad utilizzare l'elettrolisi di sali fusi, partendo da cloruro di magnesio, cloruro di potassio e borato di magnesio, a 600 °C in atmosfera di argon, ottenendo al deposito catodico solo qualche decina di percento di MgB₂, mentre il resto era costituito da cloruro di potassio e altre fasi non identificate. Tuttavia questa strada potrebbe rivelarsi promettente anche per la produzione di film, anche spessi, data la sua economicità e la facile scalabilità a grosse dimensioni.

3.1.2 Produzione di manufatti

I metodi elencati nel paragrafo precedente per produrre cristalli danno campioni di modeste dimensione (al massimo qualche millimetro), e non sono adatti per produrre campioni di bulk di dimensioni apprezzabili.

Per produrre manufatti in diboruro di magnesio, le tecniche più utilizzate sono la pressatura uniassiale a caldo (UHP) e la pressatura isostatica a caldo (HIP), che prevedono l'uso contemporaneo di pressione e calore per densificare e sinterizzare il materiale nella forma voluta.

3.1.3 Pressatura isostatica a caldo

Uno studio significativo sulla pressatura isostatica a caldo come tecnica per la produzione di diboruro di magnesio è stato svolto da Nesterenko e collaboratori [9], che partendo da polveri commerciali di diboruro (Alfa Aesar di purezza 98%, mesh 325), hanno esaminato prima l'effetto del *ball milling* e in seguito un ciclo termico alternativo, in cui la pressione mantenuta durante il raffreddamento fino

a temperatura ambiente (metodo denominato DMUPC: *Dense Material Under Pressure Cooling*).

Per esaminare l'effetto del *ball milling*, hanno effettuato lo stesso ciclo termico (con temperatura di 1000 °C e pressione di 200 MPa) su polveri commerciali non trattate e polveri macinate per 30 minuti con palle di carburo di tungsteno.

Dalle polveri macinate hanno ottenuto un solido denso di colore dorato, ma con una macro cricca nel mezzo, nonostante le dimensioni non elevate (circa 5 mm di diametro). La cricca è da attribuirsi alla formazione di gradienti di temperatura dovuti al raffreddamento rapido. Non sono riusciti ad ottenere un solido compatto dalle polveri non trattate, ottenendo comunque una densificazione.

La differenza data dal *ball milling* è da attribuirsi alla minore energia di attivazione per la nucleazione e crescita di nuovi grani dovuto alla deformazione plastica, all'aumento della diffusione dovuto ai difetti creati meccanicamente e alla riduzione delle dimensioni delle particelle.

Con il metodo DMUPC a 850 °C e 200 Mpa questo gruppo ha ottenuto solidi densi sia con le polveri commerciali che quelle trattate (le densità sono rispettivamente 2.39gr/cm³ e 2.49gr/cm³, con errore del 3%), ma con porosità residua.

Portando la temperatura di processo a 1000 °C hanno ricavato i campioni con le proprietà migliori, riscontrando una densità superiore quella teorica del diboruro di magnesio: 2.666gr/cm³ contro 2.625gr/cm³ [10].

I campioni da loro sintetizzato hanno rapporto di resistività residuo di 2.7 per quello da polveri macinate è, mentre per il campione da polveri non trattate è di 3.6, con una resistività a temperatura ambiente minore per il campione con RRR maggiore, mentre le temperature di transizione sono rispettivamente 37.24 e 37.66 kelvin.

Le peggiori caratteristiche di conduzione dei campione da polveri macinate sono attribuibili alla sua ridotta dimensione dei grani e da una possibile contaminazione da parte di carbonio del carburo di tungsteno usato per il *ball milling*.

3.1.4 Infiltrazione di magnesio liquido in preformati di boro

Un sistema innovativo per la produzione di diboruro di magnesio senza la necessità di apparati ad alte pressione, e quindi applicabile a pezzi di dimensioni maggiori e con forme più complesse è stato sviluppato da Edison Spa [11], ed è quello che ha dato i risultati migliori nella produzione di campioni massivi da parte del candidato.

Partendo da polveri di boro cristalline (H.S. Starck, purezza 99.5%, grani fra i 30 e 70 μm) passate attraverso un setaccio da 100 μm e lingotti di magnesio puro al 99.9%, Giunchi ha ricavato due campioni, uno per cottura a 850 °C e l'altro a 950 °C. Entrambi i campioni presentano una struttura in cui grani più grandi (derivanti dai grani originari di boro) sono immersi in una matrice di grani più piccoli, evidenziata al SEM. La matrice presenta inoltre magnesio metallico, come confermato da diffrazione a raggi X.

I campioni di Giunchi hanno temperatura critica nel range dei 39-40 K, con un ΔT_c di 0.5 K e un valore per l'RRR di 14.

La temperatura di transizione ed un RRR così elevati sono indice della alta qualità del materiale ottenuto, tuttavia bisogna considerare che il basso valore di resistività può essere dovuto al parallelo della fase di magnesio metallico.

3.2 Preparazione di film sottili

3.2.1 Reattività con i substrati[12]

Data la reattività del magnesio con molti materiali e la sua affinità con l'ossigeno, la scelta del substrato riveste un ruolo chiave nella deposizione di film di MgB₂.

La compatibilità fra i parametri reticolari riveste un ruolo meno importante, perché la cella esagonale del diboruro di magnesio sembra essere capace di adattarsi a un vasto range di substrati, anche se è vero che substrati esagonali (come zaffiro c-cut, Si(111) o SrTiO₃) sembrano dare risultati migliori. In genere i film tendono a crescere con i piani esagonali paralleli al substrato.

A questo scopo He e collaboratori hanno esaminato la reattività del diboruro di magnesio con alcuni dei più comuni materiali utilizzati in elettronica o come substrati, ed in particolare zirconia, zirconia stabilizzata con ittria, MgO, Al₂O₃, SiO₂, SrTiO₃, TiN, TaN, AlN, Si e SiC. La procedura sperimentale da loro utilizzata consiste nel far reagire polveri della sostanza in esame con polveri submicrometriche di boro amorfo e flocculi di magnesio. La scelta di utilizzare magnesio e boro non reagito è motivata dalla necessità di operare in condizioni il più possibile simili ai processi di deposizione. I risultati delle prove sono quindi stati analizzati con diffrazione a raggi X.

Nella tabella si possono notare i risultati da loro ottenuti:

Materiale	Cottura a 600°C	Cottura a 800°C
ZrO ₂	Nessuna reazione	Nessuna reazione
YSZ	Nessuna reazione	Piccole quantità di MgO
MgO	Nessuna reazione	Nessuna reazione
Al ₂ O ₃	Nessuna reazione	MgB ₂ con cella deformata, MgO, fase non determinata
SiO ₂	MgB ₂ , MgO, Si	MgB ₂ , MgB ₄ , Mg ₂ Si, MgO, Si
SrTiO ₃	Nessuna reazione	MgB ₂ , SrTiO ₃ , TiB ₂ , SrB ₆ , MgO
Si	MgB ₂ , Mg ₂ Si	Mg ₂ Si, MgB ₂ , MgB ₄
TiN	Nessuna reazione	Nessuna reazione
TaN	Nessuna reazione	Nessuna reazione
AlN	Nessuna reazione	Nessuna reazione
SiC	Nessuna reazione	MgB ₂ con cella deformata

Si può vedere che i substrati più problematici sono silicio e quarzo, con i quali il magnesio reagisce già a 600°C, per dare siliciuro e ossido di magnesio, con la formazione ad alta temperatura anche del tetraboruro di magnesio. Ad alta temperatura vi potrebbero essere delle incompatibilità anche con Al_2O_3 e titanato di stronzio, con i quali magnesio e boro reagiscono.

I campioni ottenuti a 800 °C da He e collaboratori sono tutti superconduttivi a 38 K, eccezion fatta per il carburo di silicio e l'allumina. I campioni ottenuti con il carburo e l'ossido di alluminio hanno una temperatura di transizione ridotta perché il drogaggio con alluminio o carbonio deprime fortemente la superconduttività nel diboruro di magnesio [2].

3.2.2 Principali metodi per la preparazione di film sottili[13]

Data l'alta reattività del magnesio con l'ossigeno, per produrre film di bisogna operare con reagenti il più possibile puri (privi di in particolare H_2O) e in ambienti privi di ossigeno.

Un altro ostacolo alla produzione di film è l'alta tensione di vapore del magnesio a temperature relativamente modeste, in particolari molto più piccole di quelle necessarie per avere cristallinità nel film, per cui bisogna o operare ad alte pressioni parziali di magnesio (o almeno ad alti flussi di magnesio) ed alte temperature del substrato o a basse temperature, con una qualità dei film minore (bassa cristallinità e superconduttività depressa).

Per questo motivo, spesso è necessaria una ricottura in atmosfera di magnesio, che può essere fatta *in-situ* oppure *ex-situ*.

Nel caso di ricotture *ex-situ* viene depositato un precursore che è o boro amorfo una miscela di boro o magnesio non reagiti, che poi va ricotto ad alta temperatura in vapore di magnesio, solitamente in tubi di niobio, tantalio o quarzo (il quale è però attaccato dal magnesio ad alta temperatura). Nel tubo è posta una adeguata quantità di magnesio, e il tutto viene messo sotto vuoto, sigillato e riscaldato ad alta temperatura (da 600 a 900 gradi centigradi), per tempi dai 10 ai 60 minuti. Uno dei problemi principali delle ricotture *ex-situ* è la presenza di tracce di MgO dovute all'eventuale esposizione all'aria del film che va quindi evitata il più possibile.

Nel caso di ricottura *in-situ*, i tempi e le temperature di ricottura sono in genere minori (600 gradi, circa 20 minuti), in quanto è impossibile mantenere una buona pressione di magnesio in tutta la camera. Per compensare le perdite di magnesio dovute alla ricottura, i film precursori sono arricchiti in magnesio, e a volte viene utilizzato uno strato superiore in magnesio. Anche in questo caso la presenza di ossigeno durante il processo (e quindi di ossido di magnesio nel film) è il fattore limitante le prestazioni del deposito. I film ottenuti per ricottura *in-situ* hanno temperature di transizione e in genere proprietà superconduttive minori di quelli ottenuti *ex-situ*.

Infine è possibile ottenere film in vuoto di MgB_2 anche senza ricotture, purchè il flusso di magnesio sia sufficientemente elevato e la temperatura sufficientemente

bassa. Ueda e Naito [13] hanno trovato che, utilizzando l'epitassia a fascio molecolare (MBE), la temperatura massima a cui il substrato poteva trovarsi per ottenere diboruro di magnesio è 320 gradi centigradi, con un flusso di magnesio 10 volte sovrastechiometrico. I film da loro ottenuti sono superconduttori anche se a bassa cristallinità, contrariamente a quando accade con i superconduttori ad alta temperatura e coerentemente con la maggiore lunghezza di coerenza del diboruro di magnesio.

3.2.3 Film ottenuti per magnetron sputtering con ricottura *in-situ*

Finora nessun gruppo è riuscito ad ottenere direttamente dei film di diboruro di magnesio di buona qualità per sputtering, tuttavia fra i film ottenuti con ricottura *in-situ*, un'attenzione particolare meritano i risultati ottenuti da Vaglio e collaboratori [14], sia per la qualità dei film ottenuti che per il fatto che sono stati ottenuti per magnetron sputtering.

Il loro sistema è costituito da tre sorgenti magnetron con target da 50 millimetri (2 pollici), focalizzate a 120 mm su un fornello. Il tutto è stato costruito presso i Laboratori Nazionali di Legnaro sotto la responsabilità del candidato il quale in particolare ha apportato originali modifiche ai singoli magnetron del cluster (figura 3.1), migliorando una versione precedente nella giunzione da vuoto che nel nuovo disegno funge anche da passante elettrico.

Vaglio et al. hanno posizionato i substrati (zaffiro e MgO) sopra un dischetto di magnesio, il quale è posto all'interno di un contenitore di niobio piazzato su un riscaldatore al molibdeno.

Dopo la deposizione la scatola di niobio è chiusa da un tappo dello stesso materiale, manovrato attraverso un opportuno passante, con una guarnizione di indio a sigillare la tenuta.

Nel riscaldamento, la guarnizione di indio fonde, dando una tenuta stagna, senza inquinare il film, in quanto l'indio ha bassa temperatura di fusione ma alta temperatura di ebollizione e quindi bassa tensione di vapore.

In questo modo la ricottura può avvenire con grandi pressioni parziali di magnesio ad alta temperatura, unendo quindi i vantaggi della ricottura *ex-situ* a quelli della ricottura *in-situ*.

Le pressioni di base (P_0) utilizzate sono nel basso range dei 10^{-7} Pa (10^{-9} mbar), e i substrati (zaffiro e MgO) erano posti in asse, al di fuori della zona del plasma.

Vaglio e collaboratori hanno ottenuto i migliori risultati con cosputtering da un target stechiometrico e un target di magnesio, con una pressione di argon di $9 \div 10^{-1}$ Pa, con correnti di un ampere su entrambi i target e voltaggio rispettivamente di 460 V per il target di diboruro e 400 V per il target di magnesio, con tempi di deposizione di 10 minuti su substrato di zaffiro. Le modalità di ricottura usata prevede una temperatura del substrato di 830 °C, mantenuta per un tempo di 45 minuti (il riscaldatore utilizzato necessitava di circa 35 minuti per arrivare

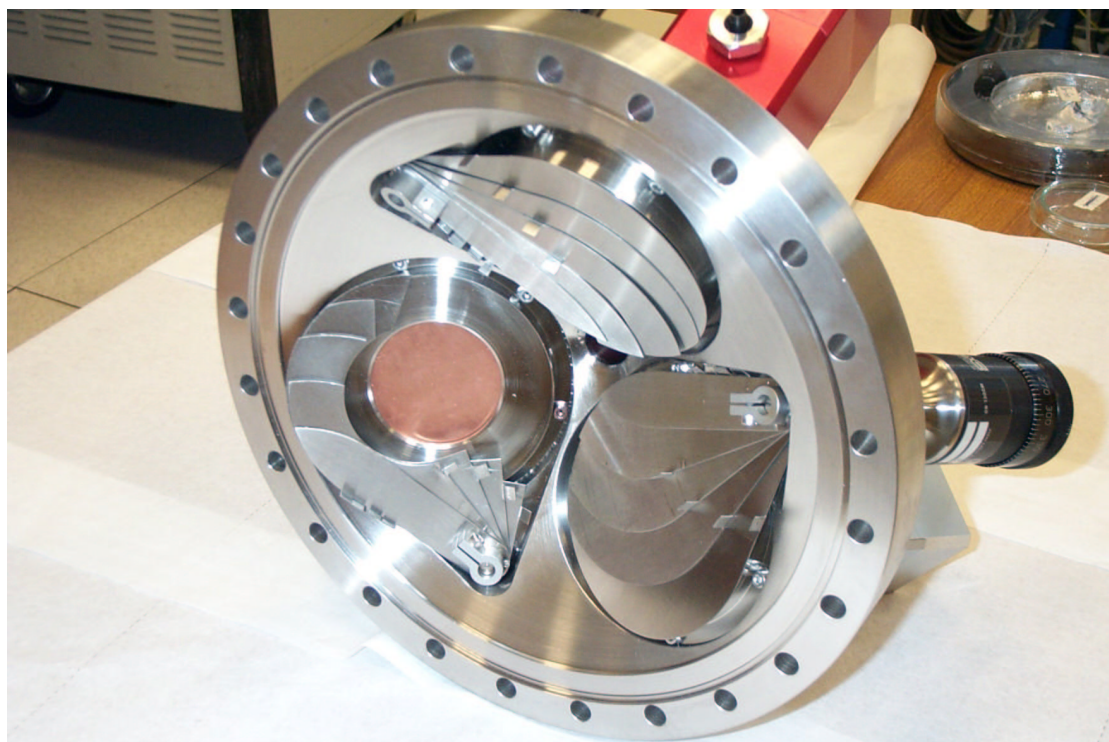


Figura 3.1: Cluster per magnetron sputtering a tre sorgenti

in temperatura). Dopo la deposizione, la scatola può essere rimossa dal sistema e trasferita in un load-lock per analisi senza esporre il campione all'aria, preservandone quindi le caratteristiche. Inoltre la scatola può essere riaperta per ulteriori deposizioni o la fabbricazione di giunzioni.

Questa modalità di deposizione è risultata essere ben riproducibile, con spessore dei film di circa $0.8 \div 1.0 \mu\text{m}$.

I diffrattogrammi a raggi X mostrano la presenza sia della fase di diboruro di magnesio, sia di piccole quantità di ossido di manganese, insieme ad altre fasi non identificato. Analizzati al microscopio a forza atomica, i campioni presentano una superficie granulare, con una rugosità sul singolo grano (grande qualche micron) di circa 50 nm.

La resistività dei campioni è stata misurata a quattro punte con un sistema commerciale, con un valore a temperatura ambiente di circa $200 \mu\text{Ohmcm}$, molto più alta rispetto al cristallo singolo, tuttavia lo spessore dei film è sovrastimato, data la granularità degli stessi.

La temperatura di transizione ottenuta è di 35 K, quindi leggermente minore di quella del bulk, forse per le contaminazioni di MgO o per la temperatura di ricottura non elevata.

Il rapporto di resistività residua β , che è misura del grado di ordine del materiale, è per i migliori film di 1.6, con una forte correlazione fra la temperatura critica e β .

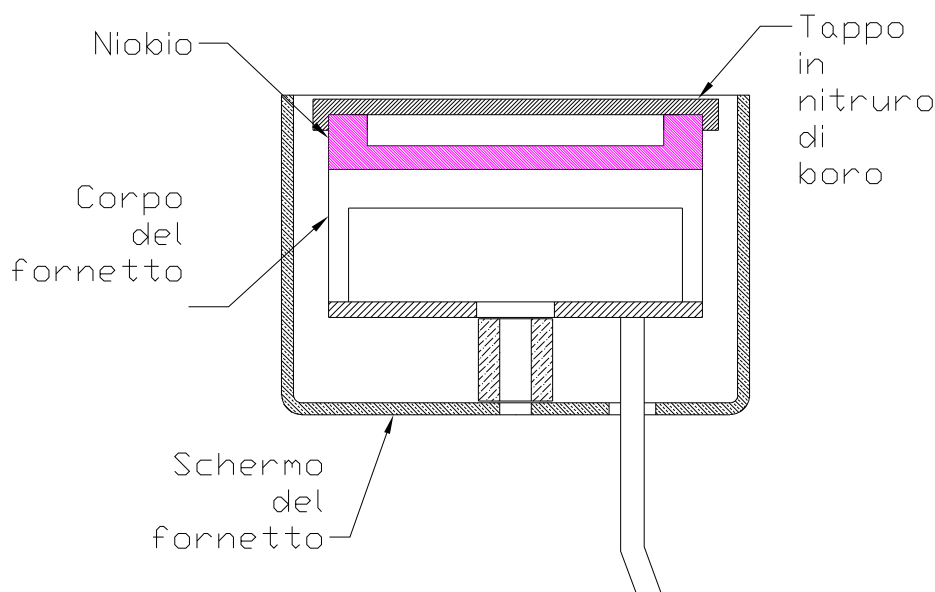


Figura 3.2: Forno per ricotture *in-situ*, senza la necessità di guarnizione di indio. Il tappo è in nitruro di boro, e la tenuta è data dall'espansione del corpo in niobio sottostante.

La densità di corrente critica dei migliori film è di 2 MA/cm^2 a 11 K. Il metodo sviluppato da questo gruppo è quindi assai promettente per la produzione di film sottili *in-situ*, adattandolo eventualmente a substrati con grande area.

Nell'ambito di una collaborazione con il gruppo di Vaglio, il candidato ha progettato un forno che evitasse la necessità della guarnizione d'indio, e che sfrutti il differente coefficiente di espansione lineare del niobio rispetto al nitruro di boro. In figura 3.2 è mostrato una delle possibili varianti.

Film ottenuti per HPCVD[15]

Finora i migliori film di diboruro di magnesio sono stati ottenuti con tecnica HPCVD (*hybrid physical-chemical vapour deposition*) da Zeng et al.

Questo processo è chiamato ibrido in quanto il magnesio è fornito per semplice evaporazione da stato massivo, mentre il boro è fornito attraverso un opportuno precursore gassoso, il diborano (B_2H_6).

Data l'alta tensione di vapore del magnesio e la configurazione utilizzata nel flusso di gas, è possibile ottenere un alto flusso di magnesio sul substrato.

Per produrre film con questa tecnica questo gruppo ha utilizzato un tubo di quarzo verticale come reattore, all'interno del quale si trova uno suscettore in grafite sul quale vengono posti il substrato e alcuni pezzi di magnesio bulk (tagliati da un lingotto di purezza 99.95%).

La loro procedura sperimentale è la seguente:

- Per prima cosa il reattore è lavato con flusso prima di azoto e in seguito di idrogeno purificati
- il suscettore (e quindi i substrati e il magnesio) sono riscaldati a $730 \div 760$ °C in atmosfera di idrogeno
- nel reattore viene introdotta una miscela di idrogeno con 1000 ppm di diborano. Senza diborano non si ha deposizione di magnesio sul substrato, a causa del basso coefficiente di adesione del magnesio ad alte temperature. Con un flusso di 25 sccm (centimetri cubici standard al minuto), la velocità di deposizione è di circa 3 Å al secondo.
- Prima che il magnesio evapori del tutto il flusso di diborano è chiuso, e il sistema è lasciato raffreddare in flusso di idrogeno fino a temperatura ambiente, in circa 5 minuti.

L'assenza di ossido di magnesio negli spettri in diffrazione è da attribuirsi all'atmosfera fortemente riducente (praticamente l'atmosfera di reazione è costituita da solo idrogeno), per cui eventuali tracce di ossigeno vengono trasportate dal gas di flusso sotto forma di vapore acqueo. Infatti anche se è vero che il magnesio ha un potenziale minore di quello dell'idrogeno, questo si trova in eccesso, e il prodotto di reazione è H₂O che rimane nella fase vapore.

La temperatura di transizione dei film ottenuti per HPCVD è di 39.3 K, cioè la stessa del bulk, sia per il substrato di zaffiro che di SiC.

La resistività a temperatura ambiente è di $10.5\mu\Omega$ cm a 300 K, con un RRR ($\rho(300K)/\rho(40K)$) di 3.7, valori assai vicini a quelli ottenuti per lo stato massivo.

La densità di corrente critica a campo nullo è di $1.2 \div 10^7$ MA/cm² a 4.2 K.

Questo metodo dà dei film di qualità ottimale, tuttavia ha il problema di utilizzare idrogeno ad alta concentrazione, rendendolo pericoloso e difficile da applicare su larga scala.

Parte II

Parte sperimentale

Capitolo 4

Apparati strumentali

4.1 Sistema da vuoto

Il sistema da vuoto disegnato e assemblato dal candidato (figura 4.1) è costituito da una croce centrale di distribuzione alla quale sono collegate, tramite valvole *all metal* quattro diverse camere da sputtering.

Questa configurazione permette portare avanti più esperimenti contemporaneamente, utilizzando un unico sistema di pompaggio (pompa turbomolecolare più pompa rotativa).

Potendo isolare ciascuna delle camere con la valvola *all metal*, è possibile montare i campioni e i magnetron per lo sputtering su ognuna delle camere continuando a pompare nelle altre.

Lo schema funzionale della camera è quello di figura 4.2.

La pompa da ultra alto vuoto utilizzata è una pompa turbomolecolare da 60 litri al secondo, mentre la pompa da prevuoto è una pompa rotativa da 20 metri cubi/ora.

Fra la croce di distribuzione e la pompa turbomolecolare vi è una valvola *gate* elettropneumatica, per cui in mancanza di corrente elettrica la valvola si chiude, isolando le camere da vuoto e impedendo il *backstreaming* dell'olio di lubrificazione, ovvero il suo riflusso dalla pompa non più alimentata verso il sistema che si trova ad un vuoto più spinto.

Per lo stesso motivo, vi sono fra turbo e pompa rotativa una valvola elettropneumatica e una trappola in lana di rame. Vi è inoltre un raccordo a T, al quale è possibile collegare un rilevatore di fughe.

Alla croce centrale sono collegate oltre alle camere, i sensori da vuoto (uno a ionizzazione e un *Bayard-Alpert*) e la *leak valve* da cui entra l'argon utilizzato sia come gas di sputtering che per riportare il sistema a pressione atmosferica dopo il processo.

Tutte le flangie e connessioni nella camera sono di tipo Conflat o Cajon, con guarnizione metallica.

Le camere sono collegate alla croce centrale tramite valvole *all metal*, per cui è possibile effettuare un baking a temperature elevate (fino a 200 °C). Le val-



Figura 4.1: Camera progettata e utilizzata per la produzione dei film

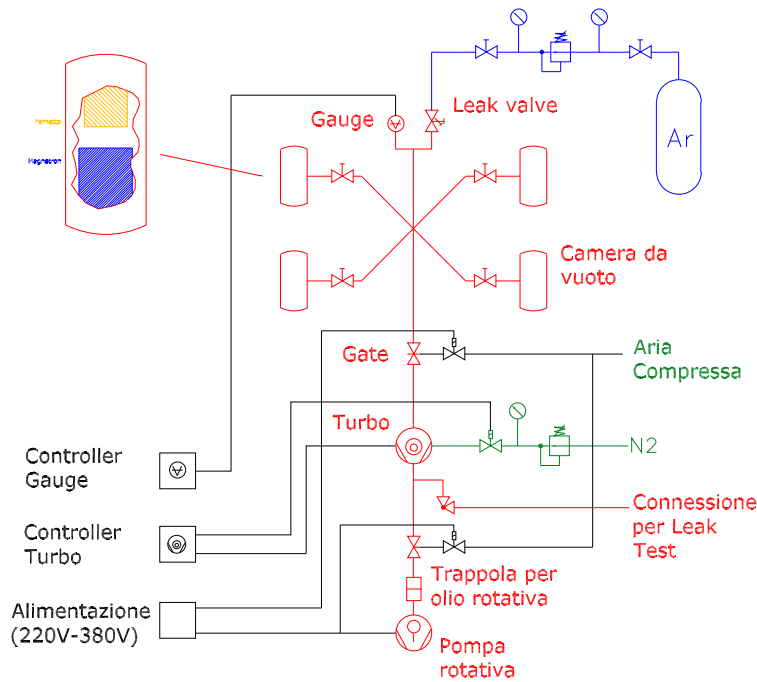


Figura 4.2: Schema funzionale del sistema da vuoto utilizzato

vole hanno raccordi CF35 (con diametro interno nominale di 35 mm), con una conduttanza di 40 lt/s, tale quindi da non limitare la velocità di pompaggio.

È stato fatto un test per valutare il grado di finitura della superficie interna, misurando il tasso di degassaggio della camera, ovvero la quantità di gas e molecole volatili rilasciate dalle superfici sotto vuoto.

Per misurare il tasso di degassaggio, si è chiusa la gate, azzerando quindi la velocità di pompaggio. Si è quindi misurata la velocità di risalita della pressione (dP/dt). La pressione iniziale era di 3.9×10^{-9} mbar.

Da questo dato e da una stima dell'area A e del volume V della camera, si trova il tasso di degassaggio come $dP/dt \times V/A$.

Il dato trovato per questo sistema è di $8 \times 10^{-13} \text{mbar} \times \text{lt} \times \text{cm}^{-2}$, il che indica che le superfici interne della camera sono pulite.

4.2 Riscaldatori per substrati

In genere, in tutte le deposizioni è importante poter controllare la temperatura del substrato, in quando essa influenza la nucleazione e crescita dei grani cristallini del film durante il deposito, e a maggior ragione per l' MgB_2 , ove la fase superconduttiva è crucialmente determinata dalla temperatura del substrato.

Sono stati realizzati quindi dei riscaldatori per substrati che fossero in grado di raggiungere sia in aria che in atmosfera di Mg che in vuoto fino a circa 1000 °C.

4.2.1 Materiali

I materiali per la costruzione dei fornetti devono resistere ad atmosfere reattive o ossidanti alle temperature di esercizio ed essere compatibili con l'ultra alto vuoto.

La resistenza alla ossidazione ad alta temperatura dei materiali è sempre data dalla formazione di un film di ossido passivante sulla superficie del materiale.

La compatibilità con l'ultra alto vuoto richiede che il materiale non rilasci composti volatili quando è riscaldato e che non abbia porosità minima.

Metalli per il corpo del riscaldatore Per la costruzione del corpo e degli schermi del riscaldatore, bisogna utilizzare leghe metalliche resistenti all'ossidazione.

Il materiale utilizzato per i fornetti è l'Inconel 600, una lega nichel cromo che può resistere in atmosfera ossidante fino a circa 1200 °C.

Una alternativa all'Inconel è il Kanthal, una lega Fe-Cr-Al, la quale contenendo alluminio, è più resistente all'ossidazione e alla corrosione poiché l' Al_2O_3 è più stabile della cromite. La temperatura massima di esercizio in aria è 1300-1350 °C. Il Kanthal ha inoltre una maggiore resistività e necessita quindi di correnti minori a parità di potenza. Tuttavia il Kanthal è magnetico con una temperatura di Curie di 600 °C, il che può influenzare il plasma nel magnetron sputtering, obbligando ad utilizzarlo solo a temperature elevate.

Conduttori per riscaldamento Il riscaldamento avviene per effetto Joule, facendo passare una corrente in un opportuno conduttore.

A questo scopo è possibile utilizzare, oltre ai metalli utilizzati per il corpo, anche altri materiali, come ZrO, MoSi₂ (commercializzato come SuperKanthal), tuttavia in genere questi materiali sono più fragili e costosi delle leghe metalliche, e comunque la temperatura massima di esercizio è data dal materiale utilizzato per il corpo.

Come conduttore è stato scelto ancora l'Inconel 600, in quanto disponibile commercialmente sotto forma di cavo ottenuto per estrusione (guaina più conduttore), con isolamento minerale di MgO. La vita operativa di questi conduttori è limitata dalla diffusione ad alta temperatura del nichel cromo attraverso l'isolante, riducendo la sezione utile di conduttore.

Ceramiche Un grande numero di ceramiche resiste in atmosfera ossidante ad alta temperatura, tuttavia si richiede anche che il materiale utilizzato non sia igroscopico e possa essere utilizzato per riempire il corpo con l'elemento riscaldante senza che vi siano vuoti o porosità. Il materiale prescelto a tale scopo è il carburo di silicio, il quale ha una buona conducibilità termica e un coefficiente di espansione lineare simile a quello dell'Inconel 600.

Commercialmente è disponibile sotto forma di polvere da mescolare con un'attivatore (che facilita la creazione di legami fra i grani) poco prima dell'uso.

4.2.2 Design e costruzione

I riscaldatori (figura 4.3) sono costituiti da un corpo metallico, all'interno del quale viene alloggiato un elemento riscaldante, e che poi viene riempito con la ceramica.

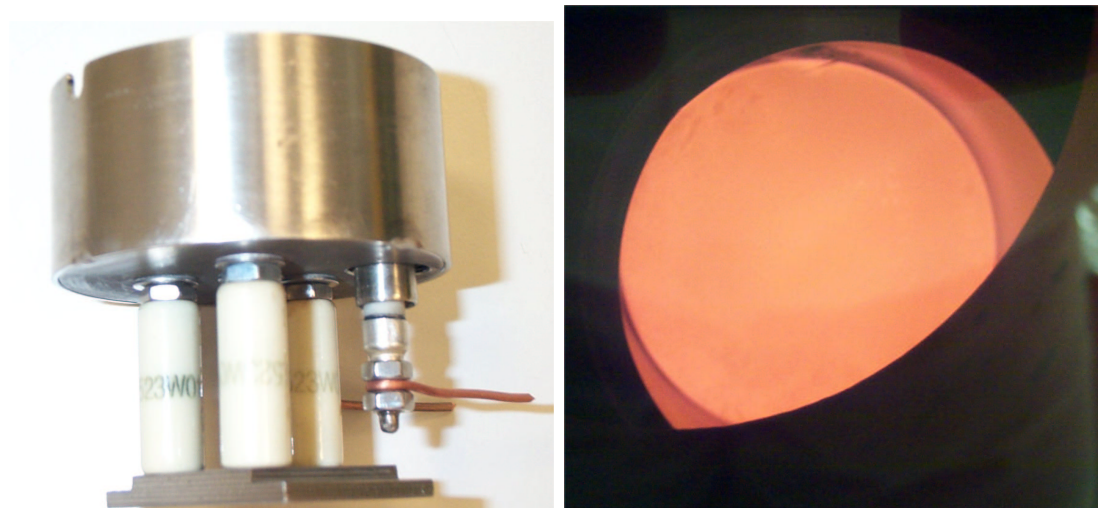


Figura 4.3: Riscaldatore per substrato appena prodotto e in vuoto a 700 °C.

L'elemento riscaldante è costituito dal cavo conduttore avvolto su una spirale a due piani. Le due spirale sono avvolte l'una in senso opposto all'altra, per far sì che esse si schermino reciprocamente.

La ceramica viene colata dentro il corpo del fornello e quindi compattata mediante pressa. Il fornello viene quindi messo all'interno di un forno a circa 120 °C affinché la ceramica s'asciughi in modo ottimale, e infine montato sullo schermo.

4.2.3 Risultati

I riscaldatori così prodotti si sono rivelati in grado di arrivare fino a 1000-1050 °C sia in aria che in vuoto. Si è verificato che la maggior parte della potenza fornita al riscaldatore è dispersa per irraggiamento.

La differenza di potenza necessaria per portare alla stessa temperatura il fornello in vuoto o in aria dipende dalle diverse emissività dell'Inconel 600 a seconda che la superficie sia metallica ($\epsilon=0.20\div0.30$) o ossidata ($\epsilon=0.65\div0.75$).

Nel grafico 4.5 si può vedere che la potenza necessaria per portare il fornello a 1000 °C in vuoto è circa la metà di quella richiesta in aria. Si può anche notare che la prima volta che il fornello è riscaldato in aria la superficie non è ancora del tutto ossidata, perciò a parità di temperatura la potenza necessaria è leggermente minore, man mano che lo riscalda la superficie si ossida. Un fornello che invece abbia eseguito più cicli termici in aria parte già con la superficie ossidata, per cui anche a temperature minori è necessaria una maggiore potenza.



Figura 4.4: Produzione degli elementi riscaldanti: formatura e avvolgimento della spirale. Il conduttore (circa 3 metri) viene avvolto a spirale intorno ad un apposito supporto.

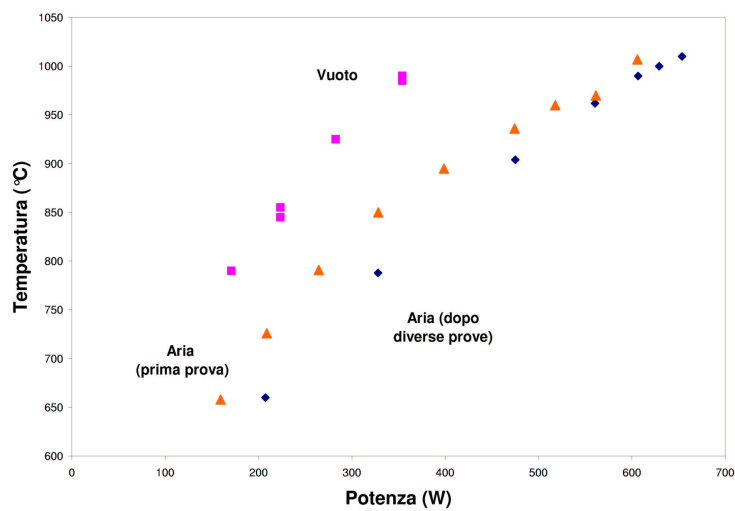


Figura 4.5: Grafico Temperatura Potenza per un riscaldatore di diametro 50 mm

La resistenza del conduttore sale con la temperatura linearmente fino a circa 500 °C (misurati sulla superficie del fornello in aria), per rimanere costante fino a 600 °C, dove comincia a risalire linearmente fino alla massima temperatura a cui si è testato il fornello (1050 °C).

Testando solo cavi di Inconel 600 non inglobati, si è osservato che la resistenza cala sopra i 1150 °C, anche se in maniera diversa da campione a campione. Una volta raffreddati, questi campioni a temperatura ambiente hanno una resistenza maggiore che prima del test, quindi a queste temperature il conduttore interno comincia già a degradarsi.

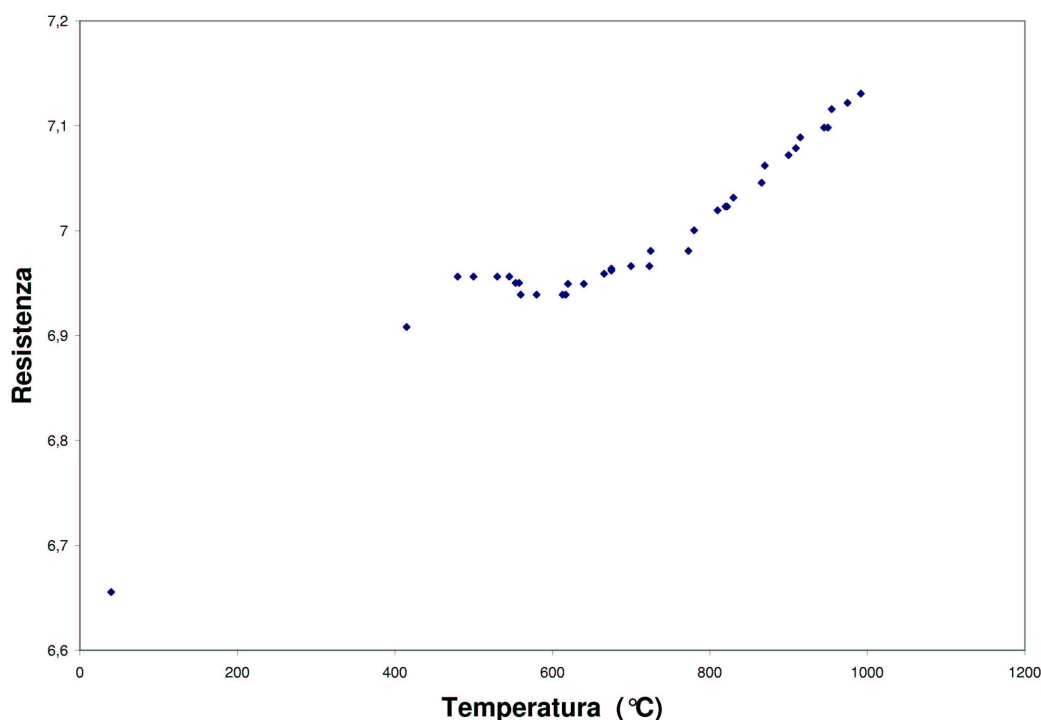


Figura 4.6: Resistenza in funzione della temperatura per l'elemento riscaldante montato sul riscaldatore.

Durante l'uso dei riscaldatori si è notato che alimentandoli tramite un variac, a circa 900 °C l'interruttore differenziale del quadro di alimentazione scattava. Dopo alcune prove, si è scoperto che ad alta temperatura l'isolamento di MgO perde efficacia, forse a causa di tracce di umidità nel cavo (MgO è fortemente igroscopico), inoltre è possibile che la dilatazione termica del conduttore interno ne riduca la distanza dalla guaina esterna.

Isolando i fornelli rispetto a terra, a 900 °C esso si pone (rispetto a uno dei capi del conduttore) ad un potenziale che è circa la metà del potenziale di alimentazione. Questo significa che il punto debole, dove si ha la dispersione di corrente, è circa il punto fra le due spirali, dove infatti il raggio di curvatura è minore.

Si è inoltre scoperto che è possibile riottenere una superficie metallica del fornello (con bassa emissività) semplicemente riscaldandolo ad alta temperatura (950-1000 °C) in vuoto, in quanto a tale temperatura l'ossido di cromo comincia a dissociarsi in ossigeno e cromo metallico, e poichè l'ossigeno viene continuamente rimosso dal sistema di pompaggio, la reazione procede fino a completamento. Durante questo processo, l'emissività del fornello cala, per cui mantenendo costante la corrente di alimentazione la temperatura sale, con il rischio di superare la massima temperatura sostenibile dall'Inconel.

Nonostante sia stato verificato che il fornello così costruito è compatibile con l'ultra-alto vuoto, si è deciso di passare alla progettazione di un fornello cosiddetto *zero-length*, ovvero con in vuoto solo la superficie dove appoggiare i substrati, quella laterale e gli schermi, mentre la parte posteriore resta all'aria.

In questo modo, è possibile utilizzare per ricoprire l'elemento riscaldante una ceramica porosa a bassa conducibilità termica, in modo da ridurre la dispersione di calore dal lato posteriore. Inoltre ciò permetterebbe di un raffreddamento forzato del fornello, riducendo il tempo necessario a ritornare a temperatura ambiente.

4.3 Apparati di misura e caratterizzazione

Diffattometro I film sono stati caratterizzati mediante un diffrattometro Philips XPert-Pro.

Per la caratterizzazione dei film, il diffrattometro è stato utilizzato con fascio incidente radente, mentre ad eseguire la scansione è il braccio su cui è montato il rivelatore di raggi X, in modo da eliminare il contributo del substrato.

Per lo stesso motivo, sul braccio del *detector* è montato un collimatore per analisi di film sottili, costituito da lamine parallele, che limitano l'apertura angolare del fascio in entrata a 0.18°.

Per l'analisi di polveri e campioni in stato massivo, lo strumento è stato utilizzato nella normale geometria, con entrambi i bracci in movimento.

Picnometro La densità dei campioni è stata misurata con un picnometro, ovvero una beuta con un inserto di piccola sezione, in modo da poterlo portare a volume noto con un errore minimo.

Per misurare la densità di un campione basta pesarlo, metterlo nella beuta, montare l'inserto e portare al volume noto con un liquido di densità nota. Conoscendo il peso a secco del picnometro e quello del campione si ricava il volume occupato dal liquido, da cui per sottrazione dal volume totale del picnometro quello del campione, e quindi la sua densità.

Valutazione degli errori di misura Le sorgenti di errore casuale nelle misure di densità sono l'errore di misura della bilancia (10^{-3} mg) e l'errore sul riempimento del picnometro, in quanto da una misura all'altra il livello può cambiare

leggermente. Questo contributo è di un ordine di grandezza superiore rispetto al primo, ed è pari all'1%.

L'errore sulla densità del liquido di riferimento (alcool etilico) è invece sistematico, in quanto le misure sono state fatte utilizzando liquido prelevato da un'unica bottiglia.

Misure di temperatura critica Per misurare la temperatura critica, ci si è serviti dell'apparato di figura 4.7.

Il sistema può effettuare sia misure resistive che induttive.

In entrambi i casi il campione viene posizionato all'interno di una testa posta all'estremità di un inserto criogenico.

La testa dell'inserto è in rame per avere una buona conducibilità termica, inoltre i cavi che portano i segnali (termometro e campione) non arrivano direttamente sul campione, ma sono avvolti su un toro di rame per migliorare l'ancoraggio e la stabilità termici, in modo da evitare correnti termoelettriche sui fili.

Per minimizzare il calore trasportato dai fili, questi sono hanno uno spessore di 0.1 mm con isolamento plastico.

Per effettuare la misura occorre intrudere l'inserto criogenico all'interno di un *dewar* di elio liquido e raffreddarlo lentamente utilizzando i vapori dell'elio. Man mano che si abbassa l'inserto la testa incontra vapori sempre più freddi, fino ad arrivare a 4.2 K nel caso fosse immersa nel liquido. Una singola misura consuma circa 2 lt di elio liquido, ma dipende dalla velocità di discesa scelta.

L'errore sulla determinazione della temperatura critica è dato essenzialmente dall'errore sulla taratura del termometro, ed è pari a 1 K.

La temperatura di transizione è definita come la temperatura in cui il segnale è a metà fra le linee di base superiore ed inferiore, mentre la ΔT_c è definita come la semidifferenza fra la temperatura a cui la transizione è avvenuta per il 90% e quello in cui la transizione è avvenuta al 10%.

Gli inserti utilizzati sono adatti per campioni di niobio, ma inadatti alla misura di campioni di MgB_2 , poiché quando viene introdotto nel *dewar* di elio liquido tutti i gas presenti nella testa di rame e lungo il tubo condensano proprio nelle vicinanze del campione.

Misure resistive La resistenza del campione è misurato attraverso quattro contatti (visibili in figura 4.8), due dei quali portano la corrente e due misurano la tensione.

Quando il campione transisce, la sua resistenza diventa nulla e quindi si annulla anche la differenza di tensione fra i due contatti più interni.

Come si vede dallo schema di figura 4.9, il campione è percorso da una corrente di 10 mA (il cui e il verso di percorrenza è invertito periodicamente, in modo da evitare errori di misura dovuti a contatti rettificanti) e la tensione fra i dei contatti centrali è misurata attraverso un nanovoltmetro.

Allo stesso modo il termometro è attraversato da una corrente di 10 μA , con un nanovoltmetro che misura la tensione ai capi del sensore.

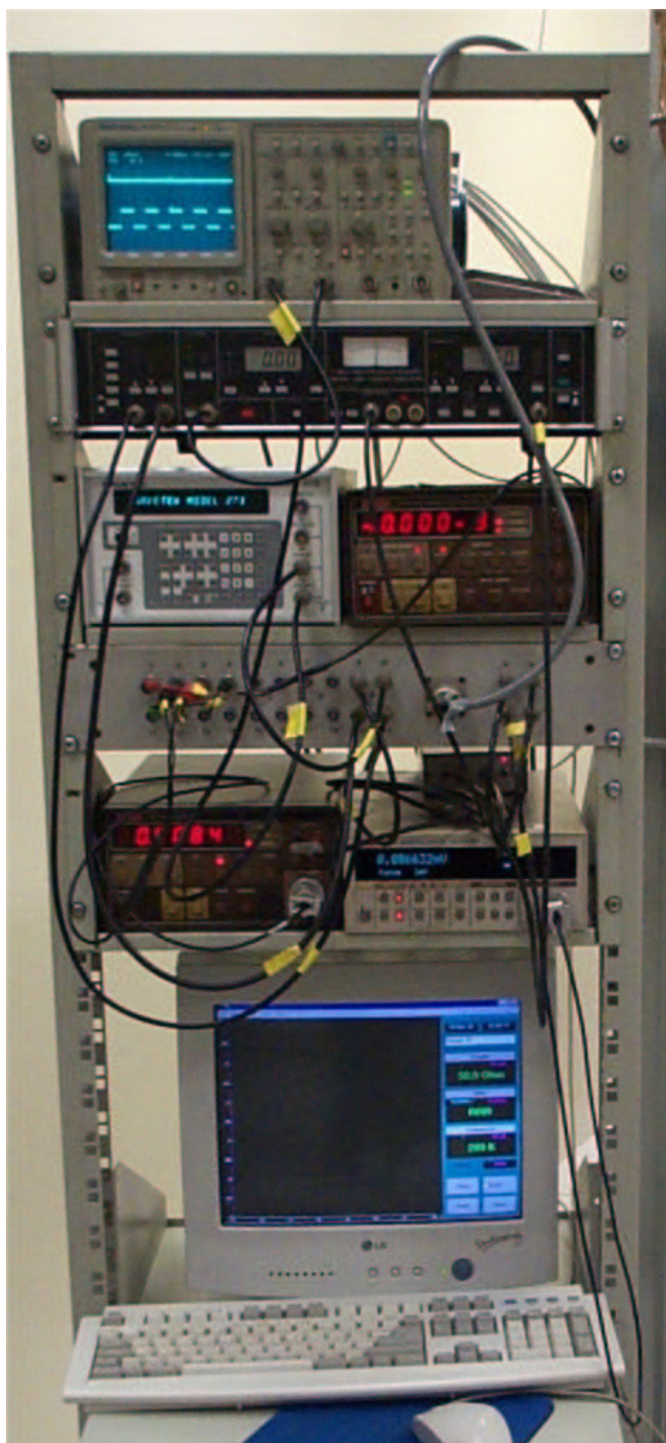


Figura 4.7: Sistema per la misura delle T_c

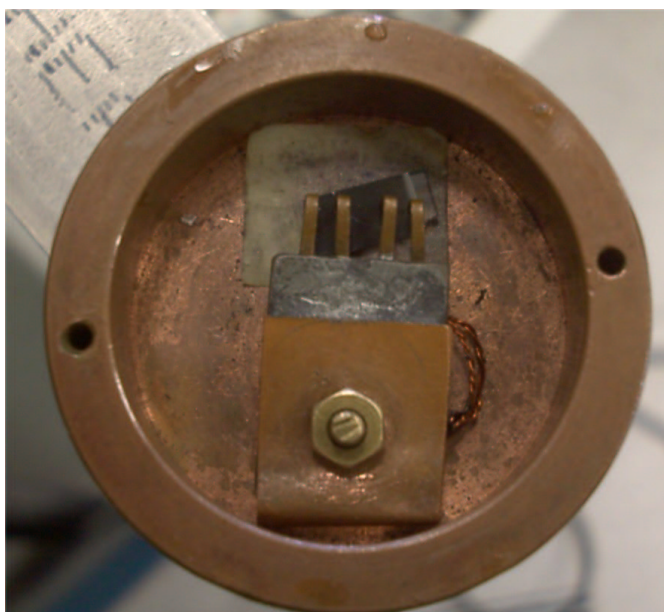


Figura 4.8: Inserto per le misure resistive di transizione superconduttiva. Nella foto è visibile anche un campione.

Oltre alla T_C , dalle misure resistive si ricava il rapporto di resistività residua (RRR), un parametro anch'esso importante per la caratterizzazione dei superconduttori.

Misure induttive Lo schema di funzionamento per le misure induttive è mostrato in figura 4.10.

Una transizione superconduttiva è mostrata in figura 4.11. Contrariamente a quanto di solito accade con la misura resistiva, il segnale alla transizione non va a zero.

In queste misure il campione si trova fra due bobine, una delle quali è eccitata (a 1 kHz), mentre l'altra raccoglie il segnale. Quando il campione transisce, la sua suscettività cambia bruscamente per effetto Meissner-Ochsenfeld, per cui cambia il rapporto fra le fasi dei segnali in uscita e in ingresso, che viene rilevato dall'amplificatore *lock-in*. L'amplificatore *lock-in* serve per confrontare il segnale raccolto dalla bobina di *pick-up* con il segnale prodotto dal generatore, aumentando il rapporto segnale/rumore.

Rispetto alla misura resistiva, quella induttiva mostra un comportamento globale del campione, perchè la suscettività è una proprietà globale del materiale, mentre la resistività è una proprietà locale, e basta che vi sia un cammino percolativo superconduttivo fra i due contatti che iniettano corrente perchè vi sia la transizione.

La testa per le misure induttive (dove è alloggiato il campione) è mostrata in

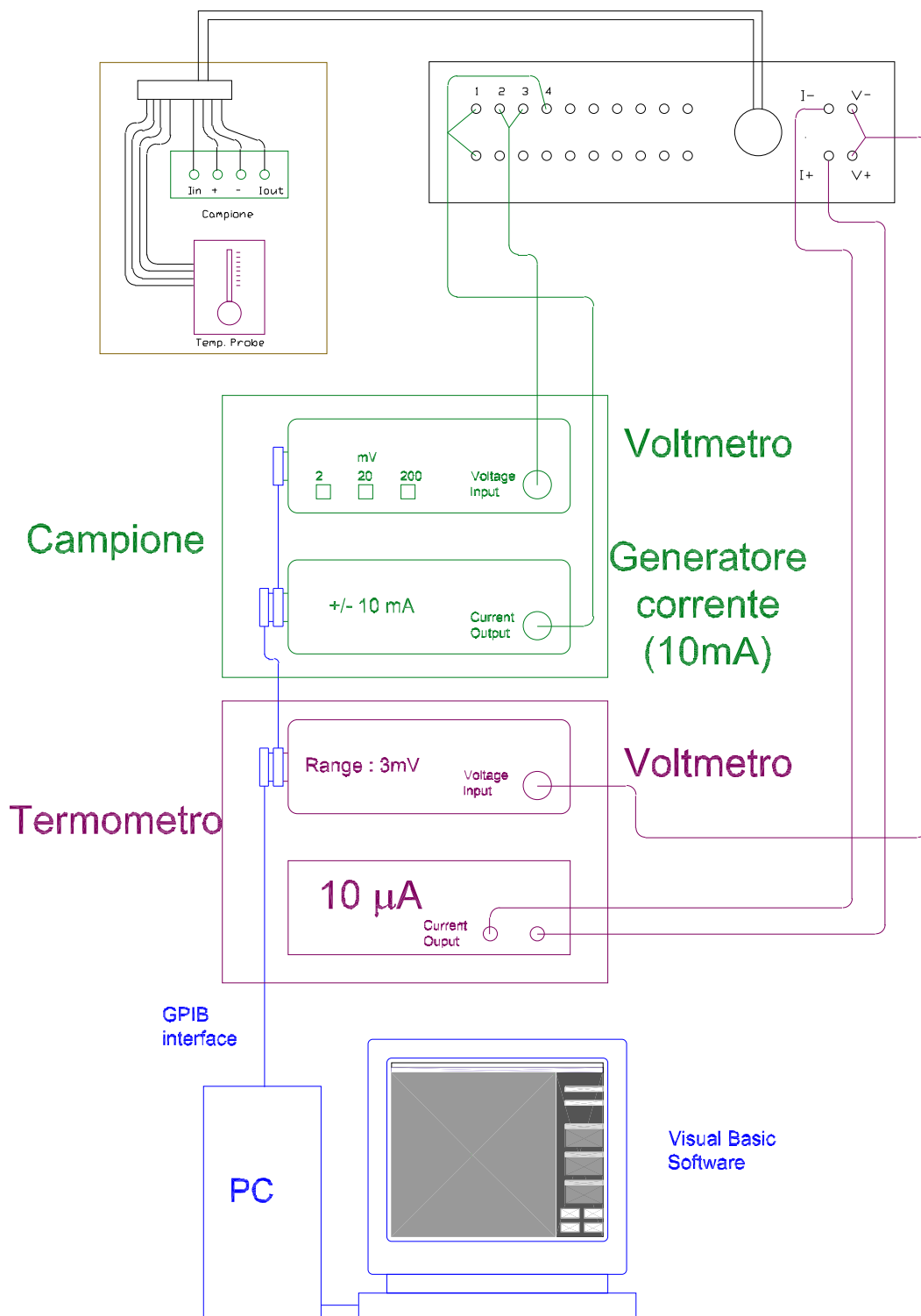
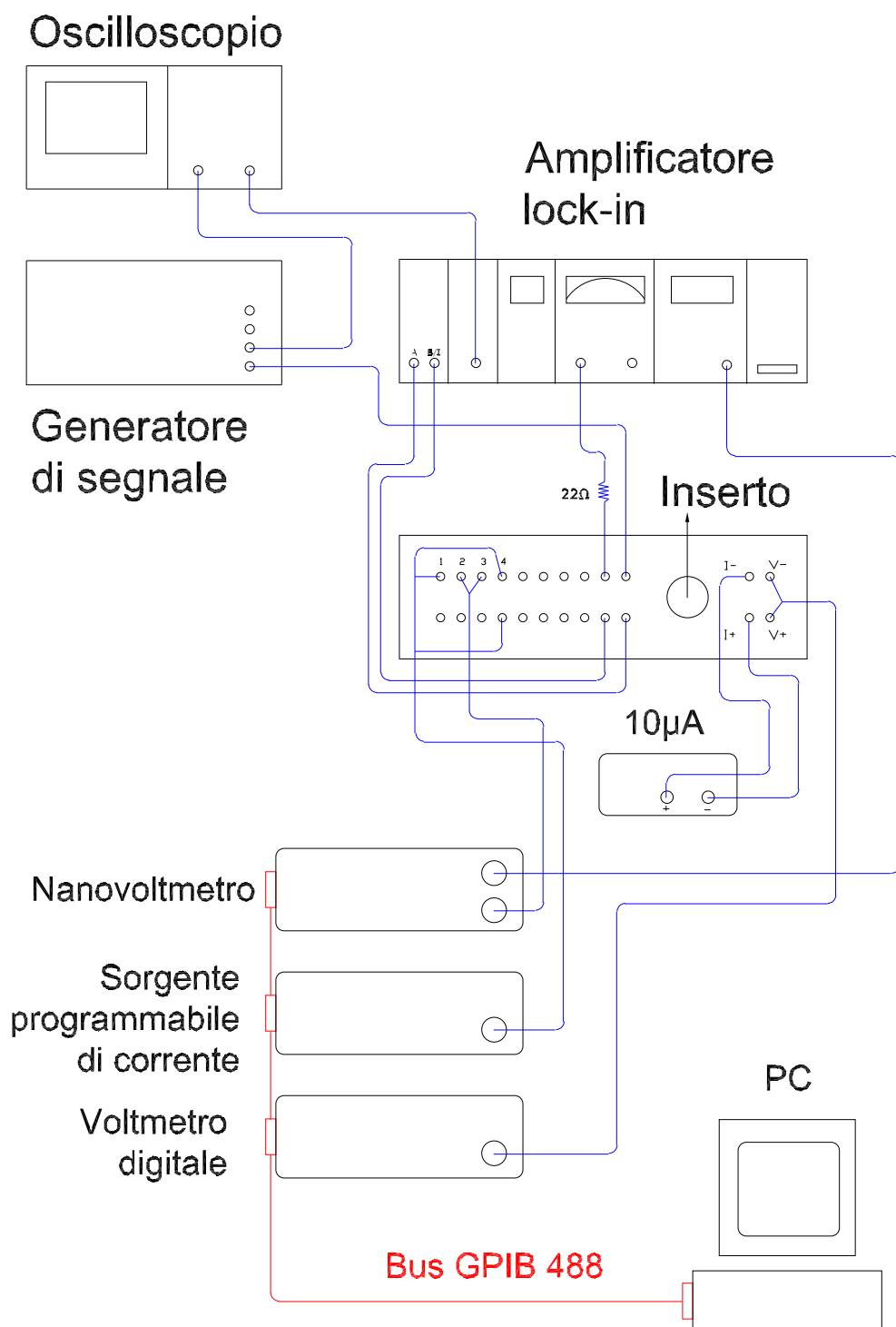


Figura 4.9: Sistema per la misura delle T_C per via resistiva

Figura 4.10: Sistema per la misura delle T_c per via induttiva

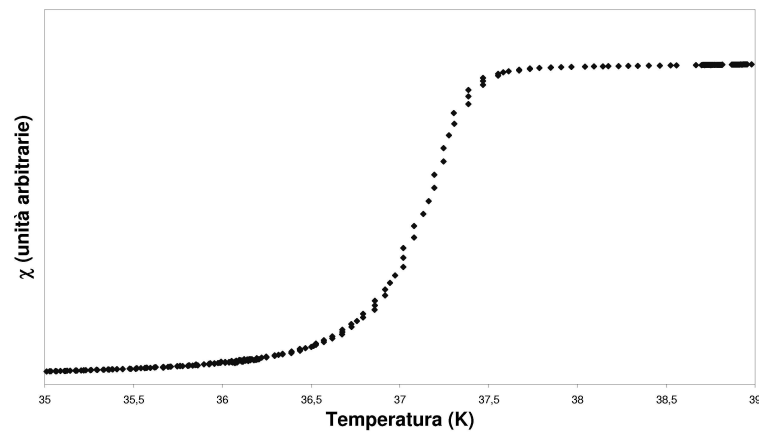


Figura 4.11: Transizione superconduttiva induttiva di un campione di diboruro di magnesio massivo. Come si vede il campione è a singola fase.

figura 4.12. Nella foto è indicato dalla freccia il termometro (di tipo *carbon glass*), che come si vede è a diretto contatto con il campione.

Si può notare dallo schema 4.10 che in realtà la configurazione usata sembrerebbe a prima vista rindondante rispetto alla necessità di misurare induttivamente i campioni: il segnale dell'amplificatore è mandato al multimetro invece che direttamente al computer, e il generatore di corrente è pilotato anche se la bobina è alimentata dal generatore di segnali. Questa configurazione però minimizza le differenze con la misura resistiva, per cui per passare da una modalità all'altra è necessario solo cambiare l'inserto e non ricablare tutto il sistema.

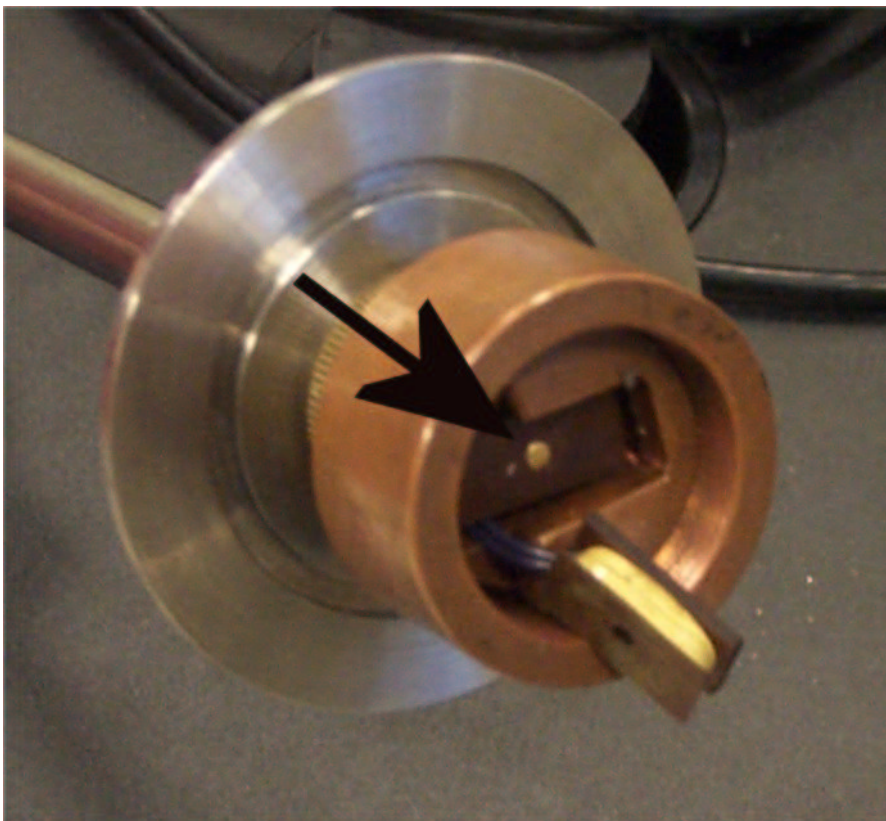


Figura 4.12: Insetto per le misure induttive di transizione superconduttiva. Il termometro è inserito al centro della bobina. Il campione è termalizzato con grasso criogenico Apiezon.

Capitolo 5

Produzione di target da sputtering

5.1 Introduzione

Data la necessità di lavorare in atmosfera arricchita in magnesio si è pensato all'utilizzo di target sovrastechiometrici in magnesio. Essendo impossibile acquistare target di composizione non stechiometrica, si è deciso di intraprendere la produzione di alcuni target da polveri, in modo da averne a disposizione un buon numero della composizione più indicata. In questo modo inoltre la rottura di un target non blocca il lavoro per i lunghi tempi necessari all'approvvigionamento di quelli commerciali.

Avere una propria produzione di target permette anche di sperimentare valori dei parametri di sputtering (in particolare densità di potenza) al limite delle normali applicazioni dei magnetron, in quanto l'eventuale danneggiamento del target ha costi minori sia in termini monetari che di tempo.

D'altronde un problema comune ai target di diboruro di magnesio, riscontrato anche nei prodotti commerciali, è la bassa densità di potenza che possono sostenere prima di criccarsi o dare archi.

5.2 Metodologia di produzione

Per produrre i target, la bibliografia di riferimento non è certo quella per la produzione di monocristalli, ma quella per la produzione di manufatti (vedi 3.1.1).

Il procedimento seguito è un compromesso fra tempi di produzione, costi e qualità del target.

Non disponendo di apparati per la sinterizzazione a caldo sotto pressione, è stata elaborata una procedura che applicasse in tempi distinti pressione e temperatura: le polveri (a seconda dei casi miscele di magnesio e boro, di magnesio e diboruro o solo diboruro) vengono inserite in un bicchiere di acciaio inossidabile (AISI 304), fra due dischi di niobio, e pressate. Il contenitore è quindi saldato a TIG (*Tungsten Inert Gas*), e inserito nel forno per il trattamento termico.

Le miscele di polveri sono state mescolate per circa 10 ore, montando il contenitore su un buratto (figura 5.1).



Figura 5.1: Tumbler utilizzato per la miscelazione delle polveri

Un disegno schematico del sistema di produzione è illustrato in figura (5.2).

Il bicchiere è tornito per asportazione di truciolo da tondo pieno di acciaio. Anche i pistoni sono ricavati da tondo di acciaio, rettificato anch'esso al tornio. La lavorazione è eseguita con bassa tolleranza (al decimo di millimetro), in modo da minimizzare la quantità di aria intrappolata fra le pareti.

Sul fondo del contenitore e sopra le polveri sono posti due dischi di niobio (spessore 3 mm), che hanno la doppia funzione di impedire alle polveri di reagire con l'acciaio (in particolare il magnesio tende a reagire con il nichel formando un composto intermetallico) e di agire da *getter* pompando l'aria residua intrappolata.

I contenitori così ottenuti vengono pressati a 10 tonnellate per compattarli meglio prima del trasporto verso in un'officina meccanica esterna dotata di una pressa da conio capace di fornire una pressione di 1200 tonnellate.

Dopo la pressatura i contenitori vengono saldati a TIG, con saldatura a tenuta d'aria, e quindi sottoposti a processo termico. Il processo termico avviene inserendo i contenitori in un forno, che viene portato alla temperatura voluta. Il forno utilizzato ha una grande inerzia termica, per cui sono necessarie 15-20 ore prima di potere estrarre i campioni. Questo raffreddamento lento minimizza il rischio di danneggiamento dovuto a contrazioni termiche troppo elevate.

Dopo averli lasciati raffreddare, i contenitori vengono aperti tornandone il fondo e i campioni recuperati.

Sono stati prodotti anche alcuni provini, di dimensioni ridotte (diametro 9

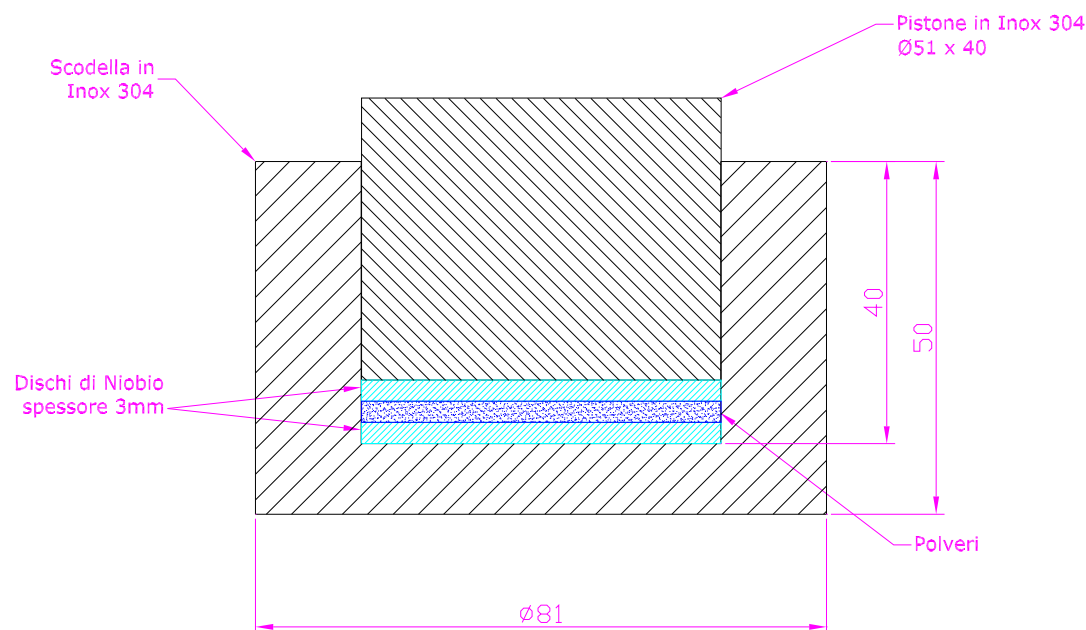


Figura 5.2: Contenitore per la produzione dei target

mm, anziché 51 mm), allo scopo di trovare le migliori condizioni di produzione. Eccettuata le dimensioni, l'unica differenza con i campioni di dimensioni maggiori è il fatto che il bicchiere (per esigenze costruttive) è ricavato da un tondo prima bucato con foro passante e poi saldato ad un fondo, invece che da un unico pezzo tornito.

I provini a sezione ridotta hanno anche i vantaggi che a parità di forza della pressa, le polveri subiscono una pressione maggiore, permettendo di esplorare un campo maggiore di pressioni, inoltre se ne possono misurare la densità e la temperatura di transizione.

I target prodotti sono stati tutti analizzati al diffrattometro, mentre dei provini sono state misurate la densità e la temperatura di transizione.

Per la produzione dei target sono state utilizzate:

- polveri di MgB_2 prodotte dalla Alfa Aesar, mesh 325 di purezza non specificata
- polveri di boro amorfo prodotte dalla Fluka, purezza 95-97% (le impurezze principali sono ossigeno e magnesio)
- polveri di magnesio prodotte dalla Goodfellow, purezza maggiore del 99.8%, mesh 60.

Le polveri di diboruro e di magnesio sono state analizzate tramite diffrattometria a raggi X.

Le polveri di diboruro di magnesio Alfa Aesar (figura 5.3) contengono anche tracce di MgO (picchi a 36.96° e 62.34°). I picchi non indicizzati a circa 38° e 44.5° sono spuri e dati dal portacampioni per le polveri.

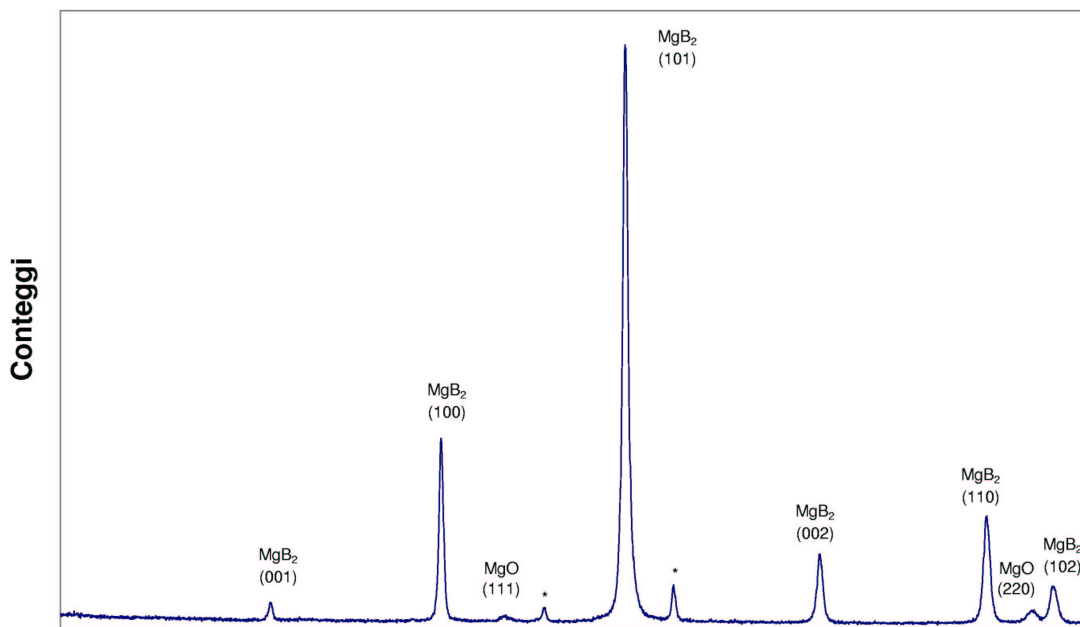


Figura 5.3: Polveri Alfa Aesar di MgB₂

Il diffrattogramma delle polveri di magnesio (figura 5.4) non mostra la presenza di altre fasi.

Le polveri di boro, essendo amorfe, non sono state analizzate.

Come riferimento, è stato visto al diffrattometro anche un target commerciale (acquistato dalla Superconductive Components) (figura 5.5). Questo target contiene ossido di magnesio (picco a 62.34°).

L'ossido di magnesio, oltre a dare ossigeno che va ad inquinare il film, dà problemi nello sputtering, in quanto essendo non conduttore, aumenta la probabilità di archi.

5.2.1 Target

Sono stati prodotti target con diverse metodologie, sia stechiometrici che arricchiti in magnesio, a partire sia da polveri di diboruro che dalle polveri di magnesio e boro.

I target arricchiti danno flussi di magnesio più elevati, e permettono di compensare le perdite di magnesio quando il substrato è riscaldato.

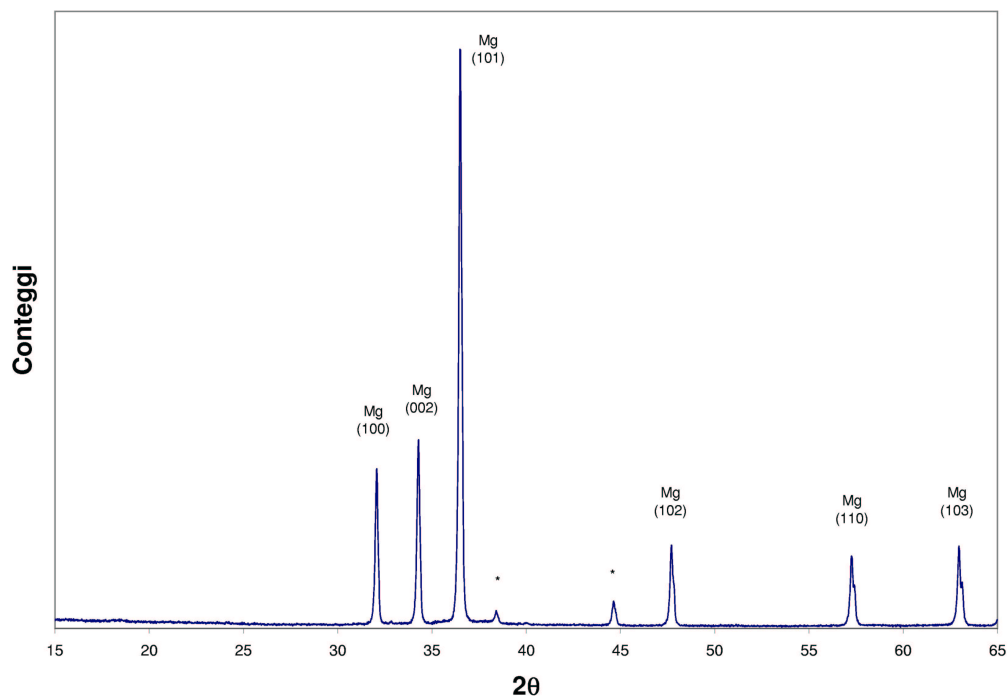


Figura 5.4: Polveri di magnesio (Goodfellow)

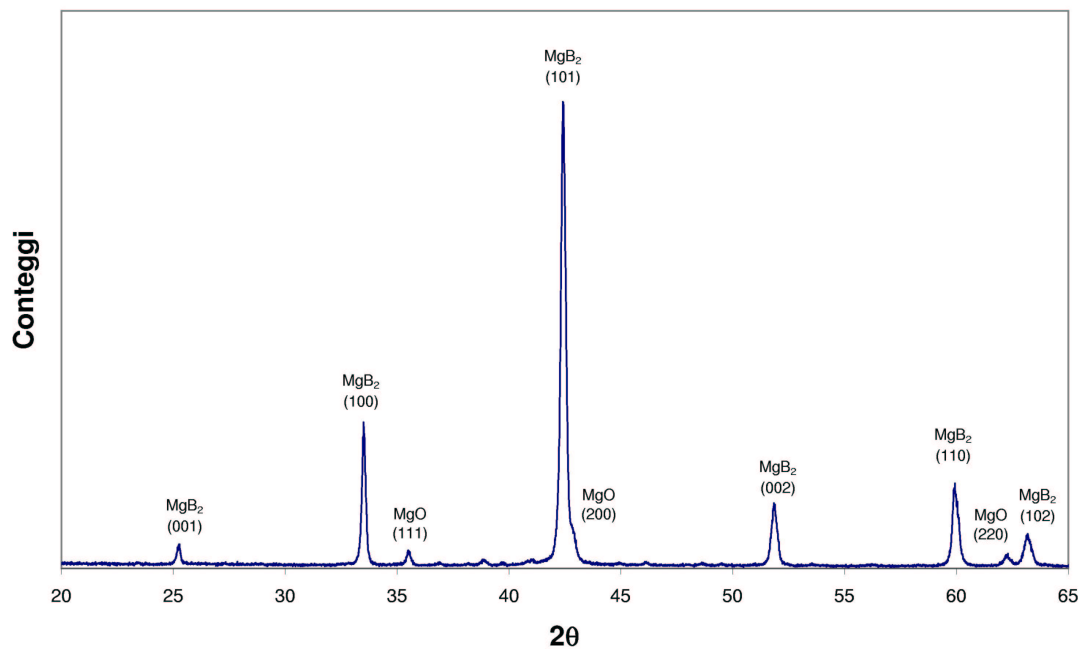


Figura 5.5: Target commerciale di diboruro di magnesio

Target sovrastechiometrici in magnesio

In figura 5.6 è mostrato il diffrattogramma di un target prodotto con polveri di magnesio e diboruro di magnesio mescolate al tumbler. Il rapporto fra le polveri era 1:1 in peso, che corrisponde a una composizione circa di $2\text{Mg}+\text{MgB}_2$.

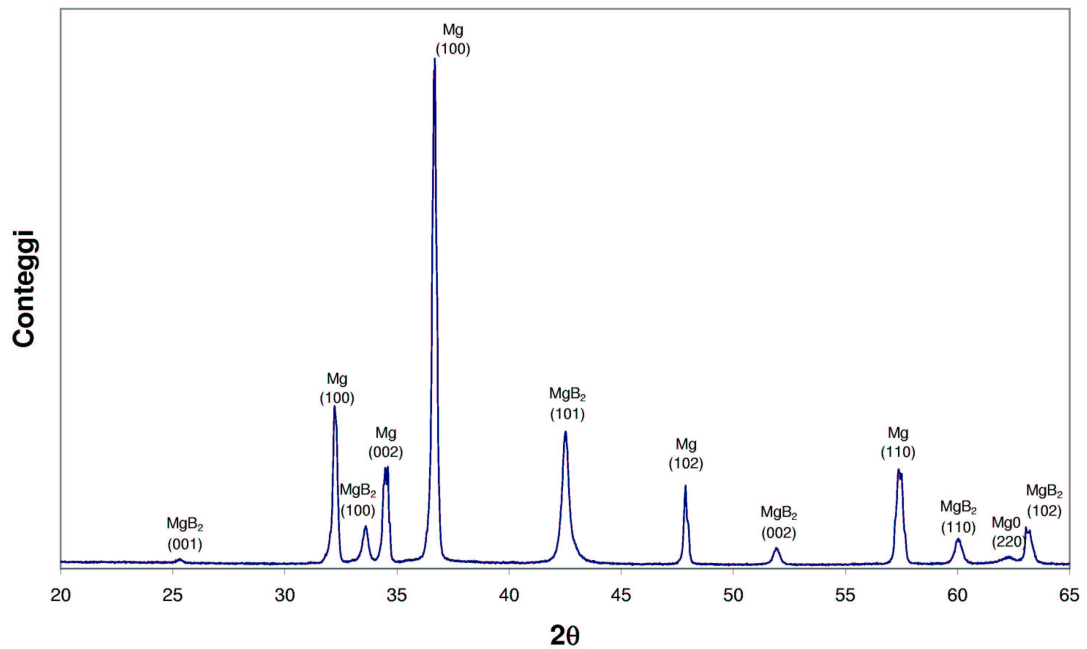


Figura 5.6: Target $2\text{Mg}+\text{MgB}_2$

Il target è stato pressato a 150 tonnellate (740 MPa) e quindi ricotto a 2 ore a 650 °C (il tempo necessario per raggiungere questa temperatura è di tre ore), quindi a 12 ore a 500 °C e infine lasciato raffreddare fino a temperatura ambiente (circa 15 ore).

Il target contiene magnesio, diboruro di magnesio e tracce di ossido di magnesio, il quale è già presente nelle polveri di diboruro di partenza.

Il target non è un solido compatto, principalmente perchè magnesio e diboruro di magnesio hanno una bassa coesione reciproca. Però è più metallico, quindi più facilmente raffreddabile e non necessita di sputtering in rf.

È stato utilizzato con successo durante lo sputtering, tuttavia si è trovato che può sostenere solo basse correnti prima di dare archi.

Provando a utilizzarlo a corrente più alta, si è avuta la rottura del target (figura 5.7).

Un'ipotesi su ciò che accade è che è il magnesio, avendo una alta tensione di vapore, evapora per il riscaldamento dovuto al plasma, causando localmente archi e un aumento dell'erosione. Il processo prosegue a valanga, con l'evaporazione di gran parte del magnesio presente nella zona e rottura del target.



Figura 5.7: Target sovrestechiometrico ($2\text{Mg}+\text{MgB}_2$) dopo sputtering ad alte correnti

Successivamente è stato prodotto un'altro target, con la stessa pressione e lo stesso ciclo termico ma con una percentuale di magnesio minore (rapporti molarari 1:1 fra Mg e MgB_2), il cui diffrattogramma è mostrato in figura 5.8.

Si nota che anch'esso presenta una piccola percentuale di ossido di magnesio.

Durante lo sputtering anche questo catodo ha dato problemi simili al precedente: una crepa formatesi sul target ha fatto sì che l'eutettico di indio gallio utilizzato per aumentare la conducibilità termica fra target e baseplate di rame diffondesse fino in superficie e inquinasse i film ottenuti.

Si è prodotto quindi un target che fosse solo leggermente sovrestechiometrico in magnesio, e utilizzando polveri di magnesio e boro.

La forza utilizzata è stata di 100 tonnellate (corrispondenti a 480 MPa), con un ciclo termico di 2 ore a $650\text{ }^\circ\text{C}$ e 3 ore a $950\text{ }^\circ\text{C}$ (sempre con lento raffreddamento a temperatura ambiente).

Da analisi diffrattometrica (figura 5.9) si vede che il target contiene diboruro di magnesio, una piccola quantità di magnesio ed è contaminato da ossido di magnesio e da boruro di niobio proveniente da reazione con i dischi utilizzati come *getter*.

La contaminazione di superficie da parte di boruro di niobio è indice del fatto che la temperatura di processo è troppo elevata.

Il target così ottenuto è risultato essere più compatto dei precedenti, ed è tuttora utilizzato per la produzione di film.

Target stechiometrici

Sono stati prodotti anche quattro target stechiometrici: due con una miscela di polveri stechiometrica boro magnesio, uno da polveri di diboruro di magnesio e l'ultimo da preformato di boro infiltrato da magnesio.

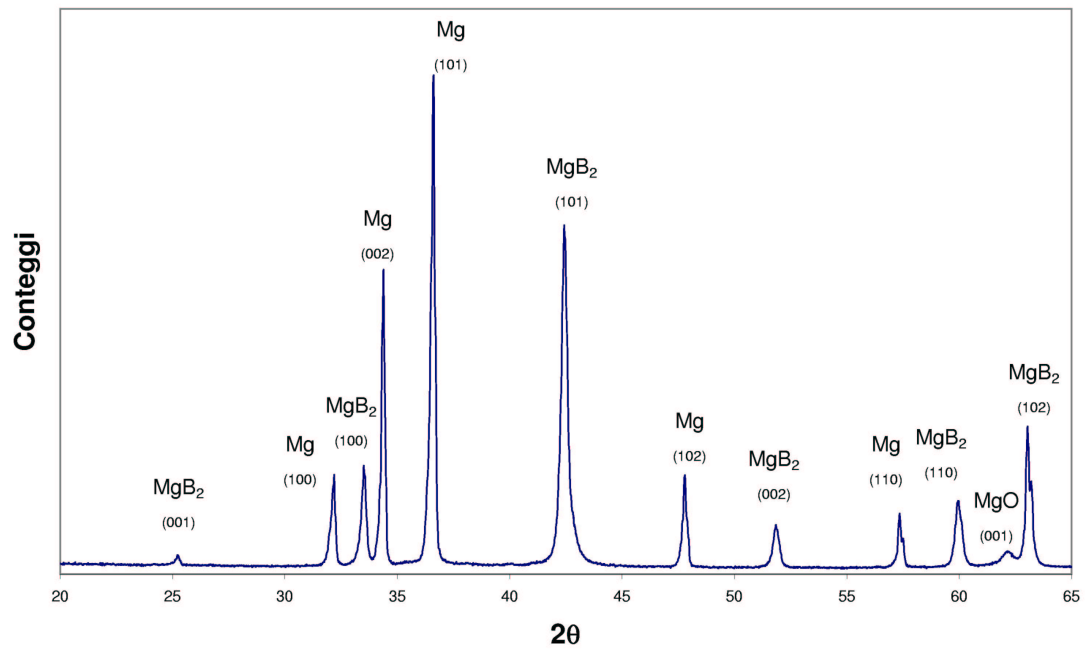


Figura 5.8: Target Mg+MgB₂

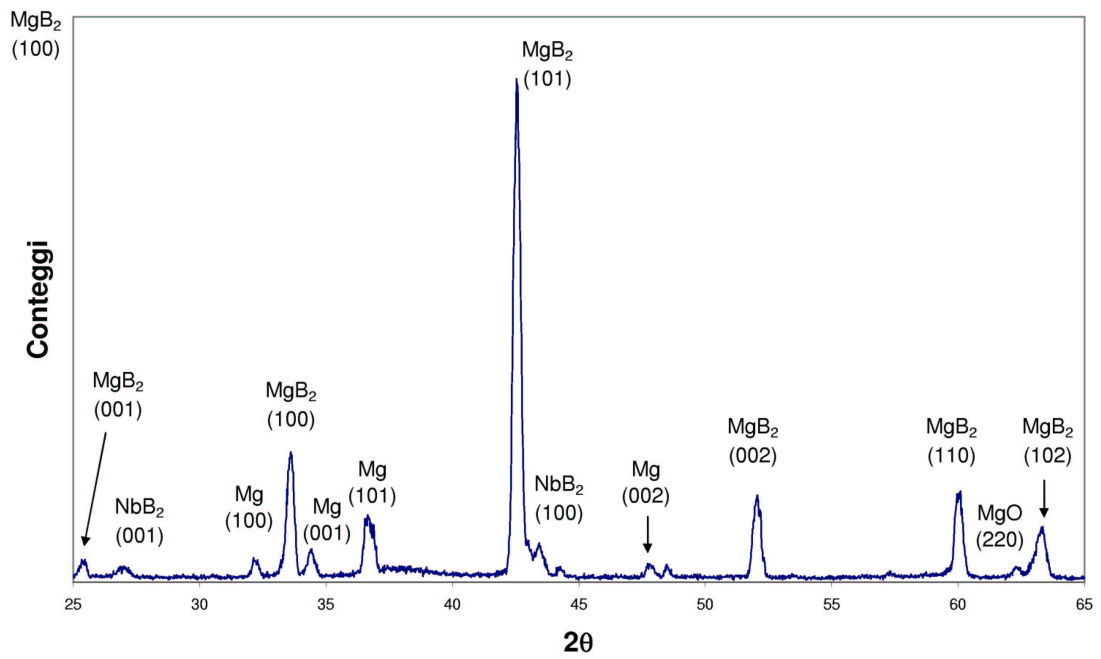


Figura 5.9: Target MgB₂ leggermente sovrastechiometrico in magnesio

Il target da preformato di boro è stato prodotto posizionando prima le polveri di boro sopra il disco di niobio inferiore, pressandole a 10 tonnellate (48 MPa), togliendo il pistone e aggiungendo le polveri di magnesio, in leggero eccesso.

Questo target è stato pressato a 400 tonnellate (1.9 GPa), però la pressione è stata tale che il contenitore in acciaio si è deformato in maniera disuniforme anche nello spazio fra stampo e pistone, che è diventato un'elissi, aprendosi in alcuni punti.

Il contenitore è stato saldato a MIG, con riporto di materiale per chiudere l'apertura, però è rimasta una sacca d'aria fra pistone e contenitore.

Durante l'apertura, il target si è sbriciolato.

La faccia inferiore ha l'aspetto di un solido unico, molto simile al target commerciale, ma osservandolo lateralmente il materiale è risultato stratificato a piani perpendicolari alla direzione di applicazione della pressione.

La qualità del target comunque è elevata e addirittura superiore ai target commerciali in quanto osservando al diffrattometro la faccia inferiore (figura 5.10), si vede che oltre al diboruro di magnesio è presente una piccola quantità di ossido di magnesio, inferiore sia a quella presente nelle polveri Alfa Aesar sia nel target commerciale.

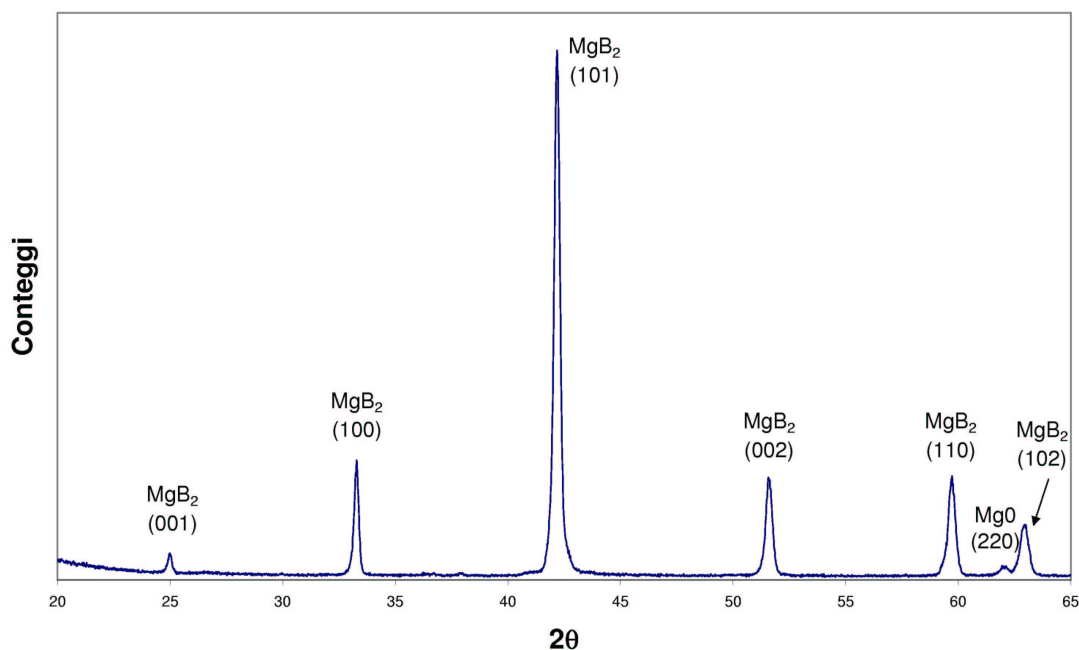


Figura 5.10: Target prodotto per infiltrazione, lato boro

La faccia superiore è di colore bianco, al diffrattometro (figura 5.11) risulta essere costituita da uno strato di ossido di magnesio sopra il diboruro di magnesio sottostante.

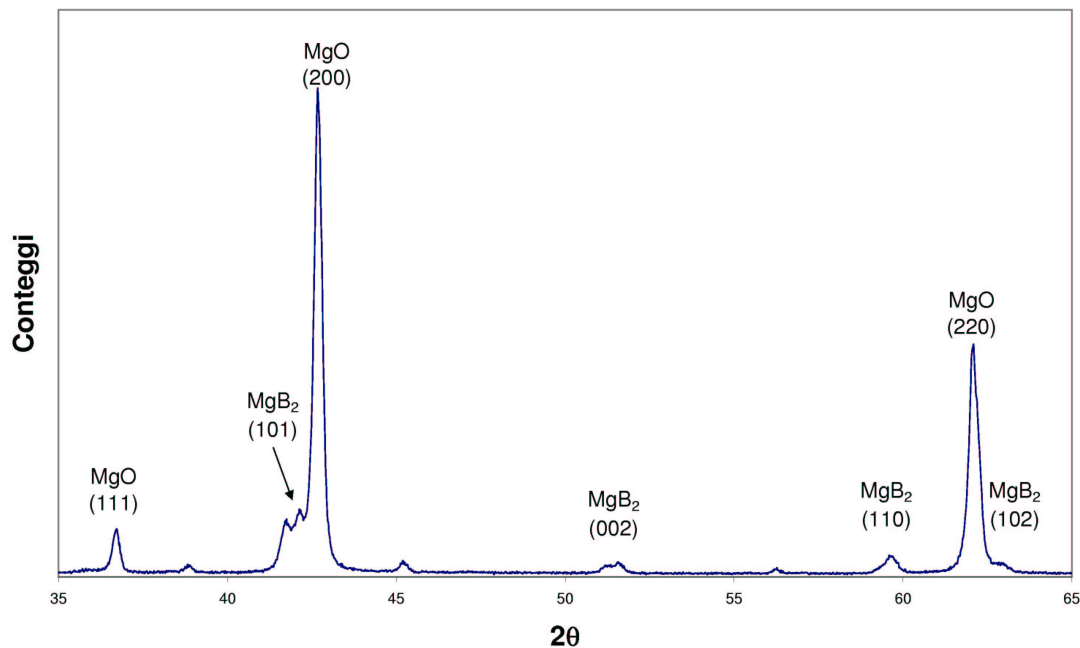


Figura 5.11: Target prodotto per infiltrazione, lato magnesio

Le scarse proprietà meccaniche sono imputabile alla presenza residua di boro amorfo (la temperatura necessaria per ricristallizzare il boro è 1300 °C[16]).

Di questo campione sono state misurate anche la densità e la temperatura di transizione (campione T0 in 5.2.2).

Visto che la pressatura a 400 tonnellate è risultata eccessiva, gli altri campioni sono stati pressati a 200 ton (960 MPa).

I campioni da polveri stechiometriche (figura 5.12) hanno ancora una contaminazione di MgO.

Questi campioni si sono anch'essi sbriciolati durante l'apertura, risultando essere formati da grani di circa un millimetro di diametro, con scarsa coesione fra i grani.

Questi campioni sono quelli denominati T3 in 5.2.2.

Il campione (in figura 5.13) prodotto da polveri di diboruro di magnesio è l'unico che non si sia sbriciolato e mostra una contaminazione da MgO.

La pressatura a 200 tonnellate si è rivelata eccessiva, infatti i bicchieri utilizzati per produrre i target (diametro 51 mm) dopo la pressatura non sono nemmeno più cilindrici, ma hanno una forma a botte, con un rigonfiamento in corrispondenza delle polveri. Questo problema sarà evitabile utilizzando un'apposita macchina per pressatura uniaassiale con bicchieri inseriti in una matrice corazzata a multistrato (figura 5.14).

La deformazione è tale per cui il diametro del target prodotto non è di 51 mm

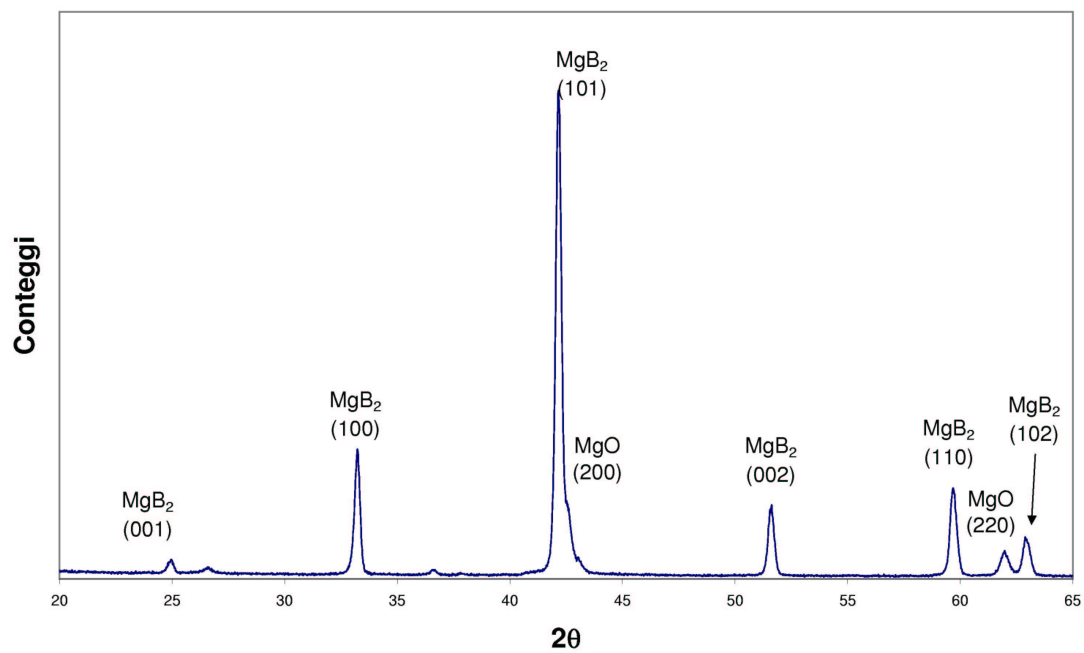


Figura 5.12: Target prodotto da polveri stechiometriche miscelate



Figura 5.13: Target prodotto da polveri di MgB_2 a 200 tonnellate.



Figura 5.14: Macchina per pressatura uniaxiale con matrice corazzata multistrato.

(ovvero le dimensioni iniziali) ma arriva a circa 55-56 mm (quindi il 10% in più).

Il target che non si è sbriciolato ha forma lenticolare, in quanto la deformazione risulta essere maggiore al centro (come schematizzato in figura 5.15).

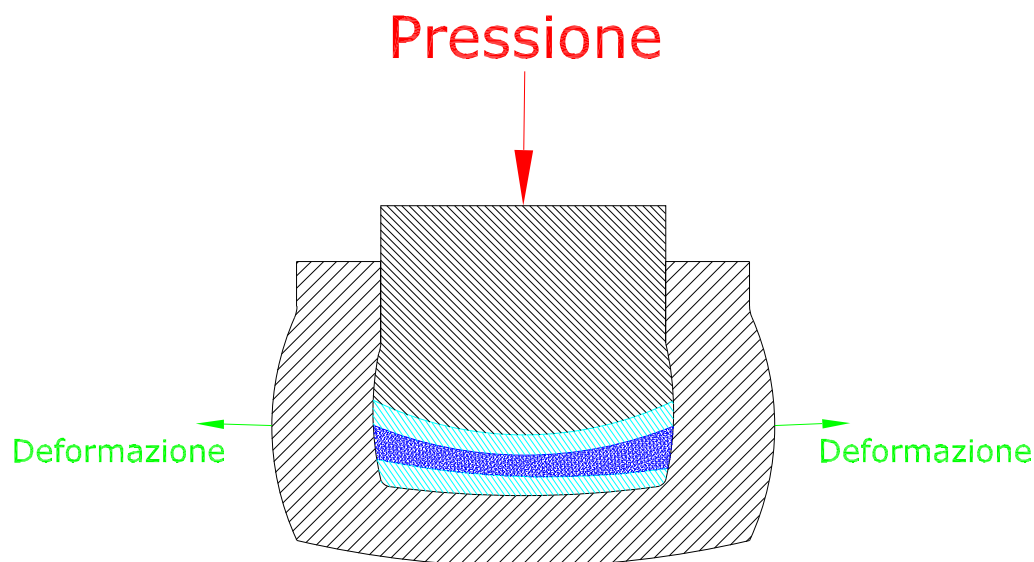


Figura 5.15: Deformazione dei contenitori per la produzione dei target

5.2.2 Provini

Nella tabella 5.1 si possono vedere le caratteristiche ottenute con i provini, e le loro condizioni di produzione. Sono stati misurati anche frammenti di due target che si sono rotti per le loro scarse caratteristiche meccaniche durante l'apertura dei contenitori.

Quasi tutti i campioni sono stati trattati con il ciclo di figura 5.16, che prevede uno primo step a 650 °C per tre ore, seguito da uno step successivo a 850 °C per qualche ora, e raffreddamento molto lento a temperatura ambiente (20 ore).

I due campioni S7 e S9 sono stati trattati solo a 650 °C per dieci ore, seguito da lento raffreddamento a temperatura ambiente.

Le proprietà dei campioni ottenute sono mostrate in tabella 5.2. La temperatura di transizione misurata delle polveri di diboruro di magnesio commerciali è di circa 37 K, quindi minore di quasi tutti i campioni ottenuti. Questo è dovuto sia all'impurezze presenti nelle polveri sia alla loro maggiore sensibilità alla condensa che si forma durante la misura (vedi 4.3).

La pressione esercitata è come si vede notevole, però è diretta uniaxialmente e inoltre nonostante le pareti da 15 mm di spessore e il fondo da 10 mm, il conteni-

Campione	Pressione (GPa)	Ciclo termico	Composizione
S1	1.54	Ciclo A	Mg + 2B
S2	3.08	Ciclo A	Mg + 2B
S3	7.71	Ciclo A	Mg + 2B
S4	15.4	Ciclo A	Mg + 2B
S7	30.8	650 °C, 10 h	Mg + 2B
S8	30.8	Ciclo A	MgB ₂
S9	30.8	650 °C, 10 h	Mg+2B
T0	1.92	Ciclo A	Mg+2B
T3	0.96	Ciclo A	Mg+2B

Tabella 5.1: Prove di produzione target. S# indica i provini, T# i target da 51 mm. I campioni S0, S5, S6 sono andati distrutti aprendo i contenitori. Il ciclo termico A è quello di figura 5.16. Le polveri Mg+2B sono una miscela stechiometrica, lasciata al *tumbler* per 16 ore, eccetto che per S9 e T3, che sono stati prodotti con uno strato di magnesio in leggero eccesso a ricoprire polveri di boro precomprese (vedi anche [Giunchi])

Campione	ρ (gr/cm ³)	T _c	ΔT_c
S1	1.97	37.6	0.5
S2	1.86	37.8	0.9
S2	-	36.8	(totale)
S3	2.20	38.2	1.5
S4	1.95	37.6	1.5
S4	1.95	37.4	(totale)
S7	-	circa 33	-
S8	2.15	38.56	0.35
S9	1.58	-	-
T0	2.60	38.2	0.17
T3	2.16	38.8	0.4
T3	-	38.2	0.5

Tabella 5.2: Proprietà dei campioni di tabella 5.1. I campioni S2, S4 e T3 presentano due distinte transizioni. L'errore sulla densità è dell'1%, mentre l'errore sulla temperatura critica è di 1 K.

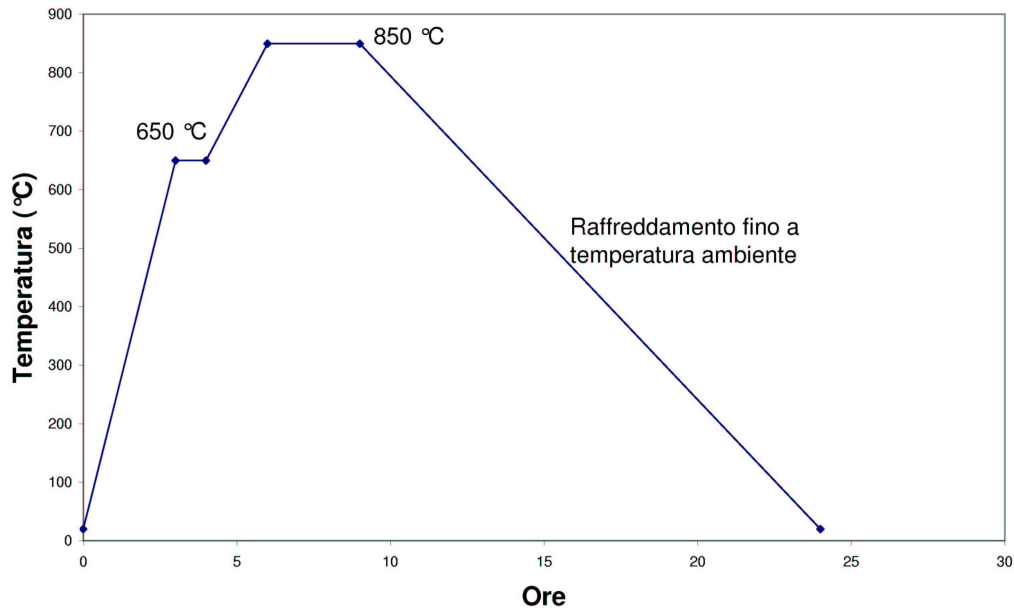


Figura 5.16: Ciclo termico per la produzione di target

tore si deforma notevolmente sotto la sollecitazione, quindi è probabile che parte dello sforzo meccanico sia sostenuto dal contenitore, diminuendo l'efficacia della pressione.

Per questi motivi, aumentare la pressione non porta ad un corrispondente aumento della temperatura critica e della densità, come si vede dalle figure 5.18 e 5.17.

Se consideriamo solo i campioni ottenuti da polveri stechiometriche mescolate, la correlazione fra T_c e densità del campione è chiaramente positiva.

Il campione S8 ha una densità elevata in quanto prodotto a partire dalle polveri già reagite, le quali hanno però minore purezza, che si manifesta con una temperatura di transizione minore. I campioni ottenuti da polveri mescolate hanno una densità minore, proprio perché la reazione avviene per infiltrazione di magnesio nel boro, e ciò lascia della porosità residua nel campione.

Partendo da preformato di boro si opera nella regione del diagramma di fase (così come calcolato da Liu et al.) per il sistema magnesio boro in cui l' MgB_2 coesiste con una fase liquida. Sopra il preformato di boro, già con le dimensioni finali volute, sono state poste delle polveri di magnesio (in leggero eccesso rispetto alla stechiometria 1:2), le quali sono poi percolate durante lo step a 650 °C, per poi reagire quando la temperatura ha raggiunto i 850 °C. In questo modo, la densità del campione è risultata la più alta ottenuta, proprio perché si sono evitate le microporosità lasciate dalle polveri di magnesio. In alternativa alle polveri, si potrebbe partire da pezzi di magnesio bulk, visto che comunque a 650 °C il magnesio è liquido, con forse il vantaggio che avendo meno area specifica rispetto alle polveri darebbe anche contaminazione, tuttavia vi è il rischio che durante la compattazione rimangano dei vuoti con aria intrappolata.

La ricottura a soli 650 °C dei campioni S7 e S9 si è dimostrata insufficiente a ottenere diboruro di magnesio soddisfacente.

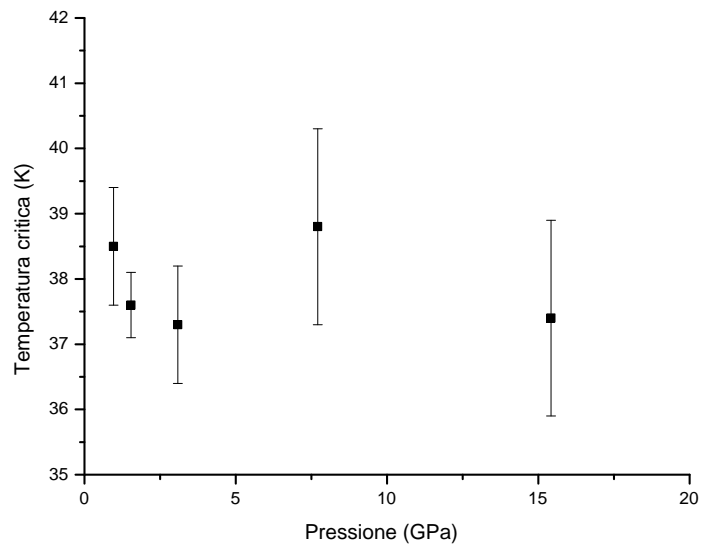


Figura 5.17: Andamento della temperatura critica con la pressione per i campioni bulk prodotti da polveri miscelate (l'errore è dato da ΔT_c)

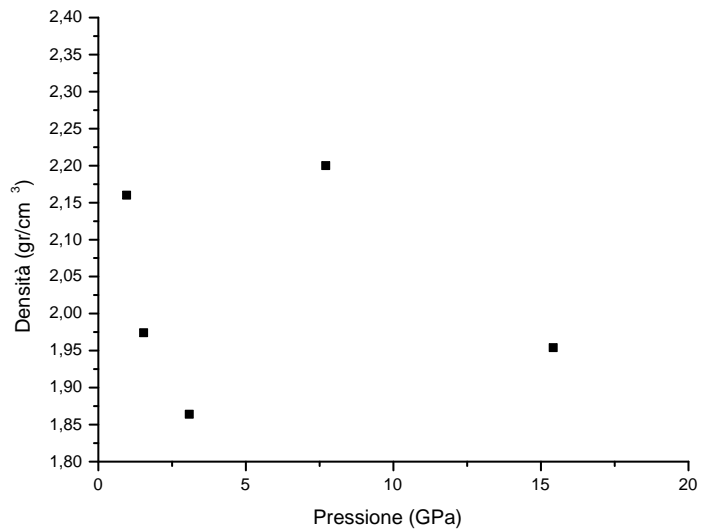


Figura 5.18: Andamento della densità con la pressione per i campioni bulk prodotti da polveri miscelate

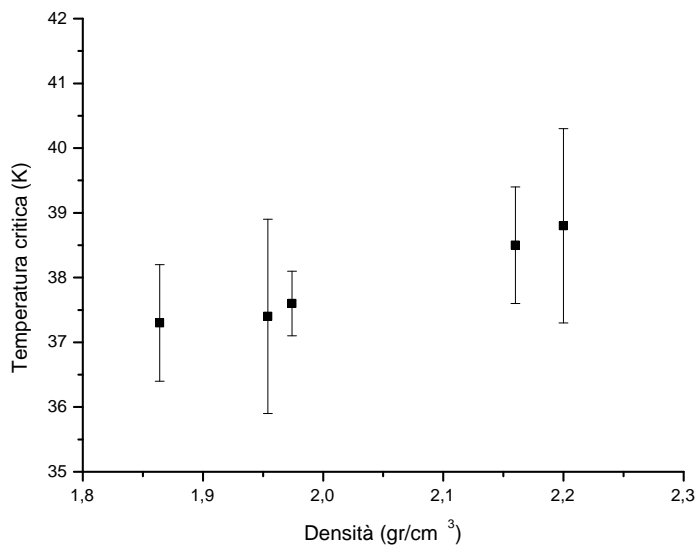


Figura 5.19: Andamento della temperatura critica con la densità per i campioni bulk prodotti a partire da polveri stechiometriche e ricotti con il ciclo A

Il campione S7 prodotto da polveri mescolate ha una debole transizione superconduttiva a circa 33 K, non è stato possibile misurarne la densità, in quanto il campione nell'apertura si è spezzato in due parti, che sono rimaste adese ai dischetti di niobio.

Il campione S9 è stato ottenuto a partire da preformato in boro, la sua densità è risultata essere molto bassa, e non ha manifestato transizione superconduttiva.

5.2.3 Analisi dei risultati ottenuti

I target prodotti sono risultati avere prestazioni (in particolare massima densità di corrente applicabile) non dissimili, e per certi versi migliori, da quelli commerciali.

Dei sistemi di produzione esaminati il più promettente è senza dubbio quello per infiltrazioni su preformato di boro, di cui va fatta una ulteriore prova, questa volta evitando contaminazione da ossigeno all'interno del contenitore.

Questo sistema infatti si è dimostrato capace di produrre target con purezza (assenza di MgO) maggiore dei target commerciali.

Per indagare ulteriormente sul ruolo della pressione, vanno prodotti contenitori in grado di resistere alle pressioni applicate, utilizzando materiali più resistenti dell'acciaio inox, come ad esempio gli acciai da tempra.

Un'altra strada intrapresa per la produzione di target prende spunto dai risultati di Nesterenko e collaboratori (3.1.3), utilizzando quindi la pressatura isostatica a caldo (con mantenimento della pressione durante raffreddamento).

È in infatti in fase di messa a punto presso il centro di ricerche Venezia Tecnologie (gruppo ENI) uno studio per l'utilizzo della loro attrezzatura per la produzione di due target, uno a partire da polveri di diboruro, l'altro a partire da un preformato di boro che verrà infiltrato da polveri di magnesio.

Al momento stiamo preparando prove preliminari di pressatura isostatica su campioni di Mg e B, prima di produrre i due target definitivi.

I cicli di temperatura e pressione decisi per la produzione di questi campioni sono mostrati nelle figure 5.20 e 5.21.

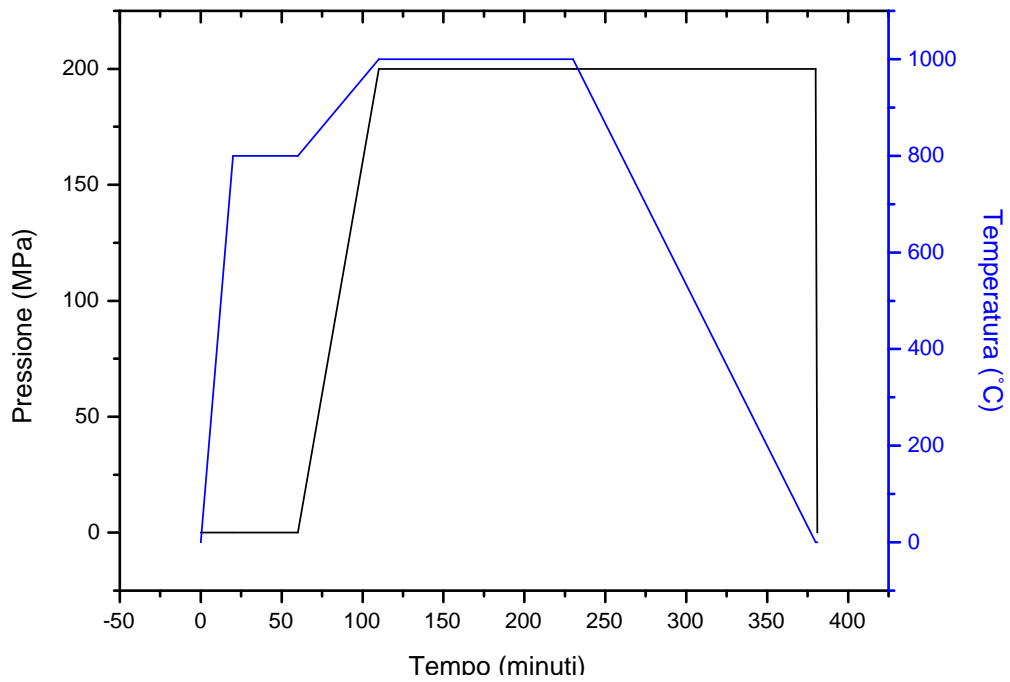


Figura 5.20: Ciclo per la pressatura isostatica a caldo di polveri di diboruro di magnesio

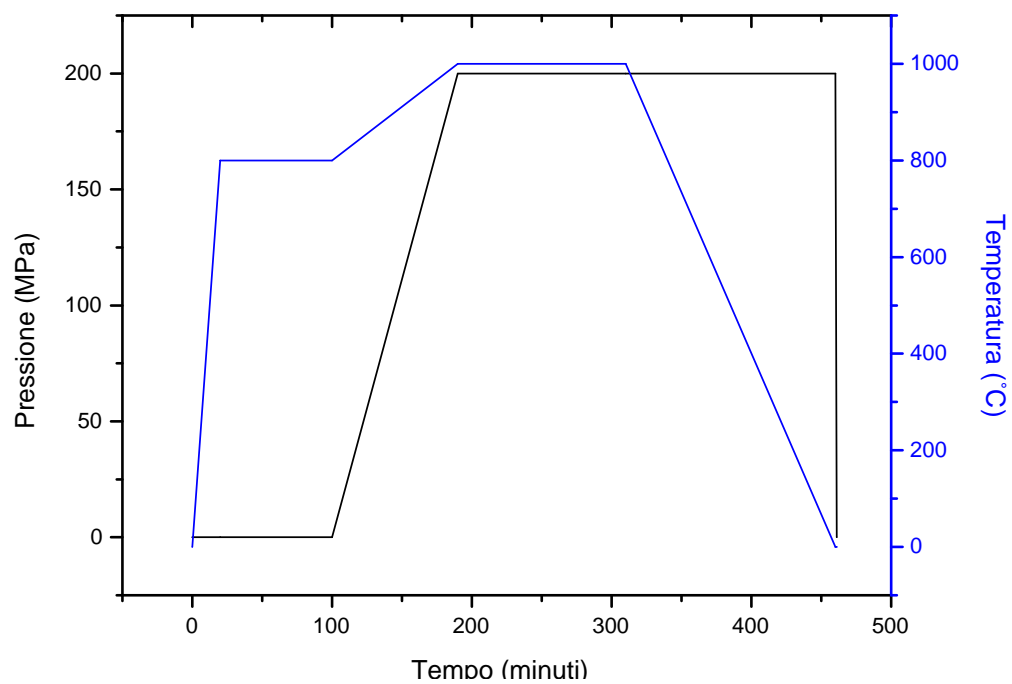


Figura 5.21: Ciclo per la pressatura isostatica a caldo di polveri stechiometriche di boro e magnesio

Capitolo 6

Produzione di film per magnetron sputtering

Molti gruppi hanno iniziato studi per la produzione di film sottili di diboruro di magnesio per sputtering, sia da target stechiometrici sia da target di boro e magnesio (cosputtering). Tuttavia l'applicazione dello sputtering per l'ottenimento di film sottili di MgB_2 senza la necessità di ricotture in atmosfera di magnesio ha incontrato grandi difficoltà, e in genere i depositi ottenuti sono scarsi e sottostechiometrici in magnesio.

L'ostacolo incontrato da chiunque abbia tentato di depositare MgB_2 per sputtering è che la temperatura necessaria per ottenere diboruro di magnesio è maggiore della temperatura a cui esso si decompone. Ad alta temperatura il diboruro di magnesio infatti ha un'alta tensione di vapore di magnesio, che desorbe dalla superficie.

Operando a basse temperature, invece, si ottengono film in cui magnesio e boro non hanno reagito, o al massimo film a bassa cristallinità.

Una possibile soluzione a questo problema consiste nel utilizzare un velocità di deposizione più alta possibile con il substrato riscaldato, in modo che il flusso di atomi in arrivo sulla superficie sia maggiore della velocità di evaporazione del composto.

Un'altro possibile approccio consiste nel depositare film da target sovrastechiometrici a freddo, per poi depositare l'ultimo strato (il più importante per le cavità in radiofrequenza) riscaldando il substrato, in modo che il magnesio in eccesso diffonda verso l'esterno, rimpiazzando il magnesio che evapora dalla superficie.

Operare con sputtering in atmosfera di magnesio permette di aumentare il flusso di atomi di magnesio con energia sufficiente a reagire con gli atomi di boro, che arrivano sul substrato. L'atmosfera di Mg può essere, data o per evaporazione da un target sovrastechiometrico, o per riscaldamento di polveri di magnesio metallico poste su un riscaldatore.

Infine è possibile utilizzare un processo in due passaggi, ricuocendo film di precursore ottenuti a bassa temperatura.

6.1 Setup sperimentale

Le deposizioni e le ricotture sono avvenute in camere da ultra-alto vuoto, con target da 50 mm di diametro montati su magnetron bilanciati.

I substrati (puliti agli ultrasuoni e risciacquati con acqua deionizzata e alcol etilico) erano incollati mediante colla d'argento.

Fra target e baseplate del magnetron è stata spalmato dell'eutettico indio - gallio per migliorare il contatto termico.

Si è però trovato che nei target compattati da polveri l'eutettico può diffondere (specie in presenza di crepe del target) fino in superficie, inquinando i film prodotti, pertanto le ultime deposizioni sono state fatte incollando il target utilizzando della colla d'argento.

Un altro problema riscontrato (specie con i target sovrastechiometrici) durante lo sputtering è la perdita di magnesio causata dal riscaldamento della superficie del target dovuta al plasma. I target da polveri sinterizzate non hanno buona conducibilità termica, quindi il raffreddamento non avviene in maniera efficiente. Il target si scalda quindi localmente, in particolare sull'anello di confinamento del plasma, da cui il magnesio evapora, creando una zona arricchita in boro.

Il colore del plasma può essere associato anche alle specie prevalente nel plasma: esso è di colore giallo nello sputtering di boro, verde nello sputtering di magnesio e blu durante lo sputtering di MgB_2 .

Nei target sovrastechiometrici il magnesio in eccesso (presente come metallo e non legato al boro) diffonde verso la superficie, dove evapora. A causa di questo meccanismo la composizione del target cambia durante la vita operativa, depauperandosi in magnesio.

Lo sputtering in atmosfera di argon è stato effettuato con i substrati posti sul un fornello in asse con il magnetron, con una distanza dal target di circa 4-5 cm, al di fuori della zona di confinamento del plasma (figura 6.1).

Le prove di sputtering reattivo in atmosfera di magnesio sono state fatte con una configurazione leggermente diversa: in questo caso il fornello (di diametro maggiore del precedente) ha due schermi, che si prolungano fino allo schermo del magnetron, in modo da creare un volume in cui la temperatura sia abbastanza uniforme, e non vi siano zone fredde sulle quali il magnesio possa condensare, come mostrato in figura 6.2.

Le ricotture sono state eseguite con diverse modalità, sia con il film esposto all'aria, sia con il film avvolto in un foglio di niobio o fra due lamine di niobio, sia infine in un contenitore di niobio.

6.2 Deposizioni senza riscaldamento del substrato

Sono state fatte alcune prove di deposizione a freddo, senza riscaldamento del substrato, sia con sputtering DC che RF, con target diversi.

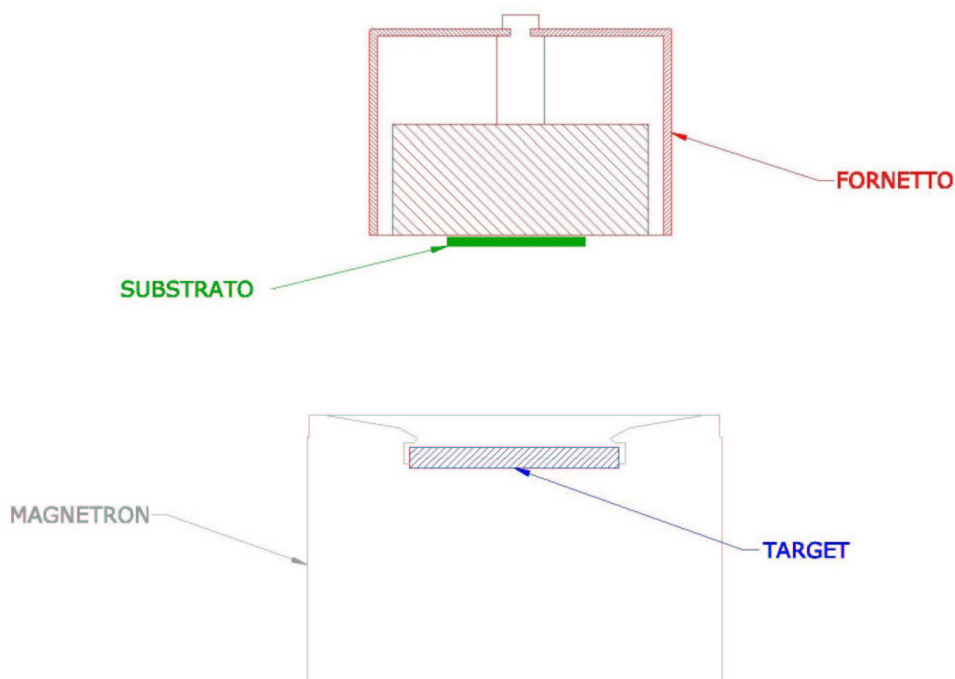


Figura 6.1: Schema dello sputtering in atmosfera di argon

Sputtering in corrente continua Da un target ottenuto da polveri di MgB_2 sinterizzate è stata fatta una deposizione su quattro substrati di quarzo amorfo a 0.55 A, 730 V, con pressione di Argon di 6.3×10^{-1} Pa, per 10 minuti (**film DC1**).

La scarica era stabile e di colore blu. L'analisi diffrattometrica mostra solo magnesio come fase cristallina (figura 6.3).

Tre dei campioni ottenuti sono stati ricotti.

Si è quindi cambiato target, passando ad un target di composizione $2\text{Mg} + \text{MgB}_2$ (pressato a 400 MPa, ricotto a 650°C), con cui sono stati depositati due campioni a freddo.

Il primo film (**film DC2**) è stato depositato a 1 Pa di pressione di Ar, e circa 1 A di corrente. La scarica era di colore verde intenso. La tensione è salita durante la deposizione (durata 20 minuti), passando dagli iniziali 210 V fino ad arrivare a 750 V. Questo fenomeno è imputabile all'impovertimento in magnesio da parte della superficie del target.

Il film ottenuto è risultato privo di magnesio metallico o diboruro di magnesio, e l'unica fase presente nel diffrattogramma è l'ossido di magnesio.

Provando ad ottenere un secondo film (**film DC3**) con lo stesso target (a 7 Pa di Ar), cercando di salire con la corrente (e quindi con il rate di sputtering) fino a 2 A si è manifestato ancora l'aumento della tensione necessaria per mantenerla stabile.

Durante la deposizione si sono manifestati molti archi, e una volta aperta la

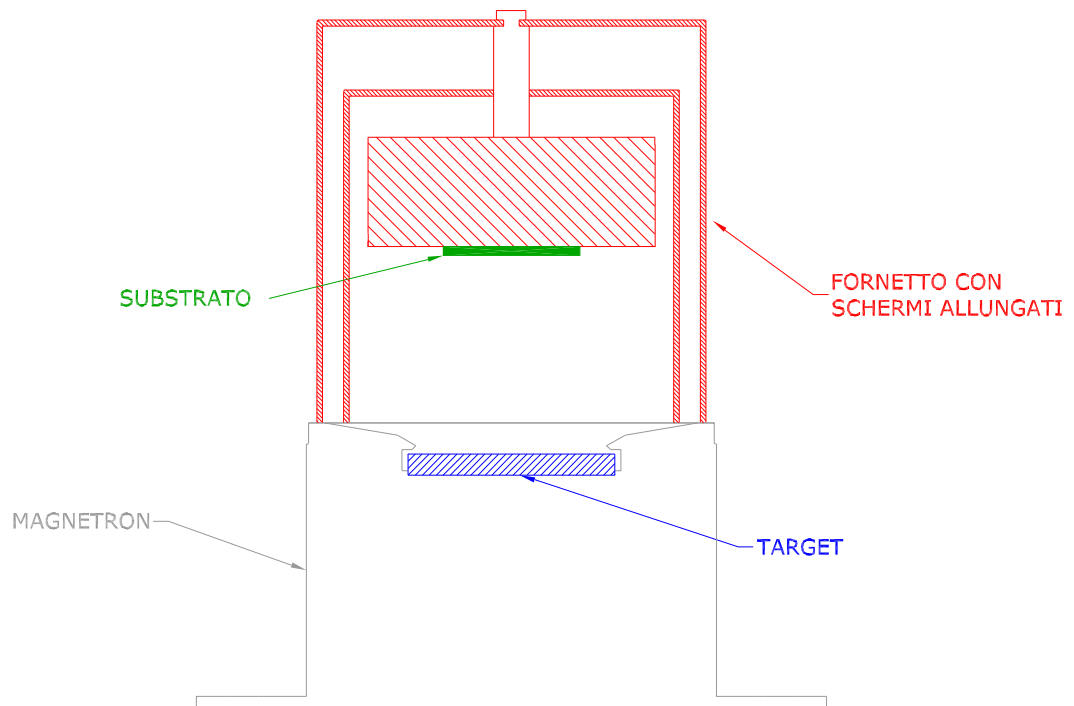


Figura 6.2: Schema dello sputtering in atmosfera di magnesio

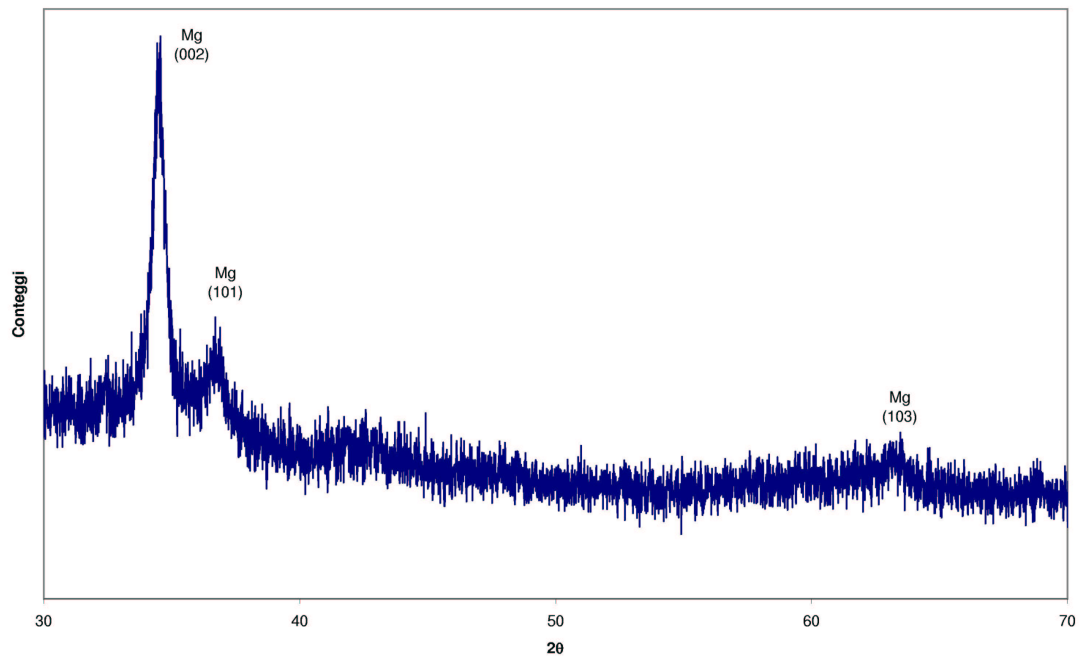


Figura 6.3: Diffratogramma del campione ottenuto a 0.55 A, 730 V

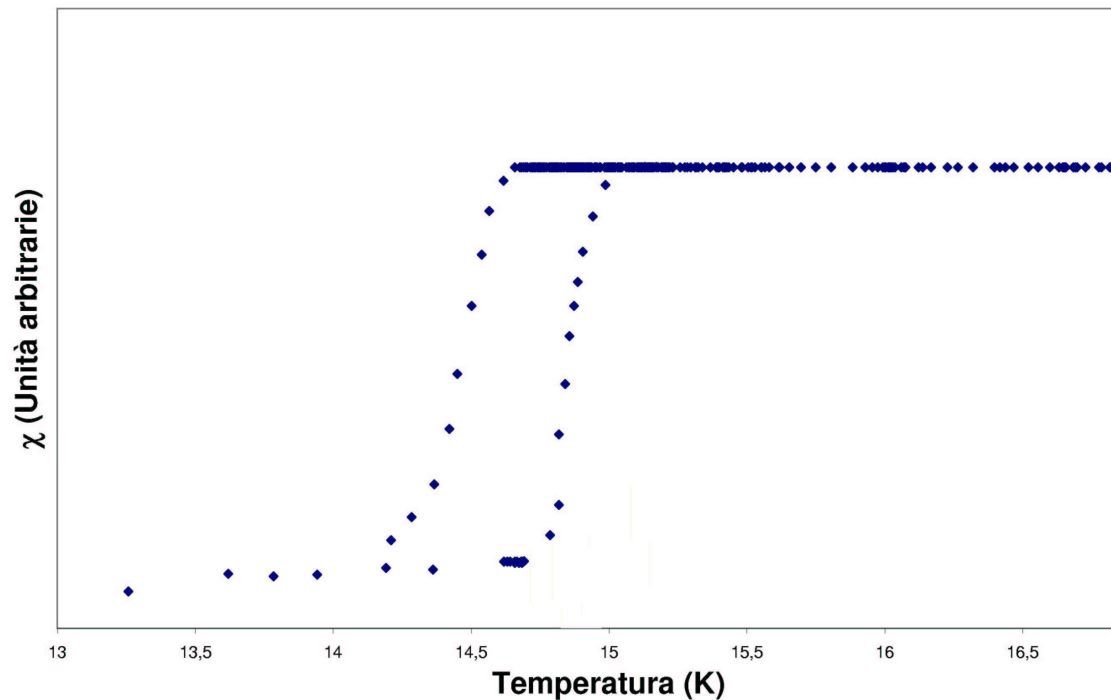


Figura 6.4: Transizione superconduttiva del campione sputterato a freddo (**film DC4**). La transizione a T_C più alta è avvenuta in raffreddamento, l'altra in riscaldamento.

camera, si è visto che il target si era spezzato (figura 5.7). Il film è quindi risultato contaminato da indio e altre fasi non identificate.

Utilizzando un target ottenuto per reazioni fra polveri stechiometriche (pressato a 1.4 GPa, trattato a 950 °C per 4 ore), sono state fatte due deposizioni.

Durante la prima (**film DC4**) (a 1 A, 600 V, $P_{Ar}=7$ Pa), il magnetron ha manifestato una forte tendenza a produrre archi, e quindi è comparso un corto circuito fra massa e target dopo circa 5 minuti. Lasciato spento per circa 25 minuti, l'isolamento si è ripristinato. Lo sputtering è quindi proseguito a una pressione ridotta (0.7 Pa), a 0.3 A e 800 V.

Il film prodotto presentava due picchi attribuibili alla presenza di MgB_2 . Ne è stata quindi misurata la temperatura critica induttivamente, ottenendo una debole transizione a 15 K (figura 6.4). Riprovando ad effettuare la transizione in riscaldamento, si è ottenuta una temperatura critica minore (14.5 K).

La superficie del campione (figura 6.5) mostra molti piccoli grani condensati, con fratture che si estendono in profondità.

Riprovando a misurare il campione la transizione non era più visibile, in quanto la misura aveva distrutto la fase di MgB_2 , infatti anche nel diffrattogramma i picchi dell' MgB_2 sono scomparsi. È noto in letteratura [17] che l'acqua è dannosa per

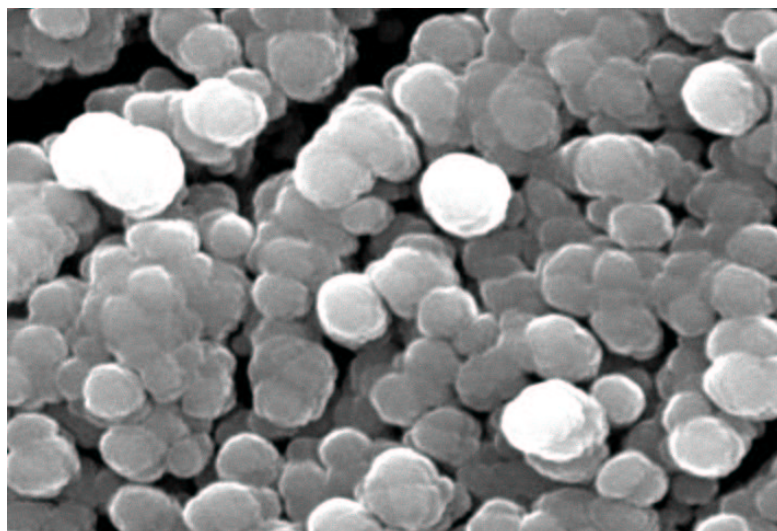


Figura 6.5: Microfotografia del campione superconduttivo a 15 K (**film DC4**). L'immagine copre un'area di 15x20 micron

i film di MgB_2 , e in particolare comporta la distruzione della fase superconduttiva quando questa è presente sotto forma di piccoli cristalliti. Questo fenomeno è evidente nel diffrattogramma 6.6, in cui si vede che il picco (100) dell' MgB_2 è quasi del tutto scomparso.

Un'altra prova della reazione che si ha all'interno dell'inserito per le misure di temperatura critica è il fatto che rimisurando con il picnometro i campioni massivi (5.2.2) si è notato un'aumento della loro densità del 20-30%, proprio a causa dell'esposizione all'acqua subita.

La seconda deposizione (**film DC5**) è avvenuta a 1.2 A, 750-800 V, con pressione di Argon di 6 Pa, per 5 minuti. La scarica era di colore verde, e manifestava archi occasionali. L'analisi diffrattometrica mostra la presenza di magnesio e ossido di magnesio, ma anche una forte contaminazione da parte dell'eutettico. Aprendo la camera si è infatti trovata una crepa sul target.

Con un target commerciale stechiometrico, (prodotto dalla Superconductive Materials) si è depositato un film ad alto rate (pressione di argon 15 Pa, 6 A, 410 V), con sputtering DC pulsato per 6 minuti, ottenendo un film superconduttivo, con T_c di 9 K, e ΔT_c di 2 K (**film DC6**). Nella deposizione il target si è criccato in più punti, rendendolo inutilizzabile.

Sputtering in radiofrequenza Con il target prodotto da polveri di MgB_2 , sono stati eseguite tre prove di sputtering rf, tutte alla stessa pressione (8 Pa).

La prima è stata fatta a 100 W per 20 minuti ($V_{BIAS}=100$ V), ottenendo come effetto solo di colorare leggermente il substrato.

La seconda e la terza sono state fatte a potenza maggiore una a 600 W per 9 minuti ($V_{BIAS}=400$ V) e l'altra a 650 W per 7 minuti ($V_{BIAS}=450$ V), denominati

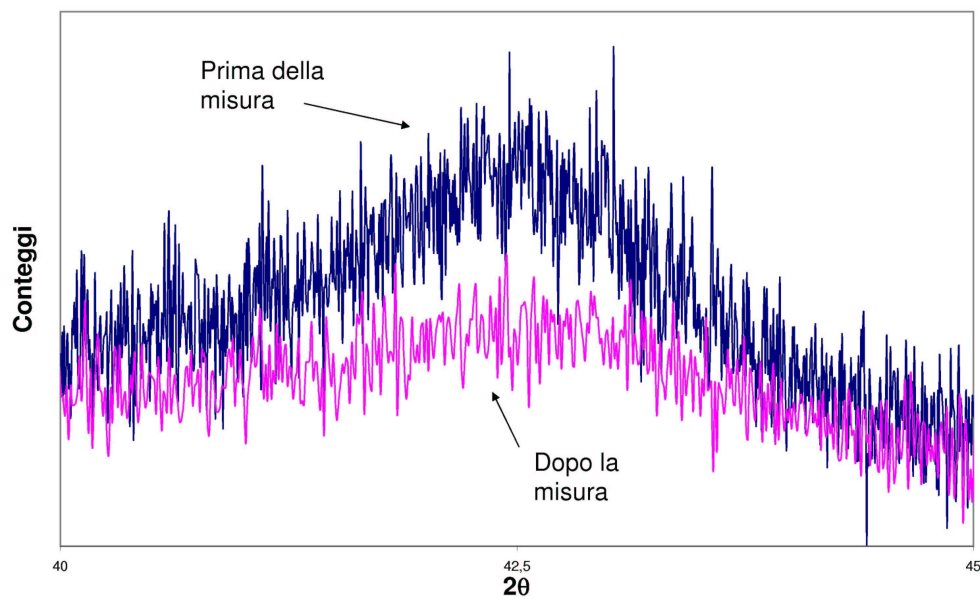


Figura 6.6: Picco (100) dell' MgB_2 prima e dopo la misura di transizione superconduttiva

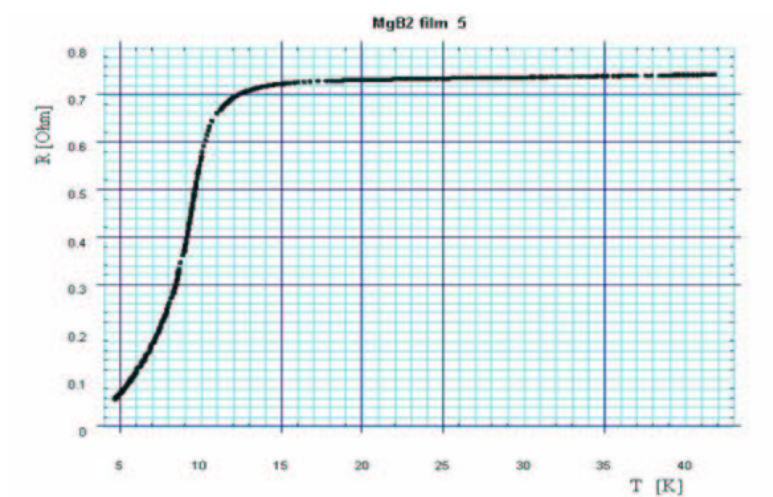


Figura 6.7: Transizione superconduttiva a 9 K del campione sputterato ad alto rate. (**film DC6**)

film RF1 e **film RF2**. In entrambi i casi si sono ottenuti dei film con magnesio metallico e un piccola percentuale di ossido di magnesio (vedi figura 6.8).

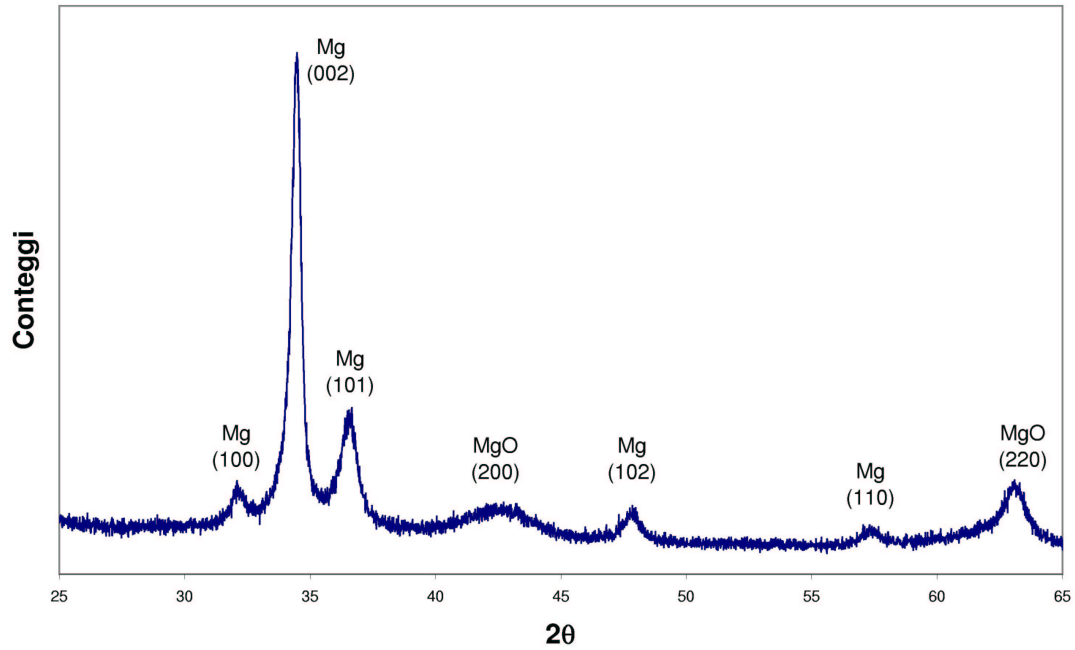


Figura 6.8: Film ottenuto per sputtering RF a freddo a 650 W, con pressione di argon di 8 Pa (**film RF2**).

Uno di questi due film è stato ricotto, mentre dell'altro si è provato a misurare una eventuale transizione superconduttiva (i picchi di magnesio e MgO possono mascherare quelli del diboruro di magnesio), ma il campione non è risultato essere superconduttivo.

Conclusioni Con lo sputtering a freddo sia in DC che RF si sono prodotti film che contengono sia amorfo che magnesio metallico.

Lo sputtering RF permette di avere un plasma più stabile con minore probabilità che si innescino archi, ma il rate di deposizione è ridotto rispetto allo sputtering in corrente continua. Si è anche ottenuto un campione debolmente superconduttore, anche se è possibile che la fase superconduttrice si sia depositata durante uno degli archi, visto che il risultato non è riproducibile.

Operando senza riscaldare il substrato è estremamente difficile ottenere diboruro di magnesio senza una successiva ricottura.

6.3 Deposizioni con riscaldamento del substrato

Sono stati eseguiti diversi tentativi di sputtering con riscaldamento del substrato, tuttavia il riscaldamento da parte del fornello fa sì che il magnesio che evapora tenda a mandare in corto il magnetron, depositandosi fra lo schermo del magnetron e il target.

Allontanando lo schermo dal magnetron, è stato possibile effettuare due deposizioni, utilizzando un target prodotto a partire da polveri stechiometriche.

La prima (**film HDC1**) è stata fatta con una temperatura del substrato di circa 400 °C, una pressione di Ar di 6.6 Pa, una corrente di 1 A, e tensione di 700 V.

La seconda (**film HDC2**) è stata fatta a 2 Pa, 1A, 800 V, con temperatura del substrato di 150 °C.

Entrambe risultano contaminate da acciaio, poiché probabilmente lo schermo è stato allontanato troppo dal baseplate, con la formazione di plasma parassita fra i due.

La deposizione fatta a temperatura maggiore presenta anche una piccola quantità di MgB_2 (figura 6.9).

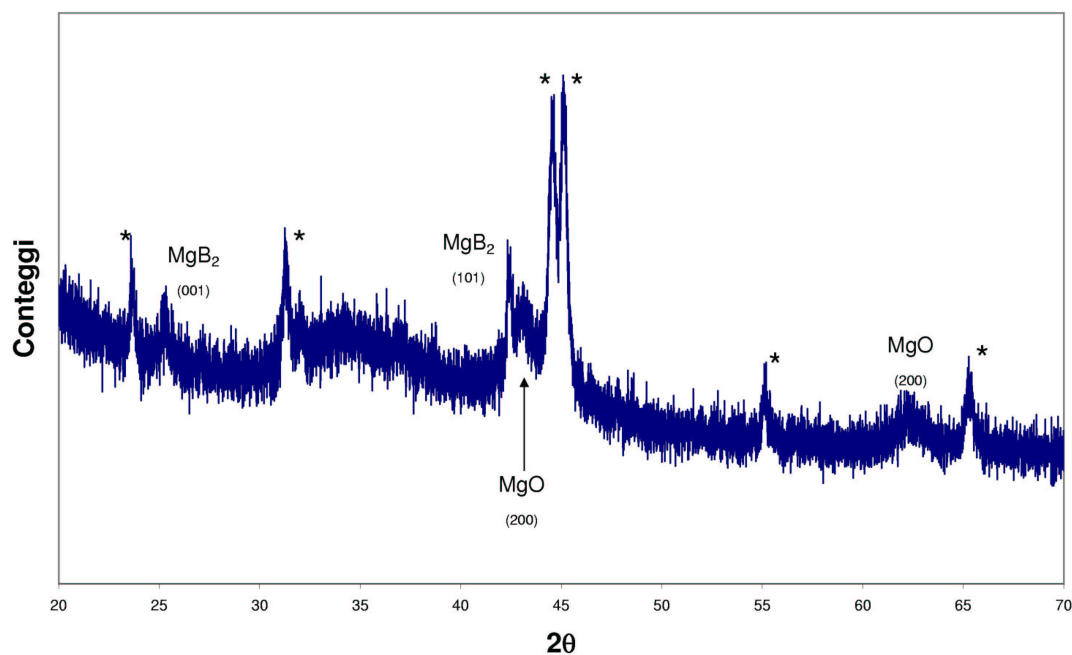


Figura 6.9: Film ottenuto per sputtering con temperatura del substrato di 400 °C (**film HDC1**). I picchi indicati con * sono stati attribuiti a contaminazioni dallo schermo in acciaio.

Il migliore risultato si è ottenuto utilizzando un target $2\text{Mg}+\text{MgB}_2$, con una temperatura del substrato di 500 °C. La pressione di argon era pari a 7.3 Pa, con

una corrente di 0.5 A, 200 V: Dopo circa un minuti si sono cominciati a produrre archi, e la deposizione è durata altri 2 minuti. In questo modo si è ottenuto un film che aveva scarsa adesione sul substrato, ma che ha una temperatura di transizione di ben 30 K (figura 6.10).

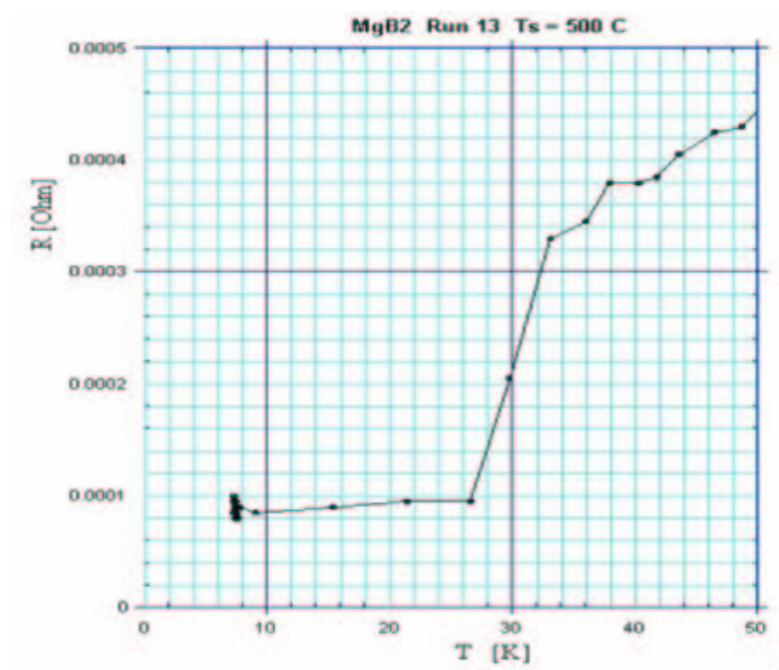


Figura 6.10: Transizione superconduttiva a 30 K del campione sputterato con $T_S=500$ °C. (film HDC3)

Rimisurando il campione si è ottenuta una temperatura di transizione ancora minore. Successivamente il campione non è risultato più superconduttivo.

6.4 Deposizioni in atmosfera di magnesio

Un altro modo per aumentare il flusso di magnesio che arriva sul target è quello di operare in atmosfera di magnesio, facendo quindi sputtering reattivo di MgB₂.

Per ottenere la pressione parziale di magnesio necessaria per avere sputtering, è possibile sia utilizzare una sorgente esterna di Mg sia l'evaporazione da target sovrastechiometrici.

Evaporazione da polveri di magnesio metallico È quindi stato progettato e realizzato un fornello con forma di cilindro cavo, con una cava interna dove appoggiare polvere di magnesio da far evaporare (figura 6.11).

Tuttavia, data la forma del fornello, non è stato possibile pressare adeguatamente le polveri ceramiche che inglobano il conduttore, e l'alta porosità residua



Figura 6.11: Fornetto per lo sputtering in atmosfera di magnesio. Nella cava viene inserita la polvere di magnesio da fare evaporare

crea una fuga virtuale, per cui non è possibile ottenere un buon grado di vuoto con questo fornello.

Auto accensione del plasma tramite desorbimento termico di Mg In mancanza di una sorgente esterna di magnesio, si è utilizzato il target stesso come fonte di magnesio: accendendo il fornello dove sono incollati i substrati, del magnesio comincia ad evaporare dal target, creando una pressione sufficiente ad innescare il plasma, il quale poi riesce ad autosostenersi.

Per mantenere la pressione di magnesio in camera le deposizioni sono state fatte chiudendo la valvola metallica della camera, cioè in vuoto statico.

Utilizzando target sovrastechiometrici in magnesio, sono state fatte diverse prove.

Target Mg+MgB₂ Con un target di composizione Mg+MgB₂, e una temperatura del substrato di circa 450 °C (fornello alimentato a 60 W) si ha che la pressione di magnesio che si forma è troppo alta, per cui si ha che a circa 2 A di corrente di sputtering si ha un potenziale fra target e massa di soli 200-240 V.

Le prove di deposizione effettuate in queste condizioni hanno dato risultati

insoddisfacenti, infatti il deposito ottenuto è pressoché nullo anche per tempi di deposizione di circa 30-40 minuti.

Con lo stesso target, ma spegnendo il fornello appena innescato il plasma, è stato depositato un campione mediante 6 cicli RF a 500-800 W (**film MGRF**), distanziati 5 minuti l'uno dall'altro e ciascuno di durata 5 minuti.

Si è avuto un deposito consistente, ma amorfo, che è stato ricotto.

Target 2Mg+MgB₂ Dei risultati si sono ottenuti con un target ancora più ricco in magnesio (2Mg+MgB₂), accendendo il fornello solo per il tempo necessario ad innescare il plasma, visto che comunque gli schermi del fornello fanno sì che la potenza dissipata dal target non venga dispersa ma riscaldi il volume fra target e superficie del fornello, e quindi anche i substrati.

In questo caso la temperatura del substrato è di circa 300-350 °C.

Con sputtering DC (3 A, 300 V, 30 minuti), si sono ottenuti due campioni, uno su acciaio e uno su zaffiro (**film 2MGDC**).

Il campione su acciaio (**film 2MGRF1**) mostra al diffrattometro solo i picchi del substrato e dell'ossido di magnesio.

Il campione su Al₂O₃ (**film 2MGRF2**) mostra (figura 6.12) la presenza di magnesio metallico, ossido di magnesio e una piccola quantità di diboruro di magnesio, più dei picchi non identificati.

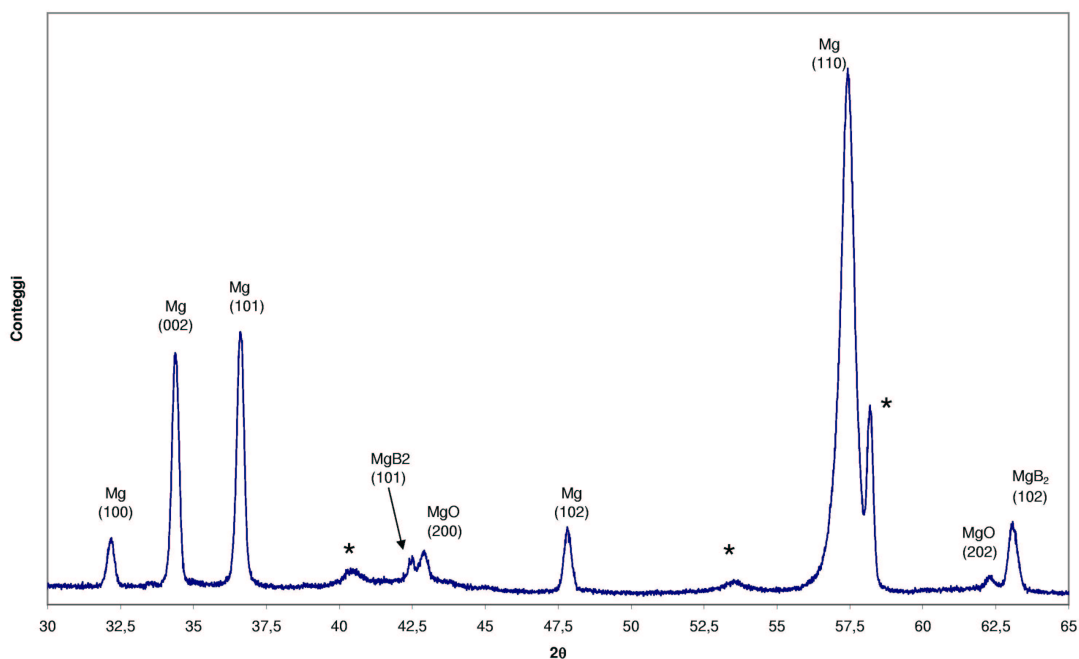


Figura 6.12: Diffrattogramma di campione ottenuto per sputtering in atmosfera di magnesio (**film 2MGRF2**).

Una prova immediatamente successiva a questa, con lo stesso target e sempre

con fornello spento dopo l'innesco del plasma, di sputtering RF a 800 W su quarzo ha prodotto il campione **film 2MGRF3** il cui diffrattogramma è mostrato in figura 6.13. Il fluoro proviene dalla guarnizione di Viton (che è un polimero fluorurato), che nel magnetron garantisce sia l'isolamento elettrico che la tenuta da vuoto.

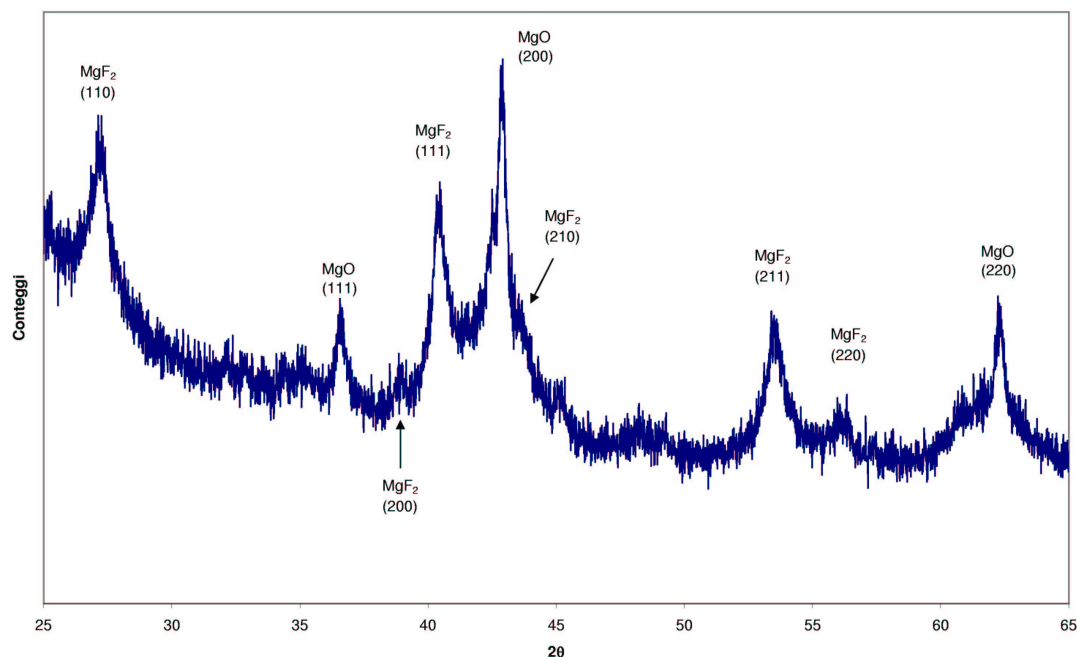


Figura 6.13: Sputtering in atmosfera di magnesio: corrosione della guarnizione di Viton

Smontando il magnetron, si è scoperto che la guarnizione era stata danneggiata da un arco, prodottosi quando del vapore di magnesio si è condensato sul Viton, causando un arco localmente.

Conclusioni È stata dimostrata la possibilità di ottenere film per self-sputtering da target sovrastechiometrici, tuttavia rimangono dei problemi da affrontare per poter applicare questa metodologia alla produzione di film di MgB₂.

Il problema principale da affrontare è il controllo dei parametri dello sputtering, in quanto essi sono tutti interdipendenti, per cui non è possibile regolare la potenza di sputtering indipendentemente dalla pressione di magnesio.

Inoltre la configurazione utilizzata limita la temperatura alla quale è possibile portare il substrato, perché come si è visto se si scalda il substrato la pressione di magnesio sale eccessivamente.

Va completato lo sviluppo di un modo per poter regolare la pressione di magnesio indipendentemente (almeno entro certi limiti) dalla temperatura del substrato e dalla potenza di sputtering.

Un altro problema da affrontare è la condensazione del vapore di magnesio sulla guarnizione di Viton e gli archi che ne derivano.

6.5 Deposizioni seguite da ricottura

Depositi su quarzo Un modo efficace per ottenere film di diboruro di magnesio è ricuocere un film precursore ottenuto a bassa temperatura del substrato. Il precursore può essere o un film di boro o un film ottenuto da un target di diboruro di magnesio (eventualmente arricchito in magnesio). Durante la ricottura può essere utilizzata una sorgente di magnesio che sopperisca alle perdite per evaporazione.

Partendo da tre campioni ottenuti nelle stesse condizioni di deposizione (**film DC1**), che al diffrattometro mostravano come unica fase cristallina il magnesio metallico (figura 6.3), si sono applicate tre distinte modalità di ricottura.

Il primo campione (**film AN1**) è stato ricotto a 800 °C per 5 minuti a 1 atmosfera (10^{-5} Pa) di argon. Nella figura (6.14) è mostrato il diffrattogramma del campione: le uniche fasi cristalline presenti sono l'ossido di magnesio e il siliciuro di magnesio.

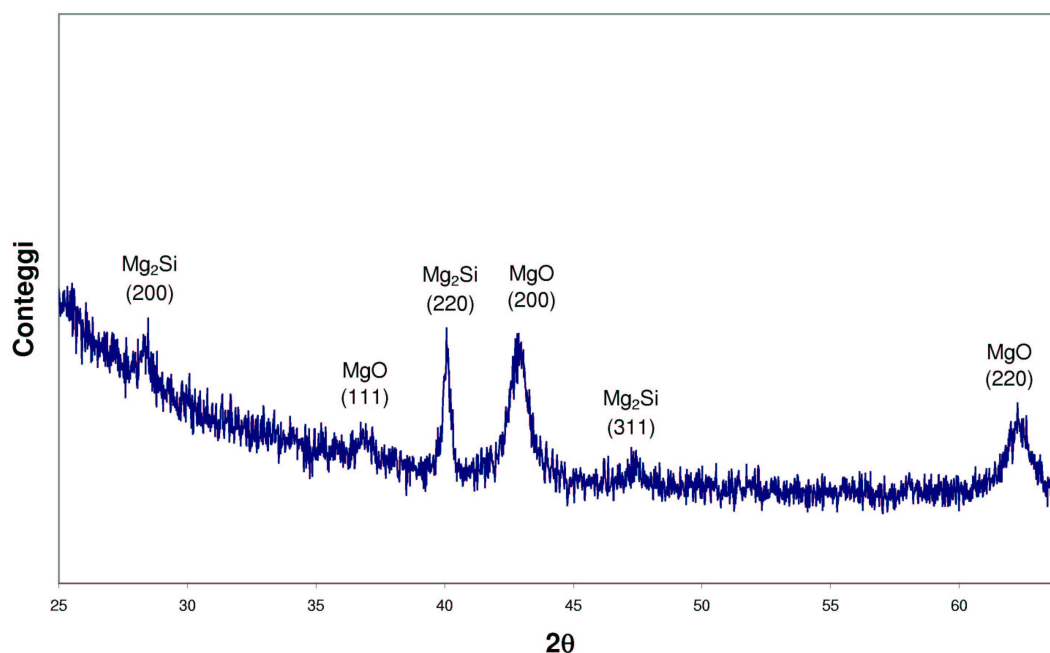


Figura 6.14: Film depositato su quarzo e ricotto a 800 °C per 5 minuti (**film AN1**)

Il secondo campione (**film AN2**) è stato ricotto a 850 °C (circa 10 minuti), mettendolo fra due piatti di niobio serrati con delle viti, in modo da ridurre l'evaporazione del magnesio. Dal diffrattogramma (figura 6.15) si trova che le fasi presenti sono silicio, ossido di magnesio e silicato di magnesio. Questo campione è

risultato essere conduttore ed è stato esaminato in microscopia elettronica: come si vede in figura 6.16 (ottenuta a basso ingrandimento (240x)) ha una superficie irregolare e fratturata, con isole cresciute su un fondo localmente planare. Un ingrandimento della superficie a 2000x (figura 6.17) mostra ancora più in dettaglio le fratture, dovute probabilmente a diversi coefficienti di dilatazione termica fra film e substrato.

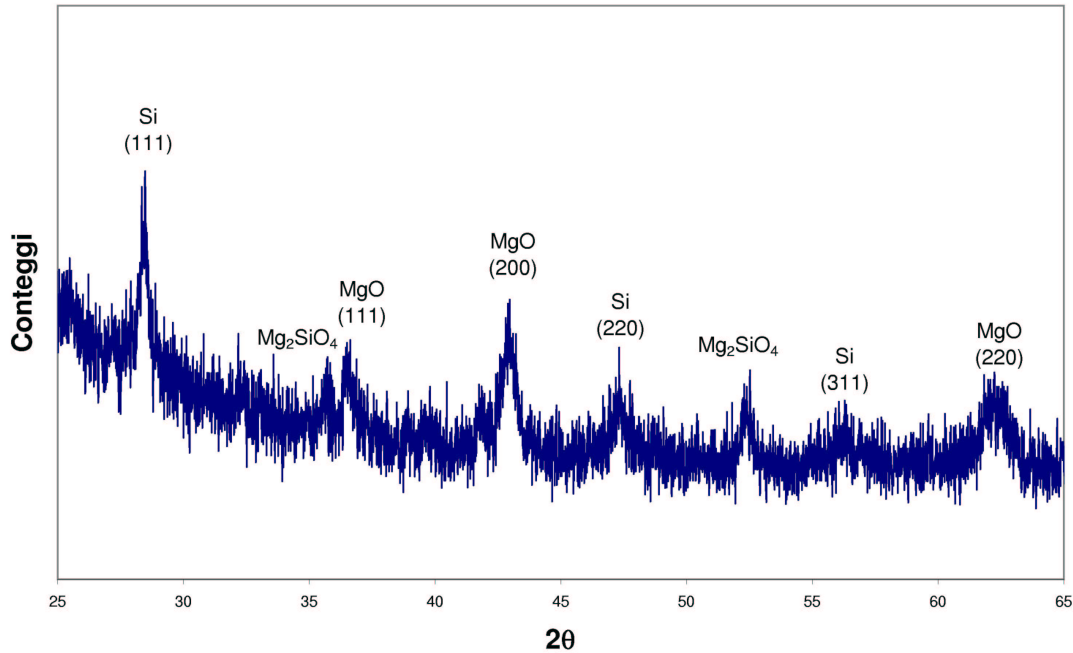


Figura 6.15: Film depositato su quarzo e ricotto a 850 °C (**film AN2**).

Il microscopio elettronico mostra inoltre che la parte planare è più ricca in silicio (è in rapporto atomico 3:1 con il magnesio), mentre le isole hanno un rapporto 1:1 fra silicio e magnesio. Probabilmente la parte planare contiene silicio metallico e silicato di magnesio, mentre le isole contengono l'ossido di magnesio e il silicato.

Il terzo film (**AN3**) è stato ricotto a 800 °C per 40 minuti, utilizzando oltre ai piatti di niobio una fetta di magnesio sopra il campione. Questo film contiene (figura 6.18) silicio, ossido di magnesio e siliciuro di magnesio.

Da queste tre ricotture si è trovato che il quarzo è un substrato ad alta temperatura incompatibile con la produzione di diboruro di magnesio, poichè il magnesio reagisce con il quarzo a dare silicati, inoltre riduce il silicio a silicio metallico e siliciuro, con la formazione di ossido di magnesio.

Depositi su Al_2O_3 Data l'incompatibilità fra i depositi ottenuti su quarzo fuso e l'alta temperatura, le ricotture successive alla prime tre sono state eseguite su film ottenuti su Al_2O_3 (*r-cut*, ovvero non lungo una precisa direzione cristallografica).

Sono stati sottoposti a ricottura i film **RF2** e **MGRF**.

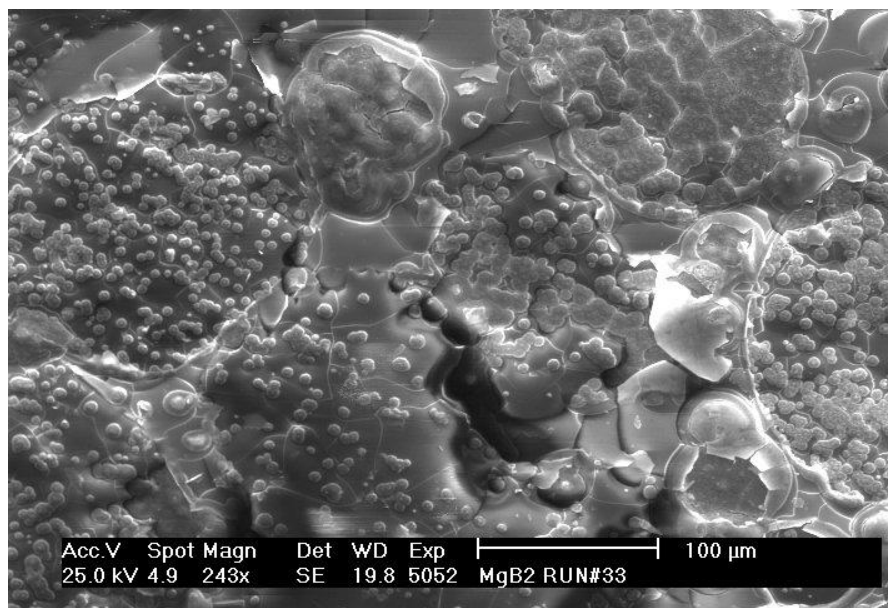


Figura 6.16: Fotografia al microscopio elettronico (240x) del **film AN2**.

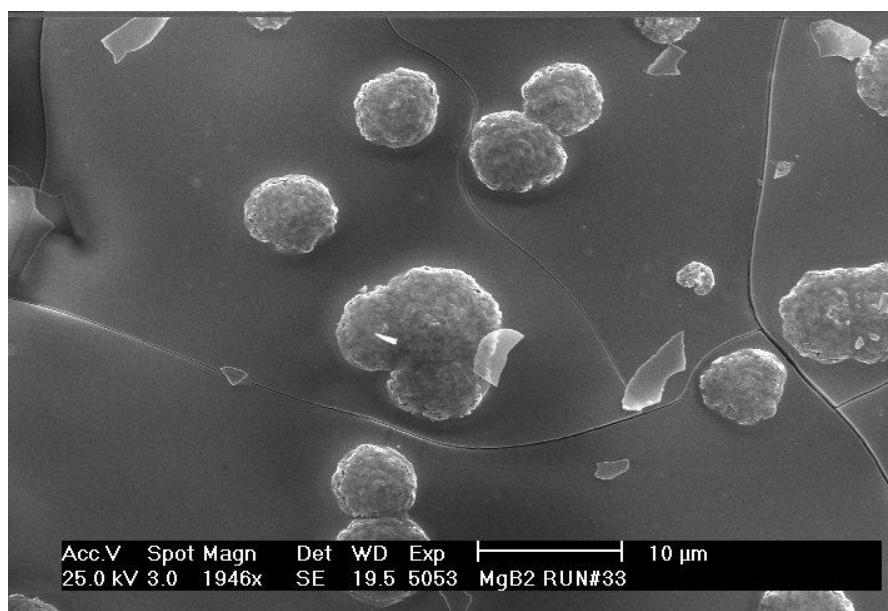


Figura 6.17: Fotografia al microscopio elettronico (2000x) del (**film AN2**). Le parti planari sono hanno un rapporto Si:Mg di 3:1, le isole di 1:1.

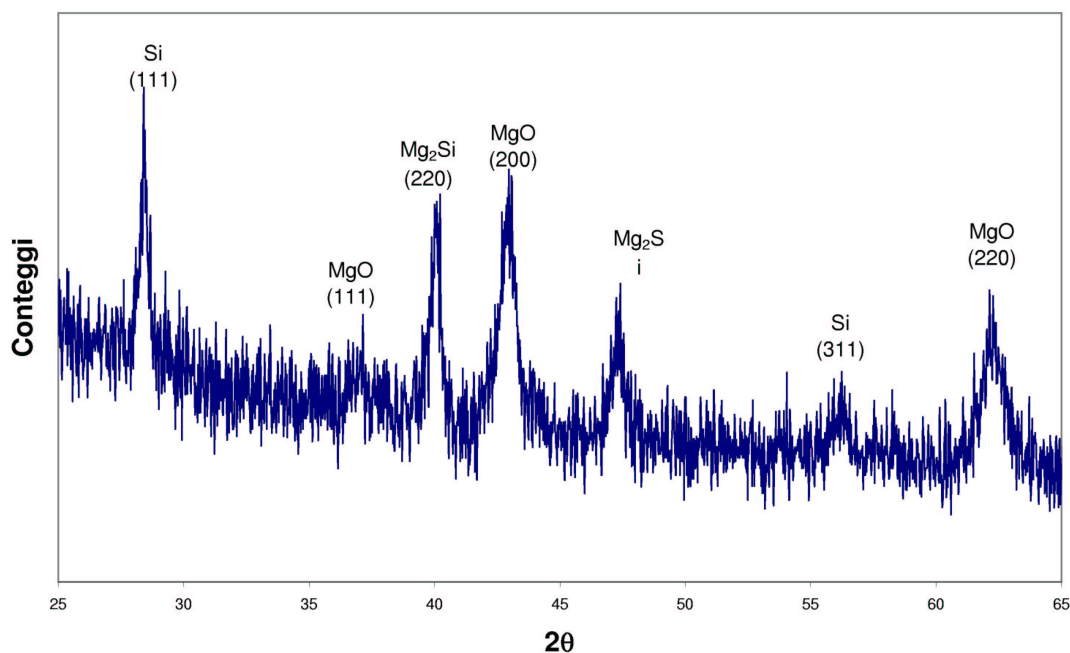


Figura 6.18: Film depositato su quarzo e ricotto a 800 °C per 40 minuti (**AN3**).

Il primo film è stato semplicemente avvolto in una lamina di niobio e riscaldato a 850 °C per 15 minuti. Il campione è risultato essere completamente ossidato.

Per il secondo film è stato sviluppato un contenitore di niobio (figura 6.19). Il coperchio di questo contenitore non è a tenuta stagna, ed è un po' più largo del bicchiere, che ha i bordi frastagliati. In questo modo è possibile pompare il bicchiere, e nello stesso tempo avere una pressione di magnesio sufficiente durante la ricottura. Una lamina di niobio tiene sospesi i campioni a circa metà dell'altezza del bicchiere, mentre le polveri di magnesio vengono messe sul fondo.

La ricottura del secondo film ha dato anch'esso un campione ossidato, tuttavia essendo il campione di partenza amorfo, non è possibile sapere se questo sia dovuto al campione iniziale o al processo di ricottura.

Ricottura di film di boro È possibile produrre film di MgB_2 anche per ricottura di film di boro, in atmosfera di magnesio.

I film di boro sono stati prodotti per sputtering RF a 2 Pa, 400 W di potenza per 20 minuti. Il deposito ottenuto non è molto abbondante (circa 0.3 micron). Lo sputtering è risultato essere particolarmente stabile, l'unico problema è stato dato dal cavo che collegava magnetron a matching box, che è risultato sottodimensionato e si è surriscaldato, con deformazione del dielettrico e corto circuito del cavo.

I film sono inizialmente amorfi, di colore giallo-ocra.

La ricottura è avvenuta nel contenitore di niobio precedentemente utilizzato, facendo particolare attenzione all'ottenimento di un vuoto il migliore possibile.

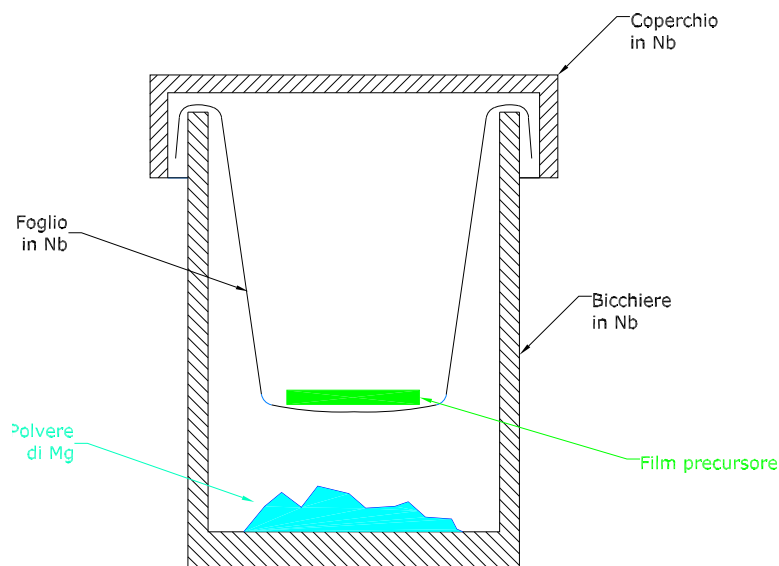


Figura 6.19: Bicchiere per le ricotture in atmosfera di magnesio

Pertanto la camera è stata pompata per 4 giorni, con baking a 120-150 °C. Il grado di vuoto ottenuto è stato pari a 3.9×10^{-7} Pa (3.9×10^{-9} mbar).

La ricottura è stata fatta a 750 °C per 15 minuti, e il raffreddamento è avvenuto in Ar a pressione atmosferica. Il film così ottenuto ha spessore modesto, per la scarsa quantità di boro iniziale. In figura 6.20 è mostrato lo spettro di diffrazione del campione.

Oltre al diboruro il film contiene magnesio metallico. Non ne è stata misurata la temperatura di transizione, in attesa di avere a disposizione un sistema per la misura delle T_c migliorato.

6.6 Futuri sviluppi

Oltre alle tecniche esaminate, vi sono altre strade che si possono intraprendere per lo sputtering di diboruro di magnesio.

Lo scrivente ha costruito un doppio magnetron (figura 6.21) da inserire nella quarta camera del sistema utilizzato. Disponendo secondo lo schema di figura 6.22 questo magnetron e un fornello a forma di cilindro cavo, è possibile ottenere una configurazione tale per cui il film è costretto a depositarsi sui substrati, visto che si minimizza la superficie a temperatura minore sui cui il magnesio può condensare.

Sui due magnetron (che possono essere alimentati indipendentemente) si possono montare target in varie combinazioni: un target di boro e uno di magnesio, due target stechiometrici di diboruro, oppure uno di MgB_2 e uno di magnesio. Questo metodo richiede lo sviluppo di un fornello opportuno su cui appoggiare i substrati.

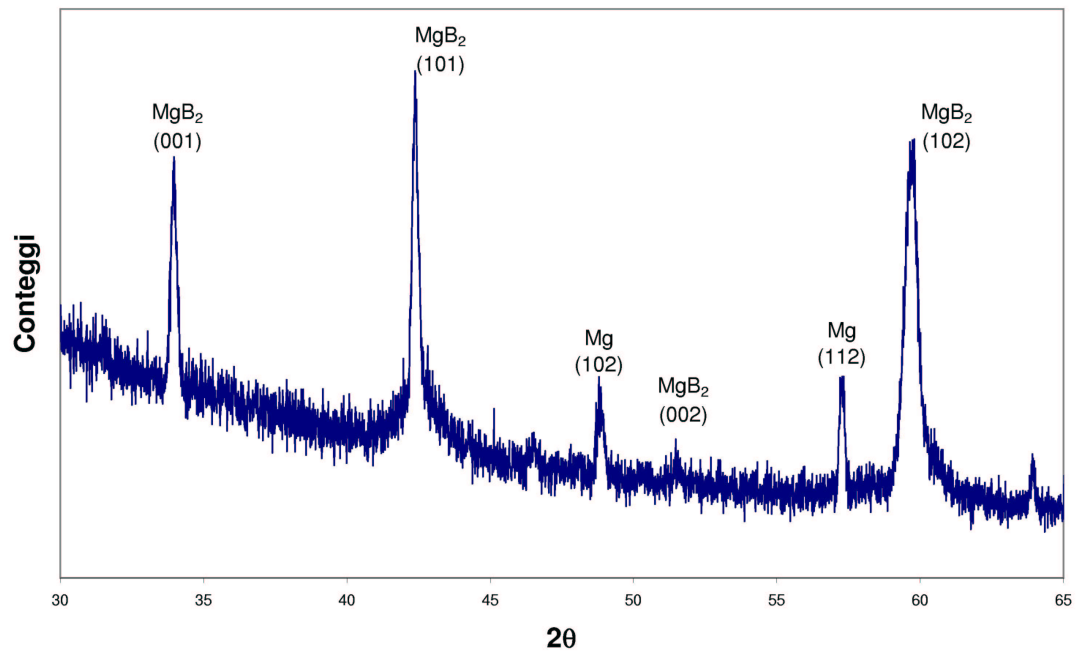


Figura 6.20: Film di boro ricotto in atmosfera di magnesio



Figura 6.21: Doppio magnetron

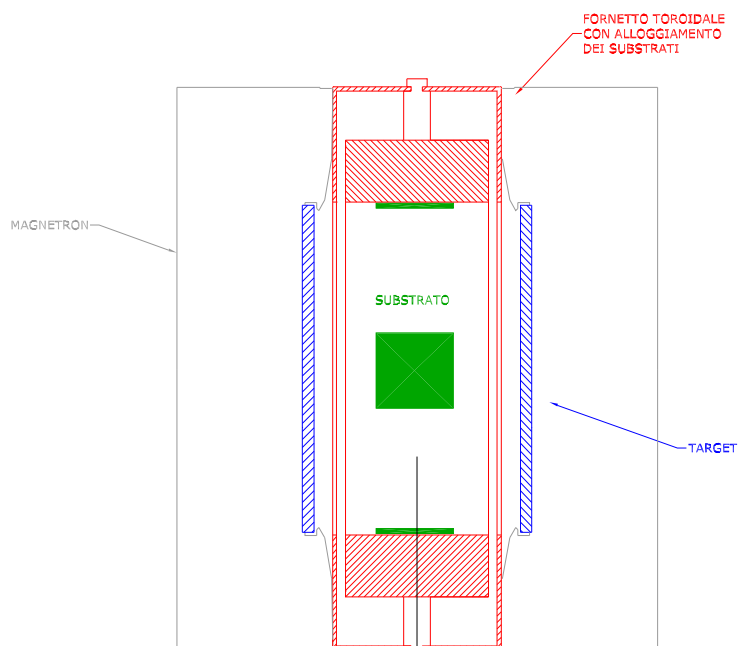


Figura 6.22: Schema di sputtering con doppio magnetron e fornello toroidale

Un metodo (applicato con successo alla produzione di film di V_3Si) potrebbe essere lo sputtering reattivo di magnesio in atmosfera di B_2H_6 .

Il diborano è un gas pericoloso sia per la sua tossicità che per il pericolo di esplosioni, e va installato in un cabinet ventilato.

Durante la produzione di film di boro, si è tentato di produrre film di diboruro utilizzando come substrato magnesio. Il substrato non era riscaldato, e in diffrazione (ad angolo radente) si vede magnesio metallico e un piccolo picco a 33.5° che si può attribuire all' MgB_2 . La rugosità del substrato utilizzato è elevata, e ad angolo radente questo può creare problemi nell'identificazioni di fasi presenti solo in superficie, e va ridotta tramite elettrolucidatura.

6.7 Fattibilità dei film di MgB_2

I risultati preliminari ottenuti con lo sputtering dimostrano la possibilità di ottenere film superconduttori di diboruro di magnesio senza la necessità di ricotture, con un unico processo.

La mancanza di un sistema non sotto vuoto per le misure di transizione superconduttiva lascia il dubbio che in realtà le T_c misurate siano una stima per difetto delle proprietà dei campioni. D'altronde è evidente che in alcuni film le analisi diffrattometriche dimostrano la presenza di picchi di MgB_2 , scomparsi poi non appena effettuate le misure di T_c .

Dei metodi indagati, quello che per ora ha dato i migliori risultati è lo sputtering

in corrente continua in atmosfera di argon e con substrato riscaldato, con il quale si è depositato un film senza ricottura (*as-growth*) con una temperatura di transizione di 30 K.

Estremamente promettente si è rivelato lo sputtering ad alto rate, che è risultato capace di dare film superconduttori anche con substrati non riscaldati, anche se con temperature critiche non elevate.

Ulteriori studi sono necessari per trovare le migliori condizioni di deposizione, e per rendere il processo riproducibile.

A tale scopo sarebbero estremamente utili target, probabilmente prodotti per pressatura isostatica a caldo o infiltrazione su preformato in boro, che siano in grado di sostenere un maggiore potenza senza danneggiarsi.

L'uso dell'atmosfera di magnesio merita un approfondimento, ma è necessario uno lavoro accurato di progettazione del processo per evitare la condensazione del magnesio sui materiale che danno isolamento fra catodo e massa.

Capitolo 7

Conclusioni

In questo lavoro di tesi si è cercato di sviluppare un processo completo per la deposizione tramite sputtering di film sottili di diboruro di magnesio.

Il sistema da vuoto sviluppato, grazie alla configurazione con quattro camere, permette di condurre in parallelo più esperimenti, potendo quindi esplorare contemporaneamente più strade possibili (doppio magnetron, deposizione ad alto rate, sputtering in atmosfera di magnesio).

La produzione di target da sputtering avviata permette di aver target di stechiometria qualunque, permettendo di condurre esperimenti anche con target arricchiti in magnesio. La tecnica dell'infiltrazione su preformato di boro sembra capace di fornire target più puri di quelli commerciali. La minore contaminazione da parte di MgO dovrebbe rendere possibile l'uso di correnti di sputtering più elevate, vista la minore probabilità di archi.

Gli esperimenti condotti hanno evidenziato la grande difficoltà di depositare l'MgB₂ per sputtering a causa della sua volatilità, tuttavia si sono ottenuti dei campioni superconduttori fino a 30 K senza la necessità di ricotture, un risultato finora non riscontrato in letteratura.

È necessario un lavoro ulteriore per rendere questo risultato più riproducibile, e migliorare la morfologia superficiale dei film, in quanto per applicazioni in radiofrequenza è necessario che la rugosità del film sia la minore possibile.

Data la degradazione dei campioni esposti (durante le misure di T_c) all'acqua, per l'eventuale applicazione del diboruro di magnesio nelle cavità superconduttrici sarà necessario sviluppare una nuova tecnologia per la pulizia delle stesse che non faccia uso di acqua.

Il problema nel suo insieme presenta una notevole complessità, e il lavoro fin qui svolto è solo l'inizio.

Il diboruro di magnesio può rappresentare un *breakthrough* nel campo della superconduttività in radiofrequenza applicata agli acceleratori di particelle. Per far questo è necessario avere una tecnica di deposizione semplice e di facile utilizzo, atta a produrre film sottili su grandi aree di forma complessa, che abbiano T_c di 39.4 K, ΔT_c minore possibile e alto valore di RRR.

Per far sì che il 'sogno' di un acceleratore a 20 K si realizzi è impensabile

affrontare il problema della fabbricazione di film in diboruro di magnesio con le sole competenze dei fisici della macchine acceleratrici. C'è bisogno di competenze specialistiche nelle tecniche di deposizione di film sottili e di superconduttività.

L'intervento della Scienza dei Materiali è, a parere dello scrivente, *conditio sine qua non* per integrare le competenze esistenti e necessarie alla risoluzione di questo complesso problema.

Bibliografia

- [1] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu, *Superconductivity at 49 K in magnesium diboride*, Nature **410**, 63
- [2] C. Buzea, T. Yamashita, *Review of superconducting properties of MgB₂*, Supercond. Sci. Technol. **14**, R115-R146
- [3] Zi-Kui Liu, D. G. Schlom, Qi Li, X. X. Xi, *Thermodynamics of the Mg-B system: Implications for the deposition of MgB₂ thin films*, Appl. Phys. Lett. **78**, 3678
- [4] Z.Y. Fan, D.G. Hinks, N. Newman, J.M. Rowell, *Experimental study of MgB₂ decomposition*, Appl. Phys. Lett. **79**, 87
- [5] M. Xu, H. Kitazawa, Y. Takano, J. Ye, K. Nishida, H. Abe, A. Matsushita, G. Kido, *Single crystal MgB₂ with anisotropic superconducting properties*, Appl. Phys. Lett. **79**, 2779
- [6] Kijoon H. P. Kim, Jae-Hyuk Choi, C. U. Jung, P. Chowdhury, Min-Seok Park, Heon-Jung Kim, J. Y. Kim, Zhonglian Du, Eun-Mi Choi, Mun-Seog Kim, W. N. Kang, Sung-Ik Lee, Gun Yong Sung, Jeong Yong Lee, *Superconducting properties of well-shaped MgB₂ single crystal*, cond-mat/0105330
- [7] J.Karpinski, M.Angst, J.Jun, S.M.Kazakov, R.Puzniak, A.Wisniewski, J.Roos, H.Keller, A. Perucchi, L. Degiorgi, M.Eskildsen, P.Bordet, L.Vinnikov, A.Mironov *MgB₂ single crystals: high pressure growth and anisotropic properties*, cond-mat/0207263
- [8] H. Abe, K. Yoshii, *Electrochemical Synthesis of Superconductive Boride MgB₂ from Molten Salts*, cond-mat/0204169
- [9] S. S. Indrakanti, V. F. Nesterenko, M. B. Maple, N. A. Frederick, W. M. Yuhasz, Shi Li, *Hot isostatic pressing of bulk magnesium diboride: mechanical and superconducting properties*, cond-mat/0105485
- [10] 1996 JCPDS - International Center for Diffraction Data, card number 38-1369.

-
- [11] G. Giunchi, *High Density MgB₂ Obtained by Reactive Liquid Mg Infiltration*, cond-mat/0208040
- [12] T. He, J. M. Rowell, R.J. Cava, *The Reactivity of MgB₂ with Common Substrate and Electronic Materials*, cond-mat/0208040
- [13] K. Ueda, M. Naito, *Growth of superconducting MgB₂ thin films*, cond-mat/0203181
- [14] R. Vaglio, M. G. Maglione, R. Di Capua, *High quality MgB₂ thin films in-situ grown by dc magnetron sputtering*, cond-mat/0203322
- [15] X.H.Zeng, A.V.Pogrebnyakov, A.Kotcharov, J.E.Jones, X. X.Xi, E.M.Lyszczek, J.M.Redwing, S.Y.Xu, Qi Li, J.Lettieri, D.G.Schlom, W.Tian, X.Q.Pan, Z.K.Liu, *In situ epitaxial MgB₂ thin films for superconducting electronics*, Nature Materials, **1**, 1
- [16] G. S. Darsavelizde, J. Less Common Metals, **82**, 89
- [17] H Y Zhai, H M Christen, L Zhang, M Paranthaman, P H Fleming, D H Lowndes, *Degradation of superconducting properties in MgB₂ films by exposure to water*, cond-mat/0104309

Ringraziamenti

Ci sono molte persone che devo ringraziare e senza le quali questo lavoro sarebbe stato molto più difficile, se non impossibile.

Al primo posto i **miei genitori** e mio fratello **Stefano**, che mi hanno sempre sostenuto e aiutato.

Tutti i membri del Laboratorio di Superconduttività dei LNL: **Andrea C.**, **Fabrizio S.**, **Paola C.**, **Illya K.**, **Carlo R.**, **Cristiano G.**, per il valido aiuto prestato.

Gli altri tesisti del laboratorio di superconduttività, **Giorgio** e **Anila**.

Marco V. e **Renato P.** per l'affidabilità delle loro lavorazioni meccaniche.

L'ing. **Galeazzi**, **Luigi Badan** e **Sergei Stark** per gli utili e apprezzati consigli.

Il personale della mensa dei laboratori per avermi fornito sostentamento fisico.

Paola Elisa B. per il supporto morale.

G² e **Max**, per l'aiuto TeXnico.