

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

FACOLTÀ DI SCIENZE MM.FF.NN.

Corso di Laurea in Scienza dei Materiali

TESI DI LAUREA

APPLICABILITÀ DELLE TECNICHE ALTERNATIVE DI DEPOSIZIONE
DI FILM SOTTILI SUPERCONDUTTORI ALLE CAVITÀ RISONANTI
PER ACCELERATORI DI PARTICELLE E STUDIO DI UNA POSSIBILE
APPLICAZIONE “LOW TECH”

Relatore: Prof. V. Palmieri

Candidato: Giorgio Keppel

N° matr.: 410647/MT

Anno Accademico 2002/03

Indice

INTRODUZIONE	V
I Contesto scientifico e scopo di questa tesi	v
II Scelta della tecnica di deposizione	ix
CAPITOLO 1	3
La tecnica di deposizione ad arco: analisi della letteratura	3
1.1 Cenni storici sulla scoperta dell'arco in vuoto	3
1.2 Caratteristiche della curva V-I in vuoto	4
1.3 Vari tipi di arco in vuoto	5
1.3.1 Arco catodico discreto	7
1.3.2 Arco distribuito	11
1.3.3 Arco catodico pulsato	13
1.4 Materiale emesso dal catodo	14
1.4.1 Emissione ionica	15
1.4.2 Emissione elettronica	18
1.4.3 Emissione di macroparticelle	18
1.5 Controllo dell'arco sulla superficie del catodo	19
1.6 Innesco dell'arco	20
1.7 Caratteristiche dei film depositati	21
CAPITOLO 2	25
Costruzione di una macchina di deposizione per arco	25
2.1 Costruzione del sistema da vuoto	25
2.2 Disegno della sorgente per arco	26
2.2.1 Design e progettazione della sorgente da 1''	26
2.2.2 Design e progettazione trigger di innesco	26
2.2.3 Design e progettazione della sorgente da 2''	26
2.2.4 Alimentatore per arco	26
CAPITOLO 3	26
Apparati di misura e caratterizzazione utilizzati	26
3.1 Profilometro	26
3.2 Diffrattometro	26
3.3 Microscopio elettronico a scansione	26
3.4 Misure di temperatura critica e rapporto di resistività residua	26
CAPITOLO 4	26
Taratura ed ottimizzazione della sorgente per arco	26
4.1 Scelta dei parametri di deposizione	26

4.2	Setup sperimentale	26
4.3	Film di rame depositati tramite arco catodico continuo	26
4.4	Caratterizzazione film depositati tramite arco catodico continuo	26
4.4.1	Analisi dello spessore dei film	26
4.4.2	Analisi diffrattometriche	26
4.4.3	Analisi orientazioni preferenziali dei film	26
4.4.4	Analisi SEM	26
4.5	Deposizione film di rame tramite arco catodico pulsato	26
4.6	Caratterizzazione film depositati tramite arco catodico pulsato	26
4.6.1	Analisi dello spessore dei film	26
4.6.2	Analisi diffrattometriche	26
4.6.3	Analisi orientazioni preferenziali dei film	26
4.6.4	Analisi SEM	26
 CAPITOLO 5		26
Applicazione della tecnica alla deposizione di niobio		26
5.1	Deposizioni di film sottili di niobio	26
5.2	Parametri di deposizione	26
5.3	Caratterizzazione dei film depositati	26
 CAPITOLO 6		26
Applicazione della tecnica alla deposizione di diboruro di magnesio		26
6.1	Fabbricazione target di Diboruro di Magnesio	26
6.2	Metodi di preparazione dell'MgB ₂ riportati in letteratura	26
6.2.1	Pressatura isostatica a caldo	26
6.2.2	Infiltrazione di magnesio liquido su preformato di boro	26
6.3	Produzione di target	26
6.3.1	Target ottenuti tramite pressatura uniassiale	26
6.3.2	Target ottenuti tramite pressatura isostatica a caldo	26
6.3.3	Risultati ottenuti	26
6.4	Deposizione di film sottili di MgB ₂	26
6.5	Parametri di deposizione	26
6.6	Caratterizzazione dei film depositati	26
 CAPITOLO 7		26
Una possibile applicazione industriale: deposizione di film di elevato spessore		26
7.1	Deposizione di film di elevato spessore	26
7.2	Preparazione dei substrati	26
7.3	Deposizione di film spessi	26
 CAPITOLO 8		26
Conclusioni		26
Bibliografia		26

INTRODUZIONE

I Contesto scientifico e scopo di questa tesi

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

Negli ultimi 10 anni il laboratorio di Superconduttività dei Laboratori Nazionali di Legnaro dell'ISTITUTO NAZIONALE di FISICA NUCLEARE, luogo dove è stata svolto questo lavoro di tesi, ha prevalentemente lavorato alla R&D di tecniche alternative di fabbricazione di cavità superconduttrici per la costruzione del collider TESLA. TESLA è un progetto di macchina acceleratrice svolto all'interno di una collaborazione internazionale di 30 paesi che fa capo al DESY di Amburgo, e che prevede la produzione di circa 20,000 cavità superconduttrici in Niobio massiccio¹. Visto che ogni cavità risonante pesa circa 25 Kg (senza calcolare il materiale di sfrido) e che il niobio ha un costo di circa 600 Euro/Kg, è facile comprendere che, o si svilupperà una nuova tecnologia di fabbricazione, oppure il Large Electron Collider al CERN rimarrà l'ultimo dei grandi acceleratori.

C'è, quindi bisogno di tecnologia di fabbricazione a basso costo, ad alta riproducibilità, e di facile trasferibilità all'industria. Effettivamente questa tecnologia già esiste: è stata inventata al CERN negli anni 80 per la costruzione delle cavità ad elettroni del LEP²⁻³, e circa 10 anni dopo, presso i LNL dell'INFN, ne è stata estesa la validità alla costruzione delle cavità per ioni pesanti del post-acceleratore ALPI⁴. Si tratta delle cavità a film sottile di niobio su rame depositato per sputtering. In effetti dato che i campi elettromagnetici confinati entro la cavità dissipano entro le prime centinaia di nanometri dalla superficie interna del risonatore, è sufficiente depositare un film sottile di circa 1-2 micron di niobio per avere fattori di merito Q dell'ordine del 10^{10} . Grazie all'utilizzo del rame come substrato per il film di niobio, le cavità superconduttrici a film sottile sono:

- Infinitamente meno costose
- Molto più stabili termicamente a causa dell'alta conducibilità del rame

- Molto più stabili meccanicamente grazie agli alti spessori di rame che sopprimono i moti di vibrazione microfonici.

Nel caso della costruzione del LEP Collider, la tecnica del niobio su rame ha permesso di abbattere i costi di fabbricazione ed installazione, di aumentare il numero di cavità e quindi aumentare l'energia di collisione dei fasci di particelle. Val la pena evidenziare che questo "breakthrough" tecnologico di cui tutta la comunità dei fisici delle alte energie ha pesantemente giovato è stato pensato, realizzato, messo a punto ed industrializzato da un gruppo di Scienziati dei Materiali¹.

Come tutte le cose belle però, anche le cavità a film sottile hanno un limite: il fattore di merito Q crolla irrimediabilmente e con decadimento esponenziale all'aumentare del campo accelerante. Di conseguenza, le cavità acceleratrici in niobio massiccio raggiungono campi acceleranti di 40 MV/m con Q di 10^{10} , mentre quelle a film sottile di niobio su rame, superano i 20 MV/m con Q già più bassi di quasi un ordine di grandezza. In poche parole le cavità a film sottile sono utili in macchine acceleratrici circolari ove sia importante il Q e non il campo accelerante, ma non sono utilizzabili in acceleratori lineari ad alto gradiente di campo.

Il motivo alla base del decadimento esponenziale delle cavità a film sottile risiede nella microstruttura del film di niobio depositato per sputtering ed intrinsecamente nella tecnica di deposizione. Se l'angolo di deposizione fra il target da sputtering ed il substrato è superiore ai 45 gradi ed il target ha una estensione distribuita, il film è quasi dendritico e le proprietà superconduttrici locali si abbassano.

A parere dello scrivente la tecnica di deposizione per arco, argomento portante di questo lavoro di tesi può apporre rimedio laddove lo sputtering fallisce. Tramite arco è possibile avere film di elevatissimo spessore in tempi estremamente veloci. La sorgente è pressoché puntiforme in confronto allo sputtering. I film possono essere più spessi e più puri. In teoria un film spesso potrebbe mantenere i costi del film sottile e le proprietà superconduttive del "bulk". Primo obiettivo di questa tesi è quindi dimostrare che tramite deposizione di arco catodico si possono preparare film sottili di niobio ad alta purezza e soprattutto superconduttivi.

Una buona parte del presente elaborato quindi affronta il problema del disegno della sorgente di deposizione, la costruzione del sistema da vuoto e la messa a punto della tecnica con target di rame. Più di 100 run di deposizione sono stati effettuati per la

comprensione della correlazione fra parametri di deposizione e morfologia e microstruttura del rivestimento. Il motivo per cui è stato utilizzato il rame è molteplice:

- il vero problema dell'arco, quello delle microgocce che si depositano durante il processo, è inversamente proporzionale al punto di fusione ed è quindi per il rame più evidente che per il niobio. Una volta capito per il rame, sarà certamente più agevole risolverlo per il niobio.
- Per depositare niobio, avere buoni film e non avvelenare il target, è indispensabile eseguire un buon *baking* ad almeno 150°C per 24 ore. È bene quindi eseguire la taratura della macchina con i target di rame e poi depositare il niobio solo a conclusione della prima fase.
- Il rame è poco costoso. Eseguire 100 deposizioni di film spessi è un'operazione veloce, a basso costo e facilmente estrapolabile ad altri materiali.

Un'ulteriore passo fatto in questo lavoro di tesi è stato quello di studiare la fattibilità di film di diboruro di magnesio per arco. Il diboruro di magnesio è superconduttore a circa 40 K. Se fosse possibile fare cavità superconduttrici in diboruro di magnesio, potrebbe essere evitata tutta la criogenia all'elio superfluido, e probabilmente anche l'elio liquido, in quanto un'eventuale temperatura di operazione delle cavità di 10 K è fattibile anche con semplici *criocooler*. Il risparmio è inimmaginabile, acceleratori di particelle mai realizzati perché dai costi proibitivi diventerebbero fattibili. Di nuovo lo sputtering non è la strada più semplice da percorrere. La termodinamica del diboruro di magnesio dice chiaramente che i film sono formabili in sovrappressioni di magnesio, regimi ben lontani da quelli dello sputtering. A pressioni quali quelle usate nello sputtering infatti, la temperatura di formazione del composto è superiore a quella di evaporazione. Questo causa l'inconveniente ben noto nella comunità scientifica che dopo aver eseguito anche per lungo tempo lo sputtering, all'aprire del sistema non vi è alcun film depositato. L'unica possibilità di aggirare l'ostacolo è quello di uscir fuori dal diagramma di stato ed andare in regime di non equilibrio. La deposizione per sputtering ad alto rate infatti produce dei film che contengono diboruro di magnesio.

Tramite arco però è possibile aumentare il rate di sputtering al punto tale da far sì che quello che arriva al substrato sia molto di più di quello che cerca di evaporare. Almeno queste è l'idea alla base dei relativi capitoli in questo lavoro di tesi. Un attento lavoro d'indagine nella letteratura dei film di MgB_2 mostra che nessuno ha fino ad ora provato ad adottare la tecnica di deposizione per arco, e seppur preliminare, la nostra evidenza sperimentale è che il processo va ulteriormente studiato, perché tramite arco si può

depositare film in cui c'è diboruro. Inoltre, diversamente dall'increscioso inconveniente dello sputtering, si trova che, all'apertura della camera di processo il film viene depositato nel 100% dei tentativi fatti.

Per ultimo questo lavoro di tesi vuole esplorare la fattibilità di un eventuale trasferimento tecnologico dei trattamenti di superficie sviluppati per le cavità al mercato low-tech. L'arco è già ampiamente diffuso nell'industria degli utensili da taglio meccanici, ma è evidente che molteplici possono essere le sue applicazioni nel mondo di tutti i giorni. Prendo infatti spunto dalla richiesta arrivata al Laboratorio di Superconduttività dei LNL da parte di industrie che lavorano nel campo della orologeria firmata per l'alta moda. Osserviamo il processo di fabbricazione di una cavità superconduttrice e quello di casse di orologi d'alta moda.

È sorprendente vedere che si tratta di tecnologie simili sviluppate da competenze affini che hanno da interfaccia sempre lo stesso interlocutore: la scienza dei materiali.

Fabbricazione di cavità superconduttrici:	Fabbricazione di orologi per l'alta moda
Finitura meccanica	Finitura meccanica
Burattatura	Burattatura
Saldatura flangie	Attacco chimico
Brasatura substrato	Attacco elettrochimico
Attacco chimico	Deposizione per arco sulla cassa
Attacco elettrochimico	Sputtering sul vetro
Sputtering	Brasatura del vetro alla cassa
Detenzione di fuga all'elio (in vuoto)	Detenzione di fuga all'elio (in pressione)
Test criogenici in radiofrequenza	Operabilità per anni sul polso di 10^4 - 10^5 persone
Operabilità per anni sostenendo d.d.p. di MV/m	

In questo elaborato di tesi, tramite la tecnica di deposizione per arco, si intende valutare la possibilità di risolvere il problema della delaminazione dei cinturini in bimetallo oro-acciaio al momento fabbricati per punzonatura e colaminazione. La nostra proposta di depositare tramite arco è ovviamente vincente: depositando oro per arco sull'acciaio si ha compenetrazione dell'oro nell'acciaio all'interfaccia. L'adesione non è messa a rischio nemmeno da test distruttivi come tornire il ricoprimento per asportazione di truciolo.

Questo lavoro di tesi ovviamente è solo uno spunto di lavoro per un lavoro pluriennale molto più grosso. È un lavoro di tesi che, grazie ad un prezioso background nella scienza dei materiali, mira a dare un contributo strategico alla tecnologia di fabbricazione delle cavità superconduttrici per acceleratori di particelle, ma vuole anche dimostrare l'esistenza di finestre di trasferimento tecnologico dal mondo della ricerca, al

mondo industriale low tech, non meno importante di quello hi-tech per il nostro tipo di economia.

D'altronde la tecnologia di punta sviluppata per gli acceleratori fa presto a diventare obsoleta, trasferirla al contesto industriale è strategico oltre che, a parere dello scrivente, d'obbligo morale.

II Scelta della tecnica di deposizione

L'*Arc Vapor Deposition* è una tecnica la deposizione di film sottili che cade nella grande famiglia del PVD (*Physical Vapor Deposition*). Essa consiste nella vaporizzazione, da un elettrodo, del materiale che si vuole depositare per mezzo di un arco. La tecnica è veloce, efficiente e relativamente poco costosa: di conseguenza è uno dei metodi più usati a livello industriale per ottenere deposizioni di film sottili con ottime proprietà meccaniche.

Negli ultimi anni si stanno effettuando numerose ricerche, sia sperimentali che teoriche, al fine di mettere in evidenza come questa tecnica possa essere molto utile per produrre dei film sottili in grado di aumentare le proprietà fisiche e chimiche dei rivestimenti (come ad esempio un aumento della densità, un miglioramento dell'adesione al substrato, della stechiometria dei composti e di ulteriori caratteristiche chimico-fisiche).

In particolare la letteratura russa tratta numerosi esempi di come la tecnica dell'arco, proprio grazie all'alto grado di ionizzazione dei vapori prodotti, renda possibile la produzione di rivestimenti con determinate proprietà chimico-fisiche e strutturali per particolari condizioni di processo, non altrimenti ottenibili con altre tecniche competitive quali il *magnetron sputtering* o l'evaporazione tramite *electron beam*. Come si vedrà in seguito, infatti, l'*Arc Vapor Deposition* ha il grandissimo vantaggio di controllare non solo la ionizzazione degli atomi che si vogliono depositare, attraverso una combinazione di campi elettrici e magnetici, ma anche l'energia con la quale gli ioni arrivano sul substrato.

Le sorgenti ad arco vengono inoltre utilizzate come sorgenti per *ion beam* che devono produrre elevate densità di corrente.

Capitolo 1

La tecnica di deposizione ad arco: analisi della letteratura

In questo capitolo analizzeremo i vari tipi di arco esistenti soffermandoci in particolar modo sulle sorgenti ad arco catodico. Si tratteranno in dettaglio i vari parametri che caratterizzano un arco in vuoto e tutte le problematiche che si possono incontrare nella progettazione di una sorgente di questo tipo. Non ultimo sarà analizzato il materiale espulso dal catodo durante l'arco e si elencheranno i benefici che si possono ottenere nell'utilizzo di questa tecnica per la deposizione di film sottili.

1.1 Cenni storici sulla scoperta dell'arco in vuoto

Storicamente la vaporizzazione per mezzo di tecnica ad arco è stata per la prima volta descritta da Robert Hare nel 1839. Egli ha focalizzato i suoi studi sulla progettazione di elettrodi per la fusione di leghe per mezzo di archi, e ha analizzato le scariche come sorgente di contaminazioni nei reattori per la fusione e come contaminante nei processi PVD che utilizzano alte tensioni (ad esempio le sorgenti per vaporizzazione utilizzate nelle deposizioni di film tramite PVD)⁵. I primi che però suggerirono l'utilizzo dell'arco per ottenere deposizioni di film in vuoto sono stati dapprima Wroe, nel 1958, e Gilmour poi nel 1972. Solamente diversi anni dopo, però, la tecnica divenne di utilizzo industriale, quando furono depositati i brevetti presso gli uffici degli Stati Uniti d'America e dell'Unione Sovietica, rispettivamente da Snaper nel 1971 e da Sablev nel 1974. In seguito la deposizione di film sottili con la tecnica ad arco fu studiata in particolar modo nei paesi dell'ex-Unione Sovietica e gran parte della ricerca e degli sviluppi applicativi si basava soprattutto sulla sintesi di nitruri di titanio, al fine di prolungare la resistenza di utensili da taglio⁶.

Come è intuitivo pensare, la tecnica dell'*Arc Vapor Deposition* ha preso piede in Europa e negli Stati Uniti, conquistando la quasi totalità del mercato dei ricoprimenti protettivi degli utensili a partire dal crollo del muro di Berlino.

1.2 Caratteristiche della curva V-I in vuoto

La vaporizzazione tramite arco avviene a basse pressioni quando la scarica elettrica, ad elevata corrente e bassa tensione, si manifesta tra due elettrodi posti a breve distanza. A questo punto la scarica vaporizza il materiale a partire, generalmente da uno dei due elettrodi mentre si forma un plasma tra essi. Karl T. Compton definisce l'arco come "una scarica in un gas o in un vapore che ha una caduta di potenziale al catodo dell'ordine del minimo potenziale di ionizzazione o di eccitazione del gas o del vapore stesso". J. M. Lafferty aggiunge che "l'arco è una scarica auto-sostenuta capace di supportare le alte correnti prodotte da un meccanismo di emissione elettronica dal catodo negativo".

Il tipo di arco che si vuole analizzare in questa discussione è principalmente un arco che si sostiene interamente, o perlomeno parzialmente, grazie al plasma prodotto dall'erosione di uno dei due elettrodi.

La Figura 1.1 schematizza una tipica curva tensione-corrente di una scarica in vuoto tra due elettrodi. In questa rappresentazione si può osservare la relazione esistente tra un arco e altri tipi di scarica che possono avvenire in vuoto.

A correnti minori di 10^{-5} A, una piccola scarica può essere mantenuta se si forniscono elettroni o se in qualche modo si eccita esternamente il sistema. Questo particolare fenomeno è denominato scarica di Townsend.

Quando si supera una corrente critica o se il potenziale applicato è sufficientemente elevato da ionizzare il gas, si forma una scarica che può autosostenersi (*normal glow discharge*): si ha, così, la formazione di una scarica luminescente generata da elettroni e ioni. Generalmente in questo tratto della curva un aumento della corrente non provoca un rilevante aumento della tensione, e non c'è un'apprezzabile erosione degli elettrodi.

Se, però, la corrente è aumentata ulteriormente (fino a circa 0.1 A) si nota, ad un certo punto, un apprezzabile aumento della tensione (*abnormal glow discharge*) e l'elettrodo caricato negativamente (catodo) è bombardato dagli ioni del gas che ne erodono la superficie. È proprio in questa zona della curva V-I che operano tutte le sorgenti per *sputtering*.

Aumentando ulteriormente la corrente si produce una scarica che si autosostiene in vuoto. Il catodo emette elettroni, e la scarica, che ha la caratteristica di avere elevate correnti (centinaio di Ampere) e basse tensioni (qualche decina di Volt) può autosostenersi senza l'immissione di gas nel sistema.

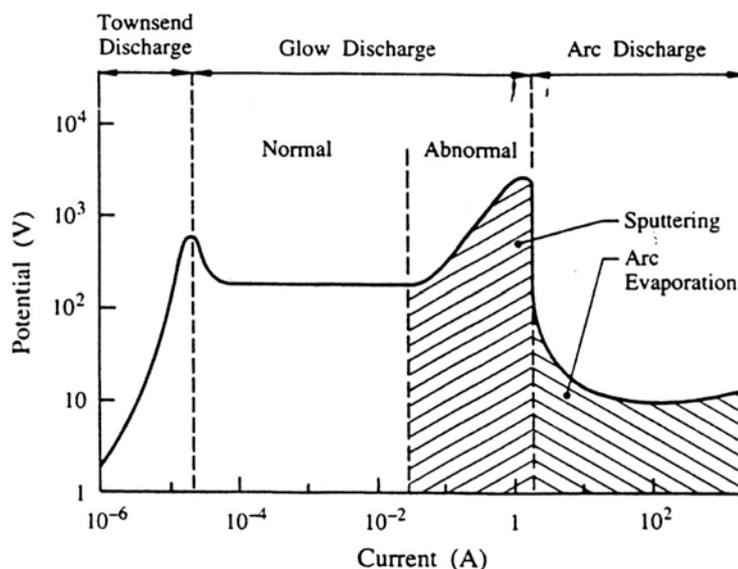


Figura 1.1: Curva Tensione-Corrente in una scarica in vuoto⁷.

L'arco in vuoto è, come anticipato, una scarica che si sostiene grazie alla ionizzazione del materiale originato da uno degli elettrodi. Prima che avvenga la scarica non c'è alcun materiale tra gli elettrodi che favorisca il fenomeno, di conseguenza bisogna prevedere un sistema di innesco in modo da superare la barriera di potenziale che è presente prima dell'evaporazione. In particolare si può intervenire o con inneschi meccanici (che mettono a contatto fisico gli elettrodi) oppure con inneschi ad alta tensione (in modo che una piccola zona del catodo riesca ad avere una sufficiente emissione elettronica tale da espellere materiale che servirà per autosostenere la successiva scarica).

1.3 Vari tipi di arco in vuoto

Il comportamento della scarica in vuoto dipende principalmente dalle caratteristiche di emissione elettronica del catodo. Gli archi in vuoto vengono normalmente suddivisi (Figura 1.2) in 3 classi, in base all'alimentazione fornita agli elettrodi, all'elettrodo consumato e alle modalità di erosione.

Un catodo freddo che presenta una bassa emissione elettronica, generalmente dà origine ad un **arco catodico continuo o discreto**; la curva V-I di questa sorgente presenta una brusca caduta della tensione, anche di qualche ordine di grandezza, e in genere, in seguito all'aumentare della corrente, non vi sono significativi aumenti della tensione. Questi tipi di sorgente sono suddivisi in *random arc source* e *controlled arc source* a seconda di come è confinato l'arco sulla superficie del catodo (paragrafo 1.3.1).

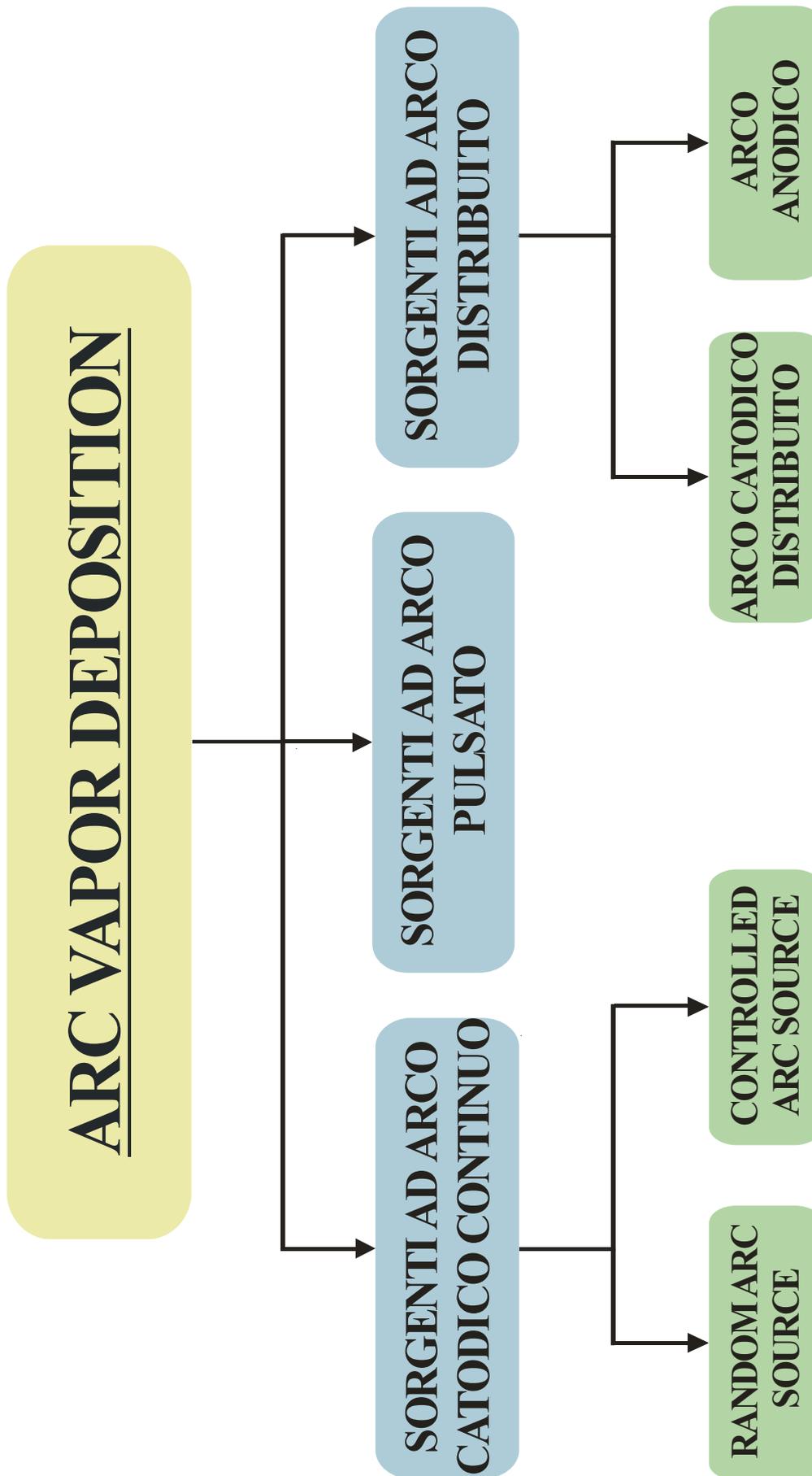


Figura 1.2: Schema vari tipi arco in vuoto.

Con un catodo sufficientemente caldo, in modo da aumentare l'emissione elettronica, si genera un **arco distribuito**. Questo acronimo sta proprio ad indicare che l'intero catodo emette elettroni, e non è solo da un punto (denominato *cathod spot*) come nel caso precedente. Con questo tipo di sorgenti l'erosione può avvenire, a seconda dalla configurazione degli elettrodi, all'anodo o al catodo. Nel primo caso si ha un arco anodico, mentre nel secondo caso un arco catodico distribuito (paragrafo 1.3.2).

Con un appropriato generatore si può, invece, ottenere un **arco catodico pulsato**. La progettazione di una sorgente di questo tipo è del tutto identica alle sorgenti per arco catodico continuo, tranne per il fatto che l'alimentazione è fornita da un generatore pulsato in modo da avere rapidissime successioni di accensioni e spegnimenti dell'arco sulla superficie del catodo (paragrafo 1.3.3).

1.3.1 Arco catodico discreto

Nell'arco catodico discreto l'erosione di materiale avviene principalmente al catodo. Esso si trova allo stato solido e, generalmente, lavora a temperature inferiori ai 1000 K. Sulla superficie del catodo si forma, dopo che è stato innescato l'arco, un punto luminoso (*cathod spot*). I processi che avvengono in questo punto sono molto difficili da studiare e da quantificare. Si stima, tuttavia, che le dimensioni dello spot siano molto piccole ($10^{-8} \div 10^{-4} \text{ m}^2$), che abbia una densità di corrente molto elevata, dell'ordine dei $10^4 \div 10^{12} \text{ A/cm}^2$, e che si muova molto rapidamente sulla superficie del catodo (10^2 ms^{-1}). Questa velocità è, come si vedrà in seguito, influenzata da una serie di fattori come la composizione del catodo, la pressione e le specie di gas presenti in camera, ma principalmente il confinamento tramite l'applicazione di campi magnetici sulla sorgente. I parametri che influenzano lo spot sono numerosi; tra questi emergono come prioritari i seguenti:

- Superficie del target
- Diametro dello spot
- Tensione del catodo
- Densità di corrente
- Velocità e movimento dello spot
- Tempo di vita dello spot

Il processo che avviene sul *cathod spot* non è del tutto chiaro. Si suppone però che l'elevata densità di corrente locale provochi un rapido riscaldamento di un piccolo volume di materiale del catodo, di conseguenza avviene un'evaporazione esplosiva tanto più violenta, quanto più è breve l'intervallo in cui avviene il rilascio energetico. In seguito lo spot si sposta in una zona adiacente e dà origine nuovamente a questo processo. All'anodo, invece, la densità di corrente è molto minore, di conseguenza l'erosione avviene, in questo caso, solamente al catodo.

Come anticipato, un parametro critico è la **superficie del target**: si è osservato che su di una superficie pulita l'arco tende a muoversi su un'area relativamente piccola, mentre su di un catodo rugoso tende a muoversi sull'intera superficie. Inoltre, sembrerebbe che l'arco tende a seguire preferenzialmente le irregolarità superficiali presenti, quali abrasioni, protuberanze e microcricche. Juttener⁸ sostiene che questi cammini preferenziali in particolare nelle abrasioni sono dovuti all'accumulo di elementi contaminati.

Porto et al.⁹ hanno studiato il comportamento di un arco in vuoto, con corrente di 50 A su un catodo in Cu, aumentando la pressione di azoto. Hanno osservato che incrementando la pressione si ha una riduzione dell'erosione del target, si riduce il diametro dei crateri e la corrente ionica, ed inoltre per mezzo di fotografie ad alta velocità, hanno constatato che aumenta il numero di spot catodici simultanei.

Per misurare la **grandezza dello spot** esistono due tecniche: 1) *autograph method*, che utilizza il diametro del cratere lasciato dall'arco per generare una stima dello spot; 2) *fast registry method*, che stima le dimensioni partendo dalla più luminescente area presente sul catodo. Questi due metodi danno dei risultati abbastanza differenti. Daalder ha per primo correlato la corrente con la dimensione di singoli spot catodici. Come si può osservare dalla Figura 1.3 la relazione ha un andamento lineare per correnti superiori ai 50 A, mentre al di sotto di questo valore il diametro dello spot tende ad arrivare a 4 μm , quando la corrente è quasi zero. Da questo grafico si può facilmente ricavare che la maggiore densità di corrente si ha intorno ai 50 A ($\sim 10^8 \text{ Acm}^{-2}$). A correnti più elevate l'aumento del diametro del cratere riduce la densità di corrente.

Valori medi dei diametri misurati analizzando il cratere lasciato sulla superficie sono intorno ai $7 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$, mentre le dimensioni di uno spot singolo sono di $5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2$.

Smith et al.¹⁰ hanno studiato la dimensione dello spot utilizzando tecniche fotografiche ad alta velocità. La zona luminosa impressionata sulla pellicola ha dimensioni che variano da $1.4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$ a $5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$, con densità di corrente da $1.3 \cdot 10^5 \text{ Acm}^{-2}$ a $7.8 \cdot 10^5 \text{ Acm}^{-2}$. Gli spot singoli hanno invece un'area stimata di $2.1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$.

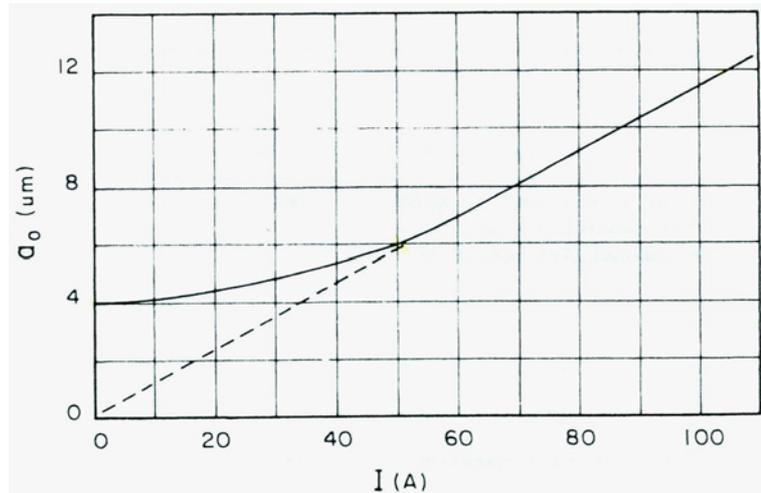


Figura 1.3: Dipendenza del più probabile diametro di un cratere dalla corrente di arco¹¹.

La **tensione del catodo** è, invece, un parametro in letteratura considerato in genere non molto importante. Essa dipende dalla composizione del catodo, dalla disposizione degli elettrodi nella camera, dalla pressione e specie di gas impiegati nel processo e dai campi magnetici applicati. La tensione assume valori che variano da una decina di Volt fino a 40 V (Tabella 1.1).

La **densità di corrente**, come già accennato in precedenza, dipende dai medesimi parametri che influenzano la d.d.p. tra gli elettrodi. Aumentando eccessivamente la corrente, l'arco trova energeticamente favorevole dividersi dando luogo a più spot sulla superficie del target, in questo modo possono essere osservati più archi contemporaneamente. Djakov e Holmes¹² hanno studiato questo fenomeno per alcuni metalli (Zn, Bi, Pb, Al e Cu). I risultati da loro ottenuti sono visualizzati in Figura 1.4 la quale riporta il numero di spot catodici che si formano in funzione della corrente applicata. Questi dati evidenziano come la corrente richiesta per avere uno *splitting* dello spot sia una funzione lineare e crescente di $T_B \cdot \lambda^{1/2}$, dove T_B è la temperatura di ebollizione e λ la conducibilità termica.

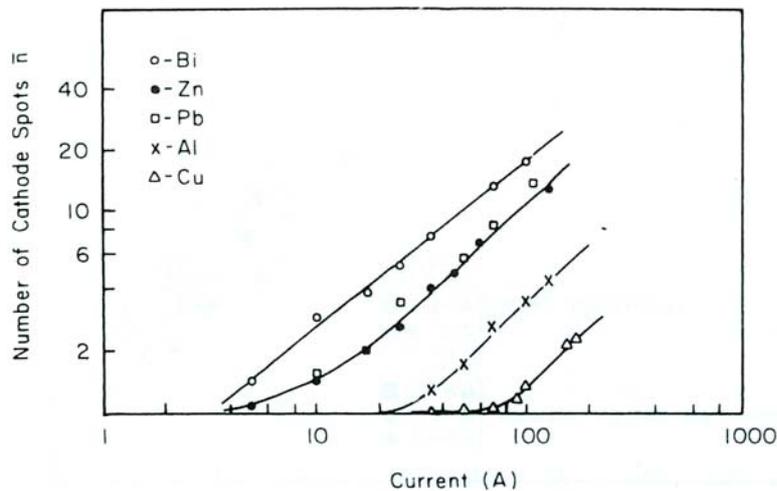


Figura 1.4: Numero medio di archi catodici in funzione della corrente di arco applicata per vari metalli¹².

Lo studio **della velocità e del movimento dell'arco** sulla superficie del catodo è un parametro importante da prendere in considerazione, sia per evitare un'erosione localizzata, sia per evitare una fusione del target. Generalmente la scarica si muove sulla superficie in modo casuale, se ci si trova in assenza di campi magnetici applicati o d'altri sistemi di confinamento¹³. È da notare che in certe condizioni lo spot si muove con un moto retrogrado, contrariamente alla regola di Ampere. Robson e Von Engel¹⁴ hanno notato che il moto è retrogrado, fin tanto che la pressione in camera rimane bassa; quando la pressione raggiunge un valore critico il moto cambia e assume la direzione stabilita dalla regola amperiana. Da tener presente è il fatto che il valore di pressione critica è maggiore per correnti di arco piccole, e per campi magnetici applicati elevati.

A questo riguardo Sena ha fatto le stesse osservazioni di Robson: spiega il moto retrogrado analizzando le forze che agiscono sugli ioni con una componente del moto parallela alla superficie del target.

Sherman et al.¹⁵ studiano la variazione della velocità di spostamento dell'arco in funzione del campo magnetico applicato. Essi osservano che, per valori di campo applicati inferiori a 2×10^{-2} T la velocità ha una dipendenza lineare dal campo ed arriva fino a 15 ms^{-1} . Aumentando ulteriormente il campo la velocità tende a salire, ma più lentamente e non linearmente, inoltre non hanno osservato valori di velocità superiori ai 30 ms^{-1} .

Fang studia la velocità del moto retrogrado dell'arco su un catodo di rame, uno di acciaio ed uno di titanio in presenza di un campo magnetico trasversale. La velocità maggiore è stata trovata per il titanio (40 ms^{-1}), mentre acciaio e rame nelle stesse condizioni sperimentali presentano velocità rispettivamente di 15 e 2 ms^{-1} . Egli osserva che

il moto retrogrado è una funzione complessa influenzata da numerose variabili, tra le quali la tensione dell'arco, la conducibilità termica, la massa atomica; inoltre, come osservano Robson e Von Engel, all'aumentare della pressione in camera si riduce la velocità dell'arco¹¹.

1.3.2 Arco distribuito

Come anticipato in precedenza nell'arco distribuito, anche detto diffuso, l'erosione del materiale può avvenire al catodo o all'anodo, a seconda della configurazione degli elettrodi nel sistema, alla forma degli stessi e alle correnti applicate (Figura 1.2). L'arco che erode l'elettrodo positivo è chiamato *anodic arc*, mentre quello che vaporizza il catodo negativo è detto *cathodic arc*.

Queste sorgenti hanno la peculiarità di produrre correnti di ioni molto elevate, però senza la presenza di macroparticelle come nel caso dell'arco catodico, inoltre il materiale emesso è totalmente ionizzato (in pratica non vi è emissione di atomi neutri) ed è monocaricato⁶.

Quando la temperatura dell'elettrodo raggiunge all'incirca i 1500 K lo spot catodico diventa diffuso e stazionario ed è più facilmente controllabile rispetto all'arco catodico e la densità di corrente scende a valori compresi tra i 10 e i 100 Acm⁻².

Per quanto riguarda gli **archi catodici distribuiti** Anders et al. propongono una classificazione dei diversi tipi di scariche che si formano, osservando i fenomeni che avvengono nell'intorno della regione catodica. I fenomeni più importanti da analizzare sono l'evaporazione di materiale e l'emissione elettronica dalla superficie dell'elettrodo, che servono a sostenere l'arco in assenza di un'atmosfera. Diverse referenze suggeriscono una correlazione tra questi due differenti processi, considerando il parametro adimensionale ξ dato dal rapporto tra atomi termicamente evaporati ed elettroni emessi per effetto termoionico. Questo parametro dipende direttamente dal materiale che compone il catodo e assume un *range* di valori che va da 10^{-4} a 10^{16} (Figura 1.5).

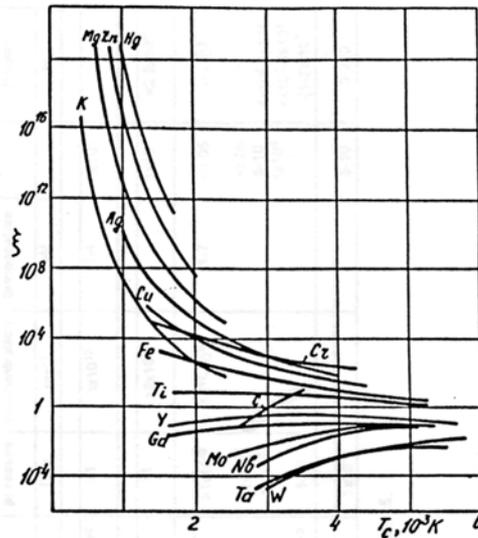


Figura 1.5: Effetto della temperatura sul fattore ξ^{16} .

Analizzando il bilancio tra corrente e energia sulla superficie del catodo si nota che la proporzione tra ioni ed elettroni emessi deve, all'incirca, essere pari a 1 al fine di ottenere un arco distribuito stabile. Come si vede dalla Figura 1.5, ξ si avvicina asintoticamente al valore ottimale al crescere della temperatura formando principalmente tre regioni diverse:

- 1) Materiali con $\xi < 1$: in questo caso c'è un deficit di ioni emessi o un eccesso di elettroni prodotti. Appartengono a questa classe materiali refrattari con T_m elevata. Il *deposition rate* aumenta con il crescere della temperatura.
- 2) Materiali con $\xi > 1$: è presente un deficit di corrente al catodo. Esso emette pochi elettroni e la ionizzazione del plasma dipende molto dalla corrente applicata, aumentando con essa. Queste caratteristiche sono generalmente peculiarità di materiali con T_m bassi.
- 3) Materiali con $\xi \approx 1$: sono i materiali migliori da utilizzare con questa tecnica (come ad esempio il Ti) poiché l'arco diffuso che generano è molto stabile. Un'altra caratteristica importante è che la dipendenza dalla temperatura è minima, al contrario degli altri materiali la cui caratteristica è fortemente dipendente dalla temperatura d'utilizzo¹⁶.

Le sorgenti per **arco anodico**, sono semplicemente delle sorgenti ad evaporazione riscaldate da un fascio di elettroni non collimato a bassa tensione e alta corrente⁵. Sanders classifica queste sorgenti a seconda di come sono generati gli elettroni. Esistono, di conseguenza, tre diversi tipi di sorgenti anodiche (Figura 1.6): 1) a filamento o *hot filament*

in cui un filamento percorso da corrente per effetto termoionico emette elettroni; 2) a catodo cavo o *hollow cathode*, in cui un catodo cavo genera elettroni per effetto termoionico che vanno a sbattere sull'altro elettrodo il quale si riscalda ed emette ioni; 3) infine la terza sorgente è denominata *solid arching cathode* dove un catodo, raffreddato, emette elettroni¹⁶.

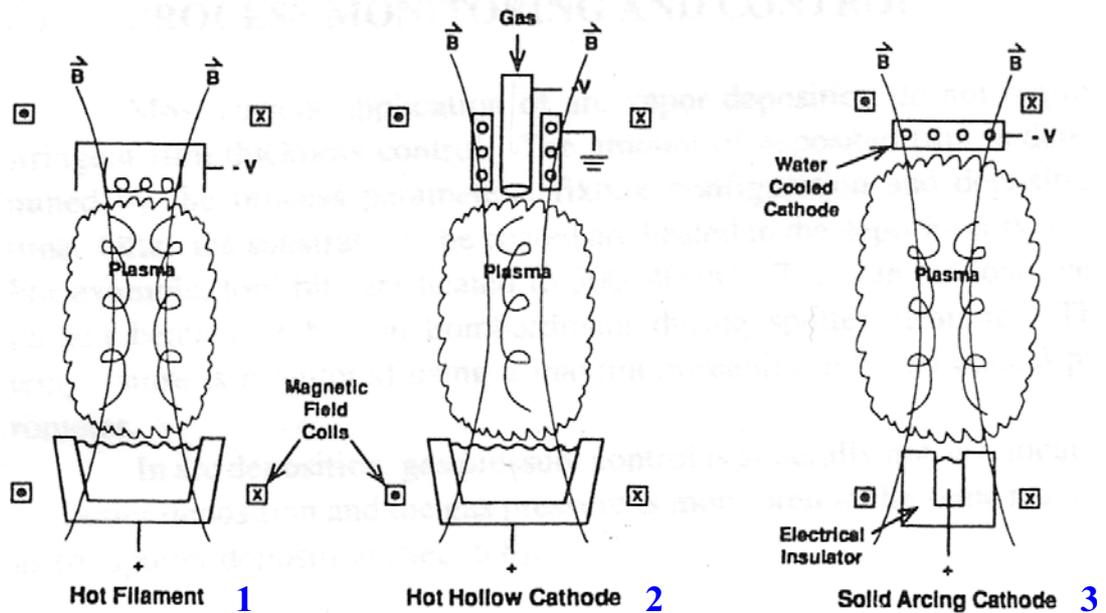


Figura 1.6: Sorgenti ad arco anodico⁵.

1.3.3 Arco catodico pulsato

Le sorgenti ad arco pulsato sono molto simili alle sorgenti per arco catodico continuo, con la differenza che l'alimentatore non fornisce una corrente DC, ma pulsata. Questa tecnica è, quindi, più semplice, meno costosa, e permette di avere sorgenti più compatte, eliminando i problemi di raffreddamento del target che devono assolutamente essere presi in considerazione nelle sorgenti alimentate in corrente continua. La fisica che sta alla base della generazione del plasma è identica a quella delle sorgenti DC, anche se ci sono delle differenze che rendono questa tecnica molto interessante. È importante analizzare le caratteristiche del plasma che si forma: esso può essere generato da ogni target di metallo solido e ha la peculiarità di essere altamente ionizzato e di avere una minore contaminazione da macroparticelle rispetto alle sorgenti per arco catodico continuo. Gli ioni emessi sono multicaricati e hanno un'energia che varia dai 20 ai 200 eV, per elementi con elevato numero atomico. Le indagini eseguite da Anders et al. fanno notare come vi sia una dipendenza tra la carica degli ioni e il tempo di pulsazione della

corrente¹⁶: all'aumentare della frequenza di pulsazione dell'arco corrisponde un aumento della carica media degli ioni espulsi (Figura 1.7).

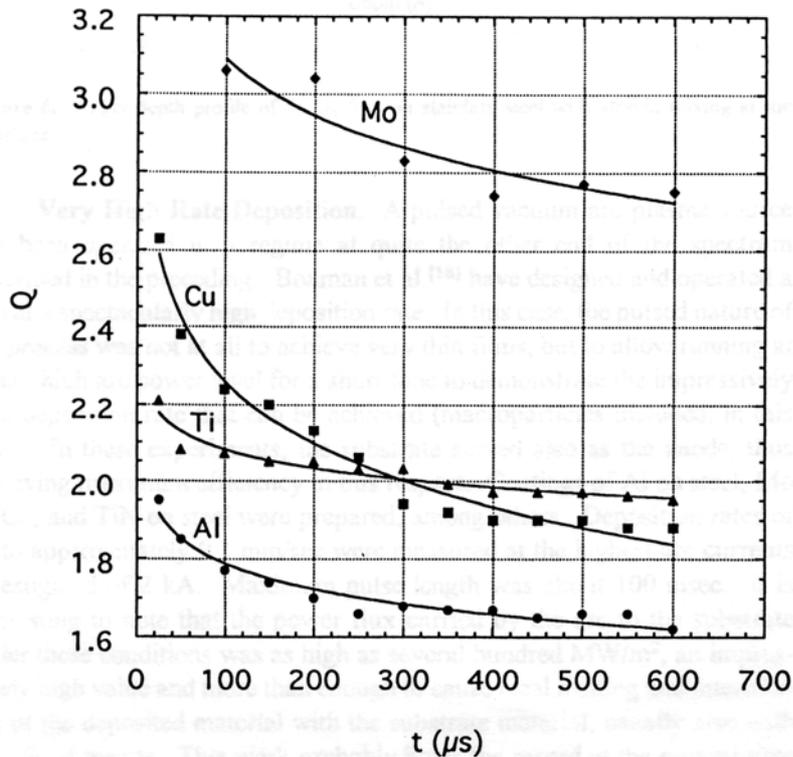


Figura 1.7: Dipendenza tra la carica media degli ioni emessi in funzione del tempo di scarica per diversi metalli (campo applicato di 65 mT e corrente d'arco di 100 A)¹⁶.

1.4 Materiale emesso dal catodo

Il flusso di materiale che è emesso da una sorgente per arco catodico discreto o pulsato è composto da ioni, macroparticelle, elettroni e da una piccola parte di atomi neutri. Come detto in precedenza, uno dei grandi vantaggi di questa tecnica è proprio l'alto grado di ionizzazione del plasma generato. Da varie indagini effettuate si è osservato che gli atomi neutri emessi sono all'incirca l'1-2% e che la maggior parte delle macroparticelle è espulsa a bassi angoli (tra 0° e 30°), mentre il flusso di ioni è principalmente emesso in una direzione perpendicolare al piano del catodo.

Klyarfel'd et al. hanno studiato la velocità d'erosione dei target per numerosi materiali ed hanno osservato che c'è una dipendenza limitata tra corrente d'arco e velocità di erosione; la dipendenza maggiore si verifica, come si può vedere dalla Figura 1.8, solamente per metalli con temperatura di fusione minore.

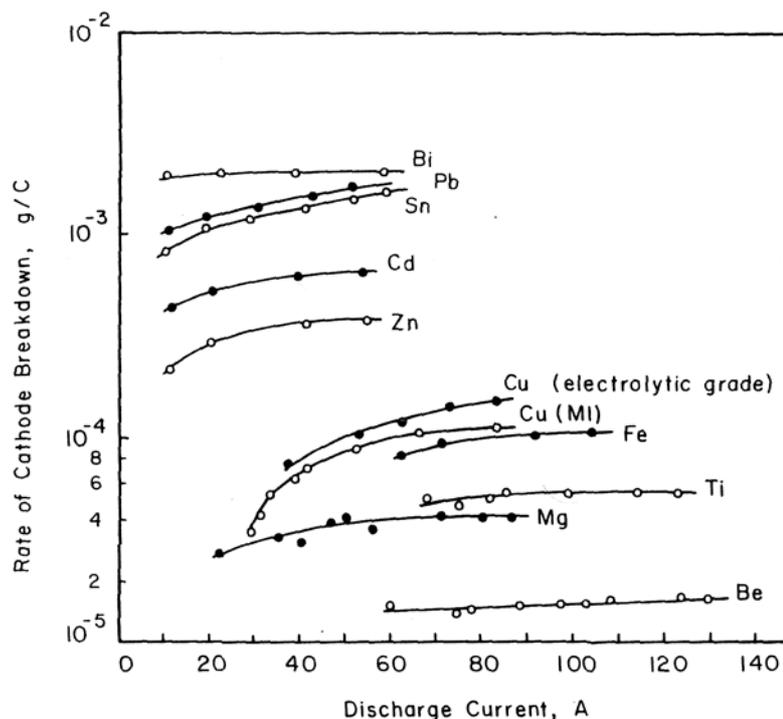


Figura 1.8: Velocità di erosione per vari metalli in funzione della corrente d'arco¹¹.

Daalder¹⁷ prosegue gli studi e scopre che la velocità di erosione dipende da diverse variabili, tra cui la corrente d'arco, il periodo di tempo per il quale lo stesso rimane acceso e le dimensioni del catodo. La velocità di erosione è determinata dalla seguente equazione:

$$W_{total} = \frac{\Delta m_c}{Ien\Delta t} = \frac{\Delta m}{Ie\Delta t'} \quad \text{Eq. 1.1}$$

dove n è il numero di sequenze d'arco, Δm_c la massa persa dal catodo, Δm è la massa persa dal catodo nel tempo Δt , Ie è la corrente dell'arco, $\Delta t'$ è il tempo di scarica e $\Delta m_c = n \Delta m$. Da questa si osserva che l'erosione è connessa all'energia che è immessa nel catodo: Daalder identifica, infatti, la velocità d'erosione come una funzione della carica trasferita dall'arco.

1.4.1 Emissione ionica

Per poter caratterizzare l'emissione di ioni bisogna valutare: l'energia, la carica e la percentuale di ioni emessi rispetto al materiale espulso.

Gli ioni emessi dallo spot catodico sono caricati positivamente e si osserva che hanno un'energia maggiore di quella che ci si aspetterebbe dalla differenza di potenziale esistente tra catodo e anodo⁷.

Ci sono diverse misure sull'energia media degli ioni emessi da catodi differenti e la Tabella 1.1 ne riassume alcuni:

Materiale	Tensione Arco (V)	Flusso medio di Ioni			Frazione di ioni					
		e	V	eV	+1	+2	+3	+4	+5	+6
C	16	1.04	27	28	96	4				
	20	1.02	34	34	98	2				
		1.00			100					
Mg	14.2	1.50	33	49	50	50				
	16	1.63			37	63				
Al	20	1.42	46	66	60	38	2			
	20	1.58	39	62	49	44	7			
	20.5	1.48			56	39	5			
Ca	13	1.47	28	41	53	47				
Ti	20	1.79	42	76	27	67	6			
		1.65	31		40	55	5			
	20.5	2.05			6	82	12			
Cr	19.5	2.02	38	76	16	68	14	2		
	20	1.82			25	67	8			
Fe	19	1.47	72	106	54	46	0.5			
	20.5	1.73			33	64	3			
Ni	18	1.37	43	59	65	33	2			
	18.5	1.54	34.5	53	48	48	3			
	20	1.51			53	44	3			
Cu	22	1.70	48	82	38	55	7	0.5		
	20.5	1.70			44	42	14			
Zn	14	1.14			86	14				
Zr	21.5	2.17	46	100	14	60	21	5		
	22	2.33			9	55	30	6		
Mo	28	2.86	53	152	3	33	42	19	3	
	24.5	2.35			14	47	28	11		
Ag	16.5	1.36	44.5	61	65	34	1			
	19	1.77			32	59	5			
Cd	10.8	1.003	16	15.8	99.7	0.3				
Ta	24	2.72	65	178	13	35	28	13	10	0.3
W	28	2.74			8	34	36	19	3	

Tabella 1.1: Proprietà degli ioni emessi da un arco catodico, al variare del materiale del catodo⁷.

Sono state proposte due teorie⁵ per giustificare la creazione di ioni con energia maggiore rispetto alla differenza di potenziale esistente tra gli elettrodi. Nella teoria sviluppata da Plyutto et al. conosciuta con l'acronimo di "*potential hump*", gli ioni sono generati dalle collisioni tra atomi ed elettroni, essi vengono espulsi dall'anodo e attirati verso una regione positiva che si forma immediatamente sopra la regione dell'arco (Figura 1.9). Questa zona di plasma crea una variazione nella distribuzione di potenziale nel piano sovrastante il catodo e si ottiene una differenza di potenziale di circa 50 V tra il catodo e la regione stessa. Questa d.d.p. è sufficiente ad accelerare gli ioni espulsi fino all'energia che sperimentalmente si osserva.

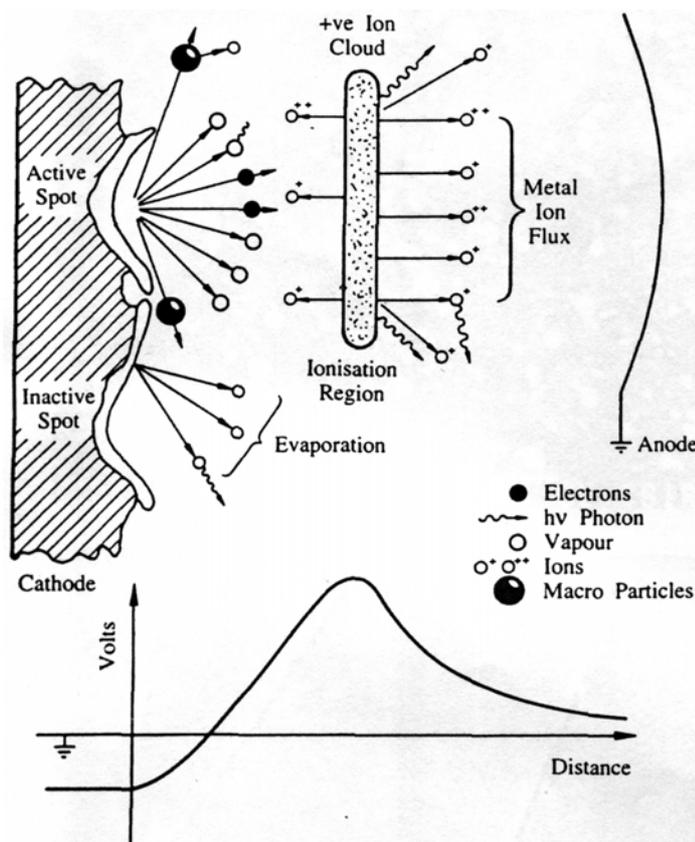


Figura 1.9: Schema delle emissioni provenienti da uno spot catodico e diagramma della distribuzione del potenziale⁷

La seconda teoria, sviluppata da Radic e Santic, si basa sulla dinamica dei gas. Essi giustificano l'aumento dell'energia degli ioni grazie a un trasferimento di momento dal flusso di elettroni provenienti dall'arco agli ioni, per mezzo di collisioni.

Un modello preciso che giustifichi questa accelerazione degli ioni non è ancora stato elaborato e in ogni caso si pensa che entrambi i meccanismi sopra citati operino in simbiosi all'interno del plasma.

La regione dello spot catodico e quella tra gli elettrodi sono zone in cui si ha un'intensa emissione di fotoni. Studi spettroscopici hanno evidenziato la presenza di particelle neutre con energia di circa 5 eV e di ioni con energie comprese tra 50÷60 eV che si spostano in direzione normale alla superficie del target.

Le indagini spettroscopiche mettono in luce come vi sia un'instabilità dello spettro emesso dagli atomi neutri rispetto a quelli emessi dagli atomi ionizzati. Questo indica che i vapori provengono da un'ampia zona della superficie dell'elettrodo e non solamente dallo spot catodico, come invece accade per gli atomi ionizzati.

1.4.2 Emissione elettronica

Studi sull'emissione elettronica di un arco catodico stimano che l'energia degli elettroni va dai 3 ai 6 eV per un elettrodo di Cu, e la loro densità è all'incirca di $1\div5\times 10^{20}$ m^{-3} .¹⁸ Questi elettroni possono essere utilizzati, inoltre, per vaporizzare un anodo nelle sorgenti ad arco distribuito.

1.4.3 Emissione di macroparticelle

Le macroparticelle prodotte da un arco catodico sono delle piccole gocce di materiale con dimensioni dai 0.1 μm ai 100 μm . La Figura 1.10, eseguita con un microscopio elettronico, visualizza delle macroparticelle di rame su un film di rame; la dimensione della goccia maggiore è di circa 20 μm .

Questo problema è di importanza cruciale sia per le cavità acceleratrici, poiché una impurità superficiale abbassa il campo critico locale, sia per il decorativo, dove il deposito deve essere il più possibile liscio.

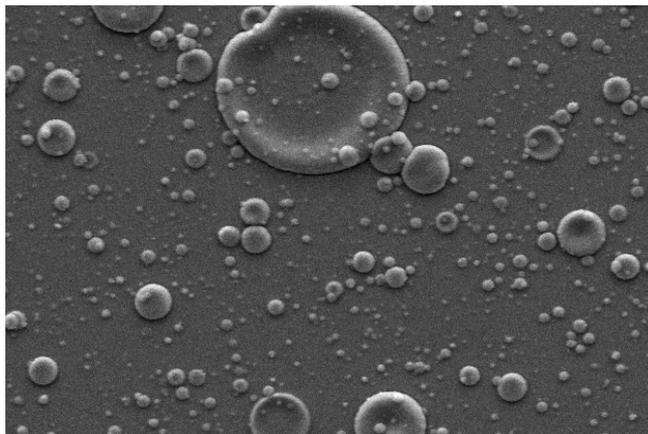


Figura 1.10: Fotografia al microscopio elettronico di macroparticelle di Cu su un film di Cu depositato tramite arco catodico pulsato ($I=110$ A, $V_{bias}=-300$ V, Freq=1 KHz, Duty Cycle=50%).

Il numero delle particelle emesse è una funzione che decresce esponenzialmente in funzione della grandezza delle stesse, per cui si trovano molte microgocce con dimensioni di 0.1÷2 μm . La velocità di erosione di macroparticelle può essere stimata dall'equazione 1.2:

$$W_{mp} = W_{total} - \frac{fm_i}{eZ} \quad \text{Eq. 1.2}$$

dove W_{total} rappresenta la velocità d'erosione totale del catodo ed è ricavata dall'Eq 1.1, f la frazione di corrente ionica (~ 0.1), m_i ed eZ sono rispettivamente la massa e la carica degli ioni.

L'emissione di macroparticelle aumenta al diminuire del punto di fusione del materiale che si vuole depositare, infatti i materiali refrattari con un buon raffreddamento del catodo riescono ad avere una produzione di macroparticelle inferiore all'1%. Il valore di W_{mp} può variare dai $25 \div 76 \mu\text{gC}^{-1}$ per il rame, fino a $245 \div 360 \mu\text{gC}^{-1}$ per il cadmio¹⁹.

Sono state eseguite numerose indagini sulla produzione di microgocce soprattutto per deposizioni di TiN; Shalev et al. hanno verificato che il diametro delle stesse diminuisce all'aumentare della pressione parziale di N_2 in camera di deposizione e la velocità di queste varia dai 0.1 agli 800 ms^{-1} in base alla massa che possiedono.

Queste microgocce sono da evitare nella deposizione di film di buona qualità; esse sono emesse a bassi angoli e di conseguenza si possono utilizzare dei filtri che deflettono gli ioni per evitare che giungano fino al substrato dove si vuole eseguire la deposizione. Un filtro in una cavità è però difficile da applicare, il problema dell'abbassamento del rate di deposizione, invece, non è cruciale perché a rate maggiori di 100 \AA s^{-1} il niobio viene generalmente amorfo.

Un'altra tecnica che permette di ridurre il numero è l'applicazione di un campo magnetico perpendicolare o con configurazione ad arco sulla superficie del target al fine di aumentare la densità del plasma, oppure l'utilizzo di sorgenti che funzionino con corrente pulsata. Ulteriori accorgimenti sono la riduzione della temperatura del catodo, progettando un raffreddamento efficiente, operare riducendo la corrente di arco, aumentando la distanza tra sorgente e substrato e aumentando la pressione del gas immesso in camera.

1.5 Controllo dell'arco sulla superficie del catodo

Come anticipato in precedenza esistono principalmente tre metodi per confinare l'arco sulla superficie del catodo. È utile applicare questi accorgimenti anche perché, in questo modo, si evita la distruzione del target, si ha un'erosione più uniforme e si limita la produzione di macroparticelle.

L'arco può essere controllato in tre modi differenti:

- 1) Con un confinamento elettrostatico: si utilizza uno schermo di materiale ceramico che abbia una bassa emissività elettronica, come ad esempio il nitrato di boro. Quando l'arco tende ad uscire dal catodo, incontra il BN che non lo lascia passare e quindi ritorna sul catodo.

- 2) Con un campo magnetico perpendicolare al target. In questo caso l'arco si muove circolarmente lungo il perimetro del catodo e tende a spostarsi nella zona in cui l'angolo tra superficie del target e campo magnetico è minore. Con questa configurazione il plasma che si forma è spontaneamente accelerato verso il substrato sul quale si vuole depositare il film.
- 3) Con un campo magnetico ad arco, cioè con le linee di campo che partono e che si chiudono sul target stesso. Kesaev ha studiato il comportamento della scarica in queste condizioni ed ha osservato che l'arco tende a compiere movimenti circolari sulla superficie del target mantenendosi nella zona dove le linee di campo magnetico sono parallele alla superficie del catodo.

Un vantaggio nell'utilizzare una di queste ultime due tecniche risiede nel fatto che permettono di avere un maggior controllo del plasma. Nel primo caso, come già detto, è accelerato verso il substrato, per effetto Hall, e di conseguenza si ha un aumento dell'energia degli ioni che vanno verso il substrato. Nel secondo caso, invece, il plasma è maggiormente confinato nella zona adiacente la superficie del target e si ha una rilevante riduzione delle macroparticelle prodotte⁶.

1.6 Innesco dell'arco

Esistono numerose tecniche per innescare un arco in vuoto. Queste includono l'utilizzo di un trigger meccanico, un innesco ad alta tensione, tramite laser, per mezzo di un filo che collega gli elettrodi e si fonde, etc. In questo paragrafo saranno presi in esame i metodi più utilizzati e più semplici, che consentono di ottenere un innesco dell'arco in modo facile, ripetibile e abbastanza economico²⁰.

L'accensione tramite trigger meccanico è probabilmente uno dei metodi più semplici ed efficaci. In questo caso i due elettrodi vengono messi in contatto e subito dopo allontanati. Il rischio dell'utilizzo di questa tecnica è che la punta (anodo) rimanga unita al target; per prevenire questi problemi si utilizzano punte in molibdeno o, come nel caso del sistema assemblato dall'esaminando, in niobio o tungsteno, ancora si può inserire una resistenza tra la massa ed elettrodo. Questa resistenza ha lo scopo di limitare la corrente che può passare durante il processo d'innescamento. L'aspetto negativo di questa tecnica è la complicazione che si ha nella progettazione di un sistema da vuoto; l'immissione di un passante movimentato in una camera da ultra alto vuoto non è semplice, inoltre il trigger è sottoposto a sollecitazioni notevoli, perciò l'eventuale accoppiamento flessibile utilizzato potrebbe deteriorarsi con il tempo.

Un'altra soluzione è quella di utilizzare una scarica ad alta tensione per favorire l'accensione. Il vantaggio di utilizzare questa tecnica è che non sono presenti dei passanti movimentati da far entrare nella camera da vuoto; il problema, però, è che bisogna isolare l'alimentatore che fornisce alta tensione e bassa corrente, dal generatore in bassa tensione e alta corrente che alimenta l'arco. La scarica in alta tensione forma un plasma all'interno della camera. Se la densità è sufficientemente elevata si riesce a innescare l'arco tra catodo e anodo. Per utilizzare questa tecnica bisogna, immettere nel sistema un gas inerte in modo da portare la pressione a valori abbastanza elevati ($\sim 10^{-3}$ mbar) da poter ottenere una ionizzazione del gas stesso.

Per innescare un arco si può anche collegare un sottile filo tra i due elettrodi. Facendo passare una corrente elevata il filo si vaporizza e innesca l'arco. Questo metodo è molto semplice ma non permette un'eventuale riaccensione senza un'apertura del sistema da vuoto.

Altre possibili tecniche per innescare l'arco consistono nel generare ioni ed elettroni tra i due elettrodi; per fare questo ci si può avvalere di una sorgente laser che sia focalizzata sul catodo.

1.7 Caratteristiche dei film depositati

La deposizione di film sottili tramite processi in cui il substrato e il film che si sta crescendo sono continuamente bombardato da ioni può aumentare la qualità delle deposizioni.

Mattox e Takgi hanno studiato gli effetti prodotti dal bombardamento ionico sulla superficie prima della deposizione, al momento della formazione dell'interfaccia film-substrato e durante la crescita del deposito¹¹.

Bombardando con ioni la superficie del substrato prima della deposizione si inducono modificazioni superficiali che in genere favoriscono l'adesione del film. Un presputtering del substrato può pulire da ossidi o altri contaminanti che normalmente riducono l'adesione. Il bombardamento, se effettuato con energie eccessive, può inoltre modificare la superficie creando vacanze, difetti interstiziali e distruggendo la morfologia superficiale.

Un bombardamento durante la formazione dell'interfaccia film-substrato aumenta l'interdiffusione tra le due specie e aumenta, di conseguenza, l'adesione. Nelle deposizioni di niobio sulle cavità acceleratrici questo si ripercuote in un miglior scambio termico tra

substrato e film, mentre nel caso delle deposizioni decorative garantisce un film che non si stacca dal substrato.

Il bombardamento ionico durante la deposizione del film ha numerosi effetti sulla crescita. La dipendenza della morfologia e della struttura del film dalla temperatura cala notevolmente, a tal punto che nella maggior parte dei casi è indipendente. Generalmente il bombardamento ionico, aumenta la densità e la durezza del film, favorisce la reazione con l'eventuale gas di processo e influenza la morfologia di crescita, però, in caso di materiali refrattari, può aumentare gli stress interni (Figura 1.11).

Durante la deposizione per arco il controllo della temperatura del substrato non è, di conseguenza, un parametro fondamentale; l'alta densità di energia portata al substrato causa un rapido riscaldamento dello stesso.

La temperatura di deposizione può essere controllata variando la corrente d'arco e/o la tensione di bias.

Per controllare la morfologia di crescita si deve variare l'energia con la quale gli ioni arrivano al substrato intervenendo sulla tensione di bias.

Il processo di deposizione tramite arco permette inoltre di depositare delle leghe. Durante il trasferimento di composti da target a substrato, il rapporto stechiometrico tra gli elementi viene mantenuto. La stechiometria della lega che si deposita può, in alcuni casi, essere differente dal target a causa del resputtering che avviene al substrato. È importante, di conseguenza, riuscire a controllare la tensione di bias al fine di evitare che i rapporti stechiometrici tra gli elementi non siano mantenuti costanti.

Altri vantaggi di questa tecnica sono gli alti tassi di deposizione (maggiori della tecnica *sputtering* ma minori dell'evaporazione termica) e la possibilità di poter eseguire deposizioni anche su superfici estese.

La sorgente di materiale in genere è solida, quindi si possono posizionare all'interno della camera da vuoto in ogni posizione.

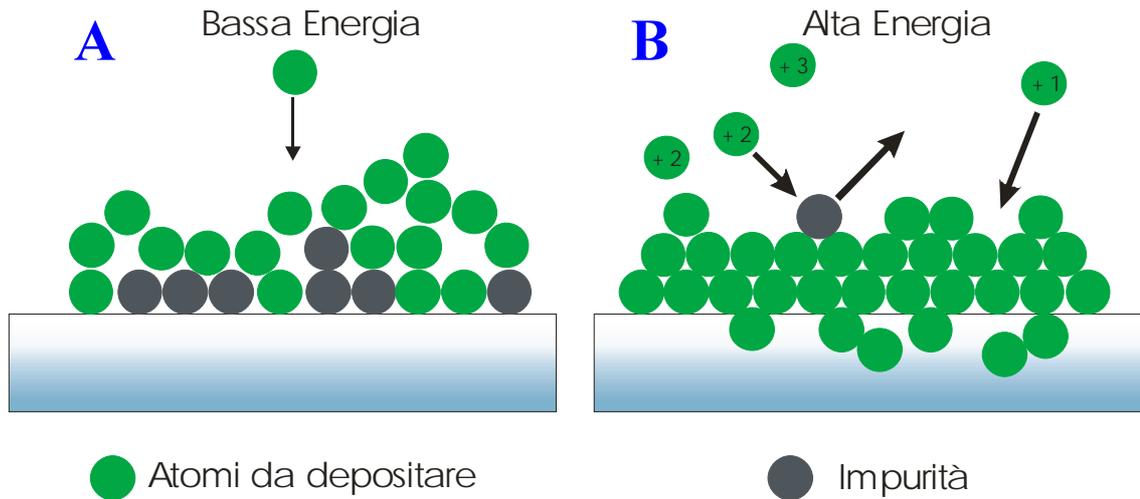


Figura 1.11: Schema simbolico che rappresenta la deposizione per arco a confronto con altre tecniche. A) Deposizione per sputtering ed evaporazione: gli atomi da depositare sono neutri e possiedono energia limitata che contribuisce anche alla mobilità atomica dopo la condensazione sul substrato. B) Deposizione per arco: gli ioni, talvolta multicaricati, possono essere accelerati sul substrato che si vuole rivestire; questo aumenta la mobilità atomica e può anche asportare tramite sputtering le impurezze eventualmente presenti sulla superficie del substrato.

Capitolo 2

Costruzione di una macchina di deposizione per arco

In questo capitolo si tratterà il lavoro di progettazione del sistema da vuoto e delle due sorgenti per arco eseguito dal candidato. Saranno esposti le vari problemi incontrati e saranno illustrate le relative soluzioni applicate..

2.1 Costruzione del sistema da vuoto

Per eseguire le deposizioni con sorgente ad arco catodico continuo, lo scrivente ha progettato, costruito e messo a punto sia il sistema da vuoto, che la sorgente per arco. Il lavoro di progettazione e di messa a punto del sistema ha richiesto buona parte del tempo a disposizione in quanto in fase di collaudo della sorgente si sono dovuti risolvere molti dei problemi di carattere tecnico esposti nel seguito. Il sistema da vuoto progettato e assemblato è visibile nel disegno di Figura 2.1. Come si può vedere il sistema è costituito da una camera verticale, sulla cui flangia CF150 inferiore è installata la sorgente per arco, di cui si discuterà nel paragrafo successivo. Nella flangia superiore della camera è inserito il portacampioni sul quale si esegue la deposizione.

La camera di deposizione è collegata al resto del sistema attraverso un raccordo a forma di “T” tramite una flangia CF100. Si è scelto l’utilizzo di questa configurazione, cioè di disporre la camera distante dalla pompa turbomolecolare, in modo da evitare che eventuali *flakes* prodotti durante il processo potessero entrare nella pompa passando attraverso la rete. Tra la pompa e la “T” è stata posizionata una croce di distribuzione, sulla quale sono stati collegati i sensori da vuoto e la *leak valve*, totalmente *all metal*, da cui entra l’argon, utilizzato sia come gas di processo, sia per portare il sistema a pressione atmosferica al termine della deposizione. Naturalmente tra la crociera e il sistema di pompaggio da ultra alto vuoto è stata posizionata una valvola *gate* elettropneumatica per isolare la camera di processo dalla pompa. La *gate* è stata collegata al sistema in modo che, se si presenta un’improvvisa interruzione di corrente, la valvola si chiude automaticamente, al fine di evitare eventuali *backstreaming* d’olio in camera, provenienti

dalla pompa rotativa, situata a valle della turbomolecolare. La pressione di questa ultima si trova, infatti, ad un vuoto più spinto che favorirebbe il riflusso dell'olio

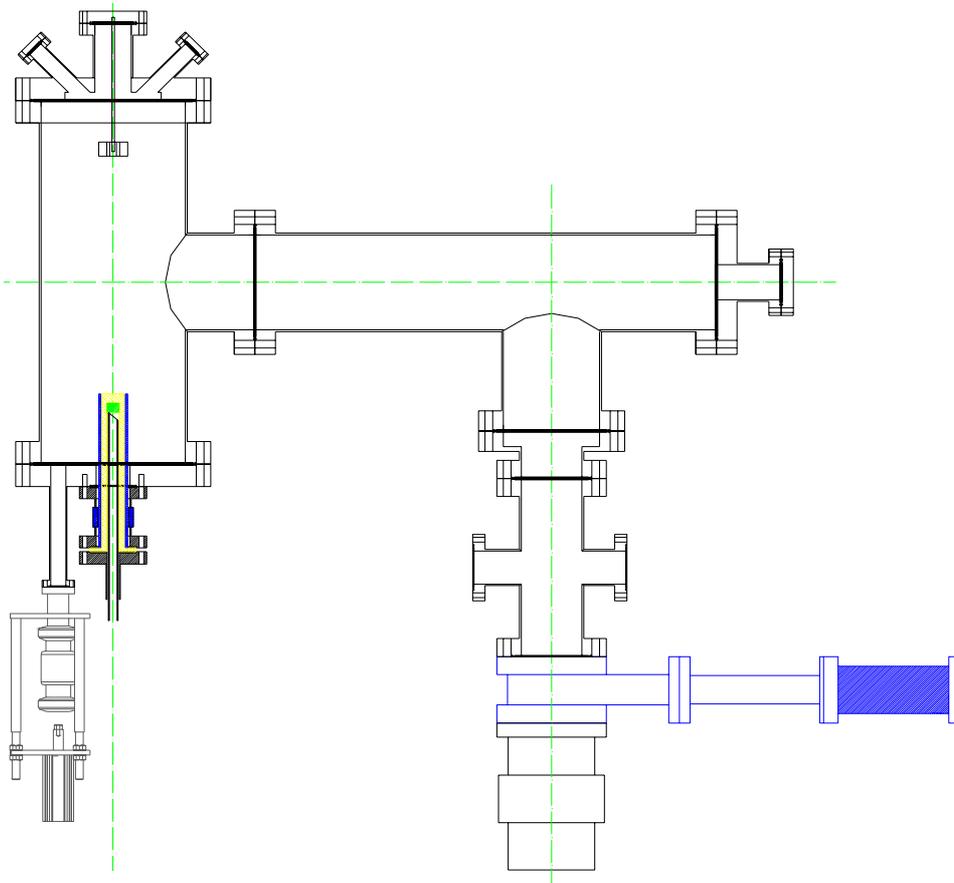


Figura 2.1: Sistema da vuoto progettato e assemblato per utilizzare la sorgente ad arco.

La Figura 2.2 riporta lo schema funzionale del sistema da vuoto. Come si può osservare, per fare il prevuoto in camera è stata utilizzata una pompa rotativa da $20 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$ della Pfeiffer. Per l'ultra alto vuoto, invece, si è utilizzato una pompa turbomolecolare da $60 \text{ lt}\cdot\text{sec}^{-1}$ anch'essa della Pfeiffer.

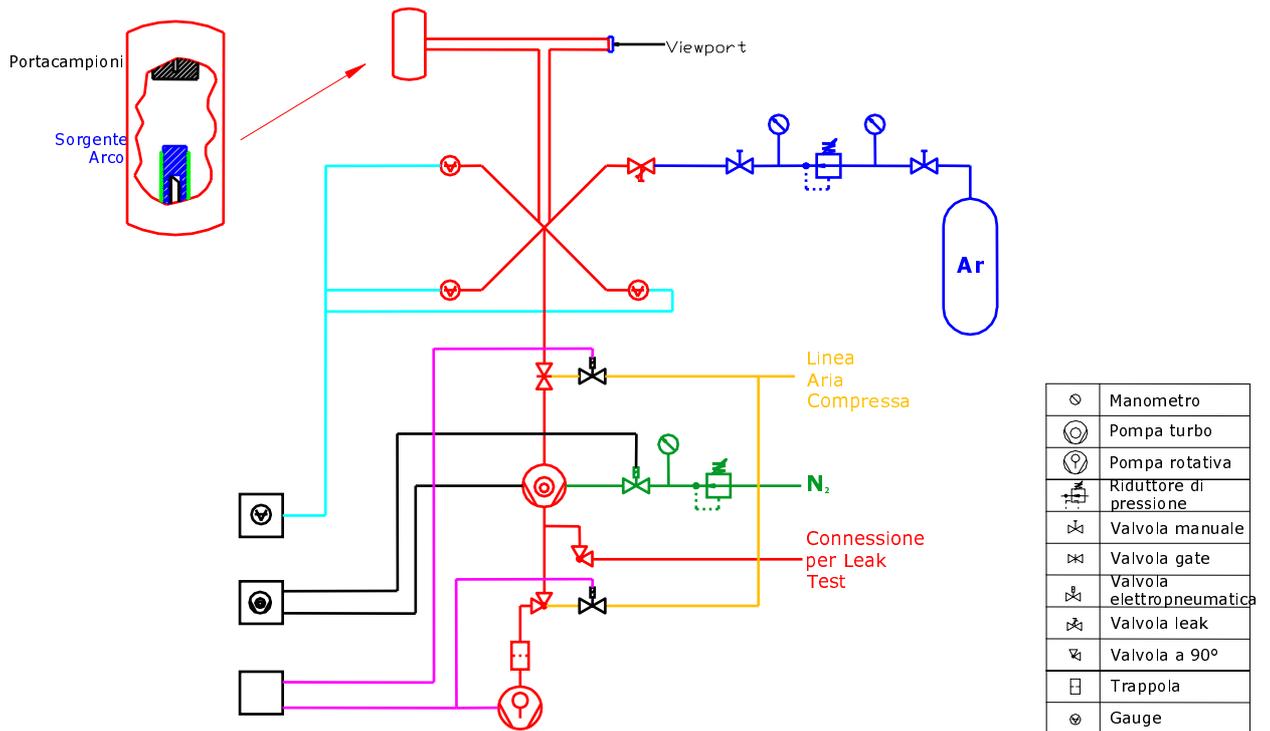


Figura 2.2: Schema funzionale sistema da vuoto.

Subito dopo la pompa rotativa è stata inserita una trappola in lana di rame (per assorbire *backstreaming* d'olio), una piccola valvola elettropneumatica ed una "T" collegata ad una valvola manuale. In questo modo, chiudendo la valvola elettropneumatica e aprendo quella manuale, si può eventualmente isolare la rotativa dal sistema e si può collegare al raccordo a "T" un rilevatore di fughe per eseguire un *leak test* sul sistema, senza dover interrompere il pompaggio in camera.

I sensori da vuoto, collegati alla croce centrale, sono un *Bayard Alpert*, uno a ionizzazione ed un capacitivo.

Alla crociera, come già detto, è collegata la grande T che porta alla camera da vuoto. Le flangie di questo raccordo sono tutte CF100, così come il diametro interno del tubo è di 100 mm. In questo modo la conduttanza è di circa $200 \text{ lt}\cdot\text{sec}^{-1}$; vista la velocità di pompaggio della turbomolecolare, non si limita la velocità di pompaggio del sistema. In Figura 2.3 si può vedere una fotografia dell'intero sistema.



Figura 2.3: Fotografia dell'intero sistema assemblato.

Tutte le flangie (a parte quelle a valle della turbomolecolare) sono di tipo Conflat o Cajon con guarnizioni in rame, l'intera componentistica da vuoto è *all metal*. L'acciaio utilizzato per costruire eventuali raccordi o flangie è un AISI 316, in modo da avere un degassaggio minore, tutte le giunzioni sono state eseguite tramite saldatura al TIG (*Tungsten Inert Gas*) e facendo attenzione che la linea di saldatura fosse sempre all'interno del sistema da vuoto al fine di evitare eventuali fughe virtuali. Prima di essere assemblata

l'intera componentistica è stata lavata con ultrasuoni oppure (nel caso non fosse possibile come ad esempio per gli isolatori in allumina) è stata lavata prima con tricloroetilene, poi con acetone e infine con alcool isopropilico. Grazie a questi accorgimenti è possibile arrivare a vuoti spinti di 10^{-8} mbar dopo il *backing* fino a temperature di 200 °C.

A sistema assemblato si è provveduto a determinare che non vi fossero eventuali *leak*, eseguendo un test da vuoto, e si è provato a verificare il tasso di degassaggio delle superfici interne, in modo da avere un'idea del grado di finitura della camera.

Per avere una stima del tasso di degassaggio si è chiusa la *gate*, in modo da azzerare la velocità di pompaggio, e si è misurata la velocità di risalita della pressione in camera, partendo da $2.2 \cdot 10^{-7}$ mbar. Stimando una superficie interna del sistema pari a circa 0.5 m^2 ed un volume di $1.2 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3$, si è calcolato il tasso di degassaggio come $(dP/dt) \times (V/A)$. Il valore dP/dt è la velocità di risalita della pressione che si è ricavata interpolando i dati della Figura 2.4. Si è ottenuto un tasso di degassaggio pari a $2.6 \cdot 10^{-11} \text{ mbar} \times \text{s}^{-1} \times \text{lt} \times \text{cm}^{-2}$, valore sufficiente per produrre film superconduttivi di Nb, ottenuto senza *backing*. Questo fa capire che un *backing* di 48 h a 200 °C eseguito in maniera tradizionale possa solo migliorare le cose.

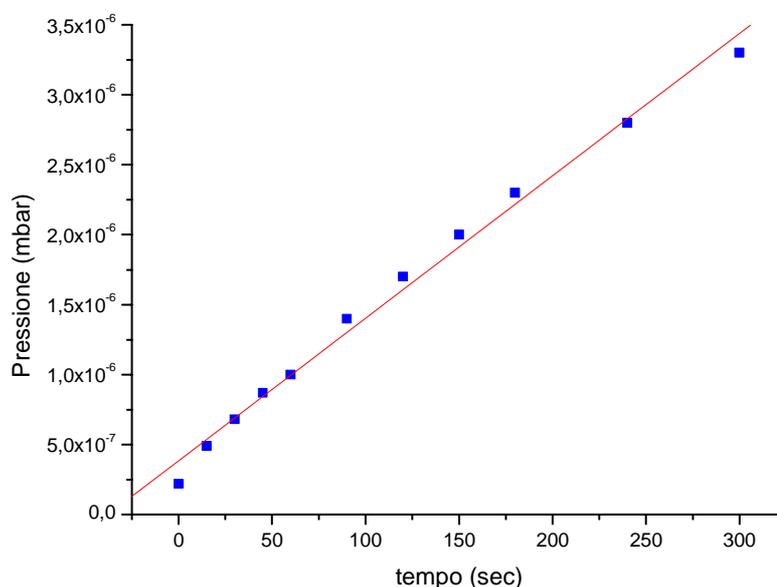


Figura 2.4: Pressione nella camera in funzione del tempo azzerando la velocità di pompaggio.

2.2 Disegno della sorgente per arco

2.2.1 Design e progettazione della sorgente da 1”

Per eseguire la deposizione tramite arco catodico continuo e pulsato il candidato ha progettato e messo a punto una sorgente che permette di utilizzare target da 1 pollice, e in seguito, dopo aver dettagliatamente analizzato i limiti ed i pregi di quest’ultima, ha progettato e fatto costruire una nuova sorgente per target da 2 pollici.

Prendendo spunto dalle varie referenze, soprattutto i lavori di S. Falabella e D. A. Karpov¹⁶ e quello di P. J. Martin⁷, si è elaborata la sorgente da 1 pollice. Questo studio è stato parte fondamentale del lavoro di tesi.

La sorgente è stata progettata in modo da essere compatibile con il sistema da ultra alto vuoto, tutti i materiali utilizzati non devono rilasciare composti volatili e devono avere una porosità minima. Inoltre il catodo deve essere ideato in modo da dissipare l’ingente quantità di calore prodotta durante la deposizione. L’arco, funzionando a valori di corrente intorno ai 100-200 A ed a valori di tensione che si aggirano sui 20 V (vedi Tabella 1.1) assorbe di conseguenza una potenza che varia dai 2 kW ai 4 kW. Dalla letteratura, come evidenziato nella Tabella 2.1, si è appreso che approssimativamente un terzo della potenza assorbita è dissipata in calore⁵.

Calore	34%
Emissione Elettroni	21%
Evaporazione (atomi e macroparticelle)	4%
Ionizzazione degli atomi	8%
Energia: Ioni	23%
Elettroni	10%

Tabella 2.1: Dissipazione approssimativa dell’energia durante una deposizione per arco⁵

La sorgente deve quindi essere capace di smaltire una potenza di circa 1 kW. Per questo motivo si è pensato di costruire il catodo in rame, materiale che possiede un’elevata conducibilità termica ($k=390 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) e un basso tasso di degassaggio ($\sim 40 \times 10^{-9} \text{ mbar} \times \text{s}^{-1} \times \text{lt} \times \text{cm}^{-2}$) in modo tale da non creare problemi in applicazioni da UHV.

Come si vede dalla Figura 2.5 il raffreddamento del catodo viene garantito grazie al passaggio di un flusso d’acqua attraverso i due tubi concentrici centrali. Si è scelto di utilizzare questa configurazione soprattutto per ragioni di spazio (la sorgente da 2 pollici non ha questo particolare sistema di raffreddamento), e si è ottimizzata la struttura cercando di eguagliare le portate dell’entrata (corona circolare esterna) e quella dell’uscita

(tubo centrale). La distinzione tra entrata ed uscita dell'acqua è stata anch'essa scelta in modo da evitare che si formino delle bolle d'aria all'interno del circuito di raffreddamento. Questa configurazione assicura che l'intero catodo sia pieno d'acqua. È stata, per sicurezza, misurata la portata che può attraversare il sistema (circa $0,25 \text{ lt} \times \text{s}^{-1}$ con una pressione di rete idrica di circa 4 bar). A questo punto si è calcolato, conoscendo la legge base della calorimetria, che la temperatura dell'acqua di raffreddamento del catodo si dovrebbe alzare di circa 1 K, supponendo che la quantità di calore da dissipare sia pari a 1 kW. Il sistema di raffreddamento è nettamente sovrastimato rispetto alle effettive esigenze della sorgente, per cui sicuramente saranno evitati eventuali rammollimenti del Cu.

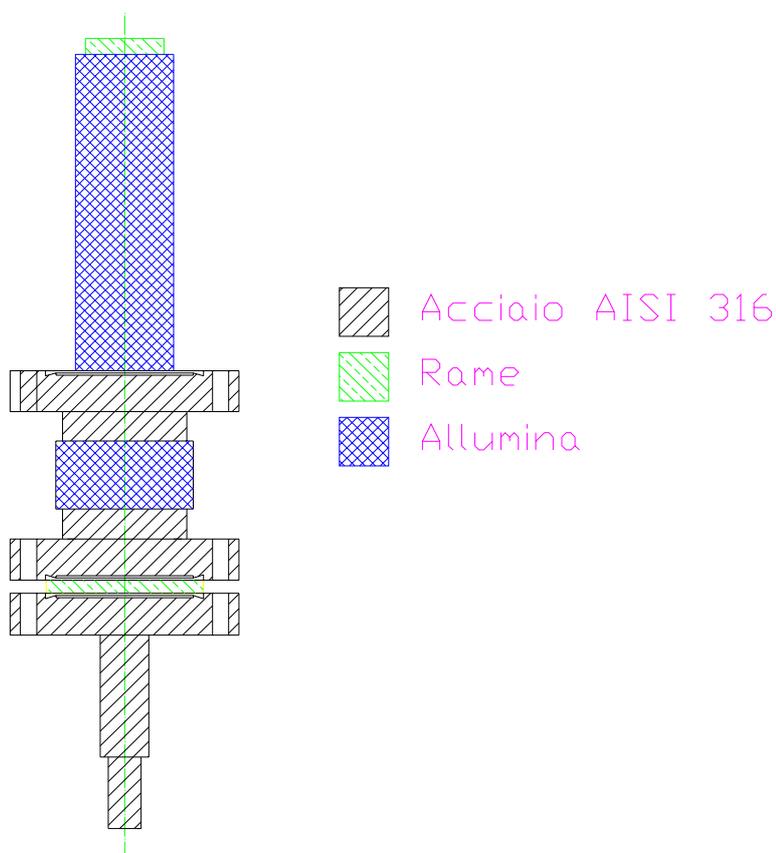


Figura 2.5: Schema sorgente 1".

La Figura 2.5 schematizza la sorgente assemblata. Come si può vedere il catodo (sul quale viene appoggiato il target) è in rame ed il labbro inferiore funge anche da guarnizione per la flangia CF. In questo modo si evita l'utilizzo di passanti isolati. Al fine di ottenere l'isolamento elettrico del catodo dal resto del sistema si è scelto di utilizzare un colletto CF35 le cui due flangie sono brasate ad un tubetto in allumina (*vacuum breaks*); tale componente garantisce un isolamento elettrico fino a 4 kV tra la flangia superiore e quella inferiore. Per questo motivo non è possibile utilizzare come innesco dell'arco una scarica in alta tensione. Sono stati, però, acquistati degli isolatori che supportano tensioni

fino a 40 kV, con lo scopo di poter utilizzare tale tecnica, molto più semplice ed efficace, per poter innescare la scarica.

Per trattenere l'arco sul target, e di conseguenza sulla parte superiore del catodo, si è provveduto ad utilizzare due tipi di confinamento. Il primo consiste in un confinamento elettrostatico. Un tubetto d'allumina alto (o in alternativa è stato utilizzato del quarzo) con diametro interno di poco superiore al pollice avvolge l'intero catodo. Il secondo confinamento è di tipo magnetico, come si vede nello schema di Figura 2.5, che è stato posto immediatamente sotto il target. Questa configurazione ci permette di avere un campo magnetico perpendicolare al target e di accelerare spontaneamente il plasma verso il substrato. L'arco tenderà a spostarsi prevalentemente nelle zone in cui l'angolo tra le linee di campo e la superficie del target sono minori.

Il magnete utilizzato è di forma cilindrica in NdFeB con diametro $\Phi=12$ mm e altezza di 10 mm. Il campo magnetico è orientato lungo l'altezza del cilindro. Sulla faccia superiore si è misurato, con una sonda di Hall, un campo di 3.3 kG, mentre sulla superficie laterale genera un campo di 0.46 kG. Si è proceduto ad un'ulteriore misura del campo una volta che il magnete è stato alloggiato nella sua sede: sulla superficie superiore misura 280 G.

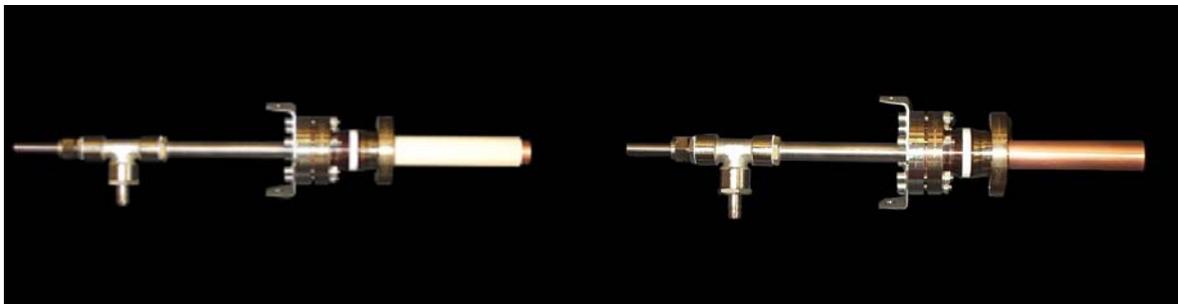


Figura 2.6: Sorgente per arco da 1 pollice. Sulla sinistra con isolatore in Al_2O_3 , sulla destra senza isolatore.

La Figura 2.6 è l'immagine del catodo assemblato. Sulla sinistra si può vedere l'elettrodo avvolto dall'isolatore di Al_2O_3 , mentre sulla destra si vede solamente il catodo in rame.

L'intero sistema è compatto ed è montato, grazie ai ridotti ingombri, su una flangia CF35.

2.2.2 Design e progettazione trigger di innesco

Come si può notare dalla Figura 2.1, nella flangia inferiore della camera, a fianco del catodo, è presente una piccola flangia CF16 su cui è installato l'innesco dell'arco.

Per accendere la scarica si utilizza una punta che, collegata tramite un passante flessibile ad un piccolo pistone elettropneumatico, può avvicinarsi ed allontanarsi dal catodo in tempi molto brevi. Il movimento dell'anodo è effettuato agendo su un pulsante, per cui il tutto è automatizzato. Le flangie del *tombak* sono di tipo KF, e per assicurare sia la tenuta da UHV, che la conducibilità elettrica tra i vari raccordi, si è scelto di utilizzare delle speciali guarnizioni in alluminio che sono strette da apposite cravatte di chiusura, invece di optare per le usuali in Viton. L'utilizzo di questi *o-ring* è da preferirsi in quanto non è auspicabile lasciare in camera da vuoto degli oggetti che abbiano un potenziale *floating* e, inoltre, i componenti utilizzati devono permettere il passaggio di correnti elevate.

In un primo momento si è scelto di utilizzare una punta in niobio, materiale refrattario con punto di fusione a 2750 K. Questo metallo ha sopportato abbastanza bene le alte correnti alle quali era sottoposto, ma ci sono stati problemi di configurazione e di progettazione di cui al seguito.

Nella prima configurazione il trigger fungeva anche da anodo ed assorbiva l'intero flusso di elettroni d'arco. Durante una deposizione di Cu in questa configurazione, si è fuso il trigger nel punto di giunzione tra niobio e acciaio. L'unione tra i due materiali è stata effettuata tramite delle viti; in quel punto vi era, di conseguenza, una riduzione di spessore del conduttore, ed a causa delle elevate correnti, per effetto Joule si è avuto un riscaldamento che ha portato a fusione l'acciaio.

La risoluzione di questo problema non è stata del tutto ovvia, in quanto i primi tentativi miravano a sostituire il tipo di giunzione Nb acciaio o all'impiego di altri materiali, quali W o Mo per la punta; si è riusciti a risolvere il problema con la costruzione attorno al catodo di un anodo raffreddato. Si è utilizzato un tubo d'acciaio con un diametro interno di 8 mm e lo si è avvolto a spirale attorno al catodo (Figura 2.7). I collegamenti con l'esterno sono stati effettuati utilizzando degli attacchi cajon al fine di garantire la tenuta da vuoto. Questa configurazione di elettrodi ha funzionato in modo ottimale per le deposizioni di Cu e MgB₂, ma, nel momento in cui si è tentato di depositare del niobio, sono sorti nuovi problemi. Depositando il niobio la punta, composta dallo stesso materiale, si è fusa (Figura 2.8). Infatti, normalmente, la punta è sempre in un materiale diverso da quello del target, allo scopo di evitare la brasatura punta target e quindi il cortocircuito target massa

che alzando la temperatura della giunzione, aumenta l'area della brasatura che aumenta ancora la corrente di cortocircuito in un meccanismo di reazione a catena che porta alla fusione dei componenti.



Figura 2.7: Sorgente per arco catodico interamente assemblata su una flangia CF150. In primo piano si può osservare l'anodo circolare, raffreddato ad acqua, che si avvolge sul catodo. Sulla sinistra il trigger con la punta in Nb



Figura 2.8: Sulla destra: punta in Nb fusa. Sulla sinistra: asta in acciaio, che sostiene la punta in Nb, fusa dalle elevate correnti.

Per ovviare a questo problema si è pensato di utilizzare un materiale con un punto di fusione maggiore. I candidati principali erano molibdeno (utilizzato anche nei sistemi industriali) ed il tungsteno. Si è utilizzato il secondo per l'alta temperatura di fusione.

Attualmente il trigger in tungsteno sta dando ottimi risultati, l'unico inconveniente che potrebbe sorgere è l'ossidazione dello stesso se sono utilizzati particolari gas di reazione (come ad esempio ossigeno). Il W, infatti, a temperature superiori ai 670 K si ossida molto facilmente, e il WO_3 renderebbe più fragile la struttura della punta.

In Figura 2.9 si ha una vista laterale della sorgente: l'intero sistema composto da trigger d'innesco in Nb, catodo e anodo raffreddati ad acqua risulta compatto ed è alloggiata su una flangia CF150.

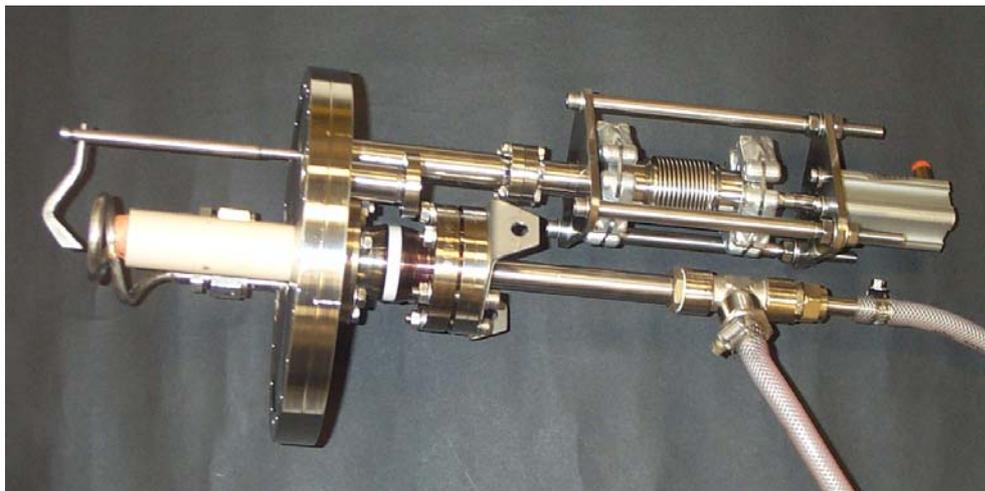


Figura 2.9: Sistema per deposizioni tramite arco: vista laterale

In seguito l'anodo raffreddato ad acqua è stato ulteriormente modificato: sono state aggiunte due spire che avvolgono il catodo e la punta in niobio è stata sostituita da una punta più performante in tungsteno.

2.2.3 Design e progettazione della sorgente da 2"

Parallelamente al sistema di deposizione trattato fin ora, il candidato ha sviluppato una sorgente che permette l'utilizzo di target dalle dimensioni di 2 pollici. Questa sorgente è stata assemblata nel periodo terminale del lavoro di tesi. Attualmente si sta provvedendo a tarare tale sorgente. Come si può vedere dallo schema di Figura 2.10 la sorgente da 2 pollici è basata sull'esperienza acquisita con la precedente. Grazie alle maggiori dimensioni si è potuto optare per l'utilizzo di un sistema di raffreddamento differente. Ora, infatti, sono presenti due tubi, uno per l'entrata dell'acqua e uno per l'uscita. Il diametro interno è di 10 mm, la superficie utile per il passaggio dell'acqua è nettamente maggiore rispetto a quella presente nella sorgente da 1 pollice (dove si era dovuto optare per una configurazione concentrica per ragioni di spazio). Poiché la potenza dissipata dal catodo

sotto forma di calore è la stessa (circa 1 kW), si suppone che il raffreddamento sia ancora più efficiente che nel caso precedente.

Anche in questo caso il labbro inferiore del catodo in rame viene utilizzato come *o-ring* metallico per garantire la tenuta da vuoto. L'isolamento elettrico viene assicurato, come nel caso precedente, da un *vacuum breaks* con un isolatore in Al_2O_3 brasato tra le due flangie CF100. Al momento dell'acquisto di questi isolatori si è preferito scegliere dei componenti che forniscano isolamento elettrico sino a 40 kV. Questo valore ci permette di sperimentare su questa sorgente un innesco in alta tensione, molto più semplice e pulito dell'innesco meccanico.

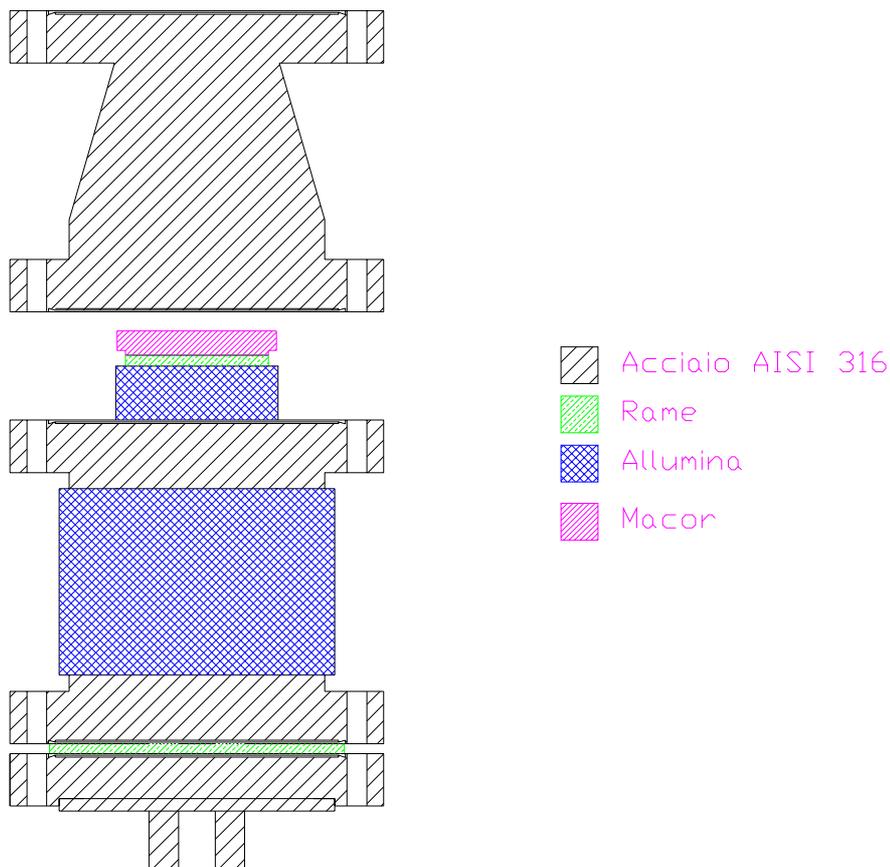


Figura 2.10: Schema sorgente 2'.

Come anodo è stato questa volta utilizzato un raccordo, specificatamente costruito per il sistema, che unisce due flangie CF100 attraverso un tubo conico, ed esternamente a questo tubo è stata creata un'intercapedine, in modo da permettere il passaggio di acqua al fine di garantire un adeguato raffreddamento. La scelta del raccordo conico è stata compiuta anche per tentare di ridurre il numero di macroparticelle che raggiungono il substrato sul quale si desidera depositare. Come spiegato nel Capitolo 1, le macroparticelle vengono emesse a bassi angoli, mentre gli ioni sono espulsi perpendicolarmente al catodo.

Una differenza sostanziale dal catodo da 1 pollice è la configurazione dei magneti: in questa sorgente il campo magnetico è ad arco, con linee di campo che partono e si richiudono sul catodo. Questa disposizione dei magneti è simile a quella utilizzata per le sorgenti *magnetron sputtering*. Per garantire questa configurazione si è scelto l'utilizzo di due magneti in NdFeB bilanciati (uno cilindrico ed uno circolare). Entrambi sono alloggiati su di un traferro in Fe ARMCO, al fine di garantire che solamente il campo magnetico desiderato esca dal catodo, mentre le linee di campo nella parte inferiore della sorgente sono intrappolate dal traferro; in questo modo si evita la dispersione nell'ambiente di bassi campi magnetici.

Con questa configurazione la scarica si sposta in modo circolare prevalentemente nella zona in cui linee di campo e superficie dell'elettrodo sono parallele.

Per confinare la scarica, oltre al confinamento magnetico, si è utilizzato, anche in questo caso, un confinamento elettrostatico sia per mezzo di un tubetto di Al_2O_3 che avvolge il catodo, che per mezzo di un anello di centraggio in Macor che allinea il target con la sorgente.



Figura 2.11: Sorgente per arco catodico da 2”.

Nella seguente fotografia (Figura 2.12) si vede l'arco che corre sulla superficie della sorgente da 2".



Figura 2.12: Arco sulla superficie della sorgente da 2".

2.2.4 Alimentatore per arco

Le sorgenti ad arco necessitano dell'impiego di alimentatori che possano fornire elevate correnti, e basse tensioni di lavoro. I *power supply* per sorgenti *magnetron sputtering* e diodi, già presenti in laboratorio permettono, invece, di avere tensioni molto elevate (fino a 600 V), ma correnti piuttosto basse e non sono in grado di operare in regime di costante cortocircuito.

Alimentatori che consentono di fornire corrente ad una sorgente ad arco con costi relativamente contenuti, sono quelli utilizzati per i saldatori TIG. Si è acquistato, quindi, un *power supply* per saldatore TIG della HITACHI. Questo permette di avere correnti fino a 300 A, con una tensione a vuoto di 80 V. È stato inoltre chiesto che l'alimentatore, normalmente utilizzato a frequenze massime di pulsazione pari a 500 Hz, potesse essere modificato per avere frequenze di funzionamento fino al KHz.

L'alimentatore ha la peculiarità di poter lavorare sia in DC che in pulsato: è possibile utilizzarlo come *power supply* sia per sorgenti ad arco catodico continuo, che ad arco catodico pulsato.

I parametri che possono essere variati su tale alimentatore sono la corrente (nel funzionamento in DC), mentre nel caso del funzionamento in modalità pulsata è possibile

variare la corrente di picco, la corrente di base, la frequenza di pulsazione, il *duty cycle* ed è possibile impostare varie rampe di salita e di discesa della corrente.

È dotato, inoltre, di un innesco in alta tensione, utilizzato normalmente per accendere la scarica durante la saldatura, e nel sistema da 2", per accendere la scarica in vuoto.

Utilizzare un alimentatore che sia già predisposto per avere un innesco in alta tensione semplifica notevolmente la progettazione del sistema. Se si avessero due alimentatori separati si dovrebbe progettare un circuito che eviti l'entrata dell'alta tensione nell'alimentatore ad elevata corrente e viceversa.

Capitolo 3

Apparati di misura e caratterizzazione utilizzati

In questo terzo capitolo si riassumono i vari apparati di misura e caratterizzazione già presenti in laboratorio utilizzati durante il lavoro di tesi.

3.1 Profilometro

Per verificare lo spessore dei film depositati viene utilizzato un profilometro della Tencor Instrument: Alpha-Step 200.

3.2 Diffrattometro

Per identificare e caratterizzare i film, le polveri ed i campioni massivi si è utilizzato un diffrattometro di Bragg Philips Xpert-Pro per polveri.

Il fascio di raggi X è generato da un tubo al Cu ed il rivelatore è un contatore proporzionale costituito da una camera cilindrica con all'interno una miscela d'argon e metano. Questi rilevatori misurano la corrente generata dalla ionizzazione degli atomi del gas per interazione con i raggi X che lo attraversano.

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

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

Per verificare stress presenti su eventuali depositi si è invece utilizzata una culla di Eulero che permette al campione di avere maggiori gradi di libertà. In questo modo la normale al campione può assumere tutte le giaciture possibili nello spazio, e di conseguenza ogni cristallite può riflettere la radiazione X incidente. La normale alla

superficie può in questo modo ruotare su se stessa e variare l'inclinazione rispetto al fascio incidente.

Fissato un picco di diffrazione, si eseguono delle scansioni facendo ruotare il campione di 360° e, alla fine di ogni rotazione, viene cambiata l'inclinazione del campione rispetto al fascio. Si nota, così, come variano i riflessi del film in funzione della posizione dello stesso rispetto al fascio incidente. In campioni privi di stress non dovrebbero esservi variazioni di conteggi rispetto alla variazione di angolazione e di inclinazione.

3.3 Microscopio elettronico a scansione

Per vedere la superficie dei film depositati si è utilizzato un microscopio elettronico a scansione (SEM) dotato anche di rilevatore di raggi X per poter eseguire indagini EDX e verificare la composizione dei campioni analizzati.

3.4 Misure di temperatura critica e rapporto di resistività residua

Per eseguire misure di Temperatura critica di transizione e di RRR si è utilizzato l'apparato montato su *rack* visibile in Figura 3.1 disponibile in laboratorio.

A questo apparato è collegato un inserto criogenico con una testa in rame dentro la quale viene disposto il campione che si vuole misurare (Figura 3.2).

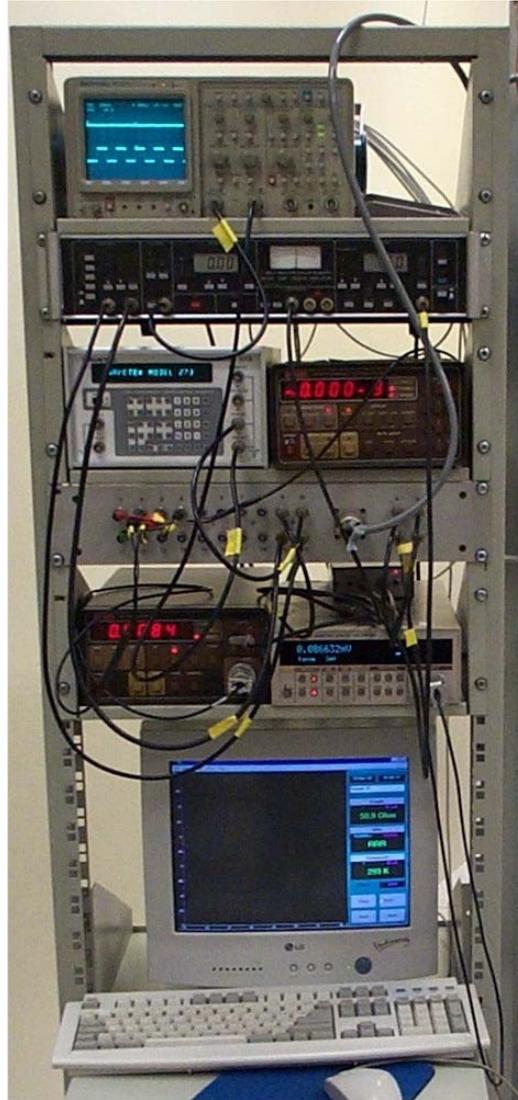


Figura 3.1: Sistema per la misura della T_c e della RRR

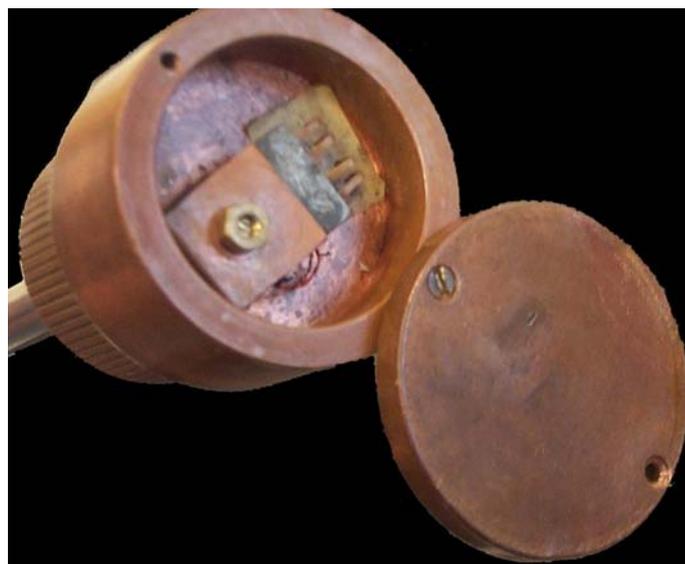


Figura 3.2: Inserto per le misure resistive di transizione superconduttiva.

La testa dell'inserto, come detto, è in rame in modo da garantire una buona conducibilità termica, inoltre i cavi che trasportano i segnali alle punte e al termometro hanno uno spessore di solo 0.1 mm al fine di minimizzare il calore trasportato. Per aumentare l'ancoraggio termico, i fili, prima di arrivare al campione, sono avvolti attorno all'inserto in rame. Inoltre essi sono avvolti su se stessi a coppie (di due in due) ed a loro volta tutte le coppie sono avvolte insieme; questo al fine di evitare un concatenamento dei campi magnetici generati dalla corrente che li percorre.

La misura della resistenza è effettuata per mezzo di 4 punte appoggiate al campione. Le due punte esterne portano la corrente al campione (10 mA), mentre le due punte interne misurano la tensione e sono collegate ad un nanovoltmetro. Il generatore di corrente da 10 mA provvede automaticamente ad invertire il verso di percorrenza della corrente, ad intervalli di tempo regolari, al fine di evitare errori di misura dovuti a contatti parzialmente rettificanti. Se, infatti, è presente un *offset* nella misura della tensione, il nanovoltmetro vede come tensione $V+V_0$, dove V è il valore dato dal campione e V_0 l'*offset*. Invertendo la corrente, sottraendo i due risultati ottenuti e dividendo il risultato per due si ha:

$$\frac{V + V_0 - (-V + V_0)}{2} = \frac{V + V_0 + V - V_0}{2} = \frac{2V}{2} = V \quad \text{Eq. 3.1}$$

che è il valore di tensione che realmente ci interessa misurare ai capi delle due punte.

Il funzionamento del termometro è identico. Esso è costituito da un resistore al germanio che ha la caratteristica di aumentare il valore di R al diminuire della temperatura. Ad esso sono collegati 4 fili, due che portano la corrente (10 μ A) e due che servono per verificare il valore di d.d.p. con un nanovoltmetro. Con questi termometri sono forniti delle curve di taratura quindi, ad una determinata resistenza dello stesso, corrisponde un dato valore di temperatura. Il *range* di funzionamento della resistenza al germanio installata su questo sistema va dai 70 K ai 2 K.

I vari generatori di corrente e nanovoltmetri sono collegati ad un PC tramite interfaccia GPIB, per cui l'acquisizione dei dati è automatica. Lo schema dei collegamenti è visibile in Figura 3.3.

Per effettuare la misura bisogna introdurre l'inserto criogenico in un *dewar* contenente elio liquido. Si fa scendere lentamente l'inserto in modo da avere un raffreddamento graduale della testa. I vapori d'elio sono, infatti, stratificati e man mano che l'inserto scende più in profondità incontra dei vapori sempre più freddi, sino ad arrivare a 4.2 K nel momento in cui è immerso nel liquido.

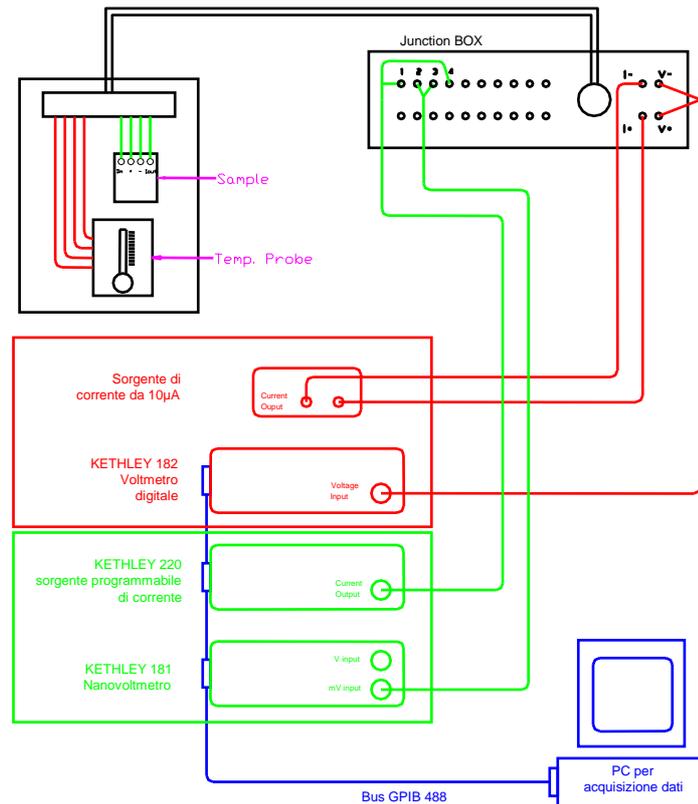


Figura 3.3: Schema collegamenti per la misura della T_C e RRR

Durante la discesa, il PC acquisisce i valori di temperatura (convertendo automaticamente la tensione del voltmetro del termometro in temperatura) e di resistenza del campione.

La temperatura di transizione superconduttiva è definita come la temperatura alla quale il segnale di tensione misurato si trova a metà tra il 90% ed il 10% del segnale poco prima della transizione superconduttiva e subito dopo, mentre ΔT_C è definito come la metà del valore dato dalla differenza tra la temperatura alla quale la transizione è avvenuta al 90% e quella alla quale è avvenuta al 10%.

Da questa acquisizione oltre al valore di T_C si ricava anche l'RRR. La resistività residua di un superconduttore è definito come il rapporto tra la resistenza a temperatura ambiente e la resistenza che il superconduttore ha ad una temperatura di 10 K al di sopra della transizione. Questo valore è estremamente significativo perché fornisce un'idea della purezza del materiale.

Capitolo 4

Taratura ed ottimizzazione della sorgente per arco

In questo capitolo sono riportate tutte le deposizioni di rame effettuate per studiare il comportamento della sorgente da 1". In un primo momento si trattano i film cresciuti con arco catodico continuo; in seguito si analizza il comportamento della sorgente pulsata. Si riportano le correlazioni esistenti tra parametri variati durante la deposizione e caratteristiche morfologiche e microstrutturali del film depositato.

4.1 Scelta dei parametri di deposizione

Per sfruttare al meglio il sistema da vuoto costruito e messo a punto dal candidato (Capitolo 2) si è provveduto, a eseguire una taratura della sorgente. Per portare a termine questo processo si sono eseguite delle deposizioni di rame variando diversi parametri; si è osservato in un primo momento lo spessore dei film depositati, in seguito la grana cristallina, la presenza di eventuali orientazioni preferenziali dei grani cristallini e la superficie stessa del film. Questo procedimento è stato necessario per capire bene il comportamento della sorgente e per verificare le qualità chimico-fisiche dei film cresciuti.

Utilizzando, in un primo momento l'arco catodico continuo, si sono eseguite delle deposizioni di film sottili dell'ordine di qualche micron. I parametri variati durante questo primo set di deposizioni sono:

- 1) **la corrente d'arco**
- 2) **la tensione di bias applicata ai substrati**
- 3) **la distanza tra sorgente e substrati**

Analizzati i dati di questo primo set di deposizioni e determinata la migliore corrente d'arco e la migliore tensione di bias, si è proseguito il lavoro di taratura eseguendo una serie di deposizioni con arco catodico pulsato. In questo caso i parametri variati sono:

- 1) **la frequenza di pulsazione**
- 2) **il *duty cycle* (il rapporto percentuale tra durata dell'impulso e periodo)**
- 3) **la distanza tra sorgente e substrati**

La taratura della sorgente è di fondamentale importanza per poter eseguire, in seguito, delle deposizioni di materiali diversi come diboruro di magnesio o niobio.

Le deposizioni effettuate prima di aver raggiunto l'attuale configurazione della sorgente non sono state riportate. Questo poiché, come anticipato nel Capitolo 1, i parametri che influenzano le deposizioni sono anche le dimensioni degli elettrodi e la loro posizione all'interno della camera. Di conseguenza, i dati acquisiti non sono confrontabili.

Quello che cerchiamo è d'arrivare a ottenere una sorgente di tipo quasi industriale che fornisca un arco stabile, che permetta di avere deposizioni per tempi abbastanza lunghi (varie decine di minuti) e con differenti materiali. Per arrivare a ciò si è dovuto cambiare la forma e il materiale del trigger d'innesco e si è dovuto aggiungere un anodo raffreddato ad acqua (Paragrafo 2.2.1). Le varie deposizioni effettuate prima e durante la risoluzione di questi problemi, non sono confrontabili con nessun dato attuale.

4.2 Setup sperimentale

Le deposizioni riportate in questo capitolo sono tutte effettuate in camera da ultra alto vuoto utilizzando la sorgente da un pollice.

Il target in rame è posto sulla superficie superiore del catodo. Per garantire un buon contatto elettrico e termico (indispensabile viste le elevate correnti che circolano) si è utilizzato una pasta d'argento ed una sottilissima lamina d'indio.

I substrati utilizzati sono di quarzo dalle dimensioni di 10×10 mm. Prima di essere posizionati sul portacampioni sono stati puliti in ultrasuoni con un detergente a base alcalina, risciacquati con acqua deionizzata e alcol isopropilico. In seguito sono stati fissati sul portacampioni tramite viti. Quest'ultimo è costituito da una bacchetta d'acciaio sul quale sono stati saldati dei ripiani di alloggiamento dei campioni. Ogni ripiano è distante 30 mm dall'altro al fine di poter eseguire delle deposizioni simultanee variando l'altezza. I 6 ripiani, inoltre, sono posti rispetto all'asse centrale con uno sfasamento di 30° per evitare che i substrati dei livelli inferiori schermino quelli superiori (Figura 4.1).

Ogni campione è in così in asse rispetto alla sorgente ed, inoltre, non sono presenti oggetti che possono schermare il cammino degli ioni dalla sorgente al substrato. Il foro superiore, presente nel portacampioni, serve per il collegamento alla flangia superiore della camera (Figura 2.1) ed assicura il contatto elettrico con il passante isolato da vuoto che porta la tensione di bias all'interno del sistema. Il campione più vicino alla sorgente si trova ad una distanza di 130 mm da essa, gli altri più lontani con passo di 30 mm e cioè rispettivamente a 160 mm, 190 mm, 220 mm, 250 mm e 280 mm.

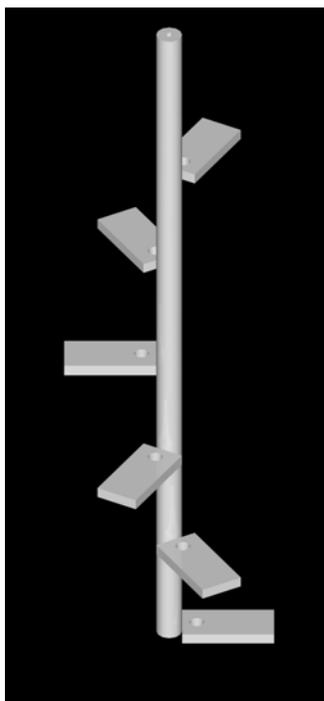


Figura 4.1: Portacampioni utilizzato per eseguire la taratura della sorgente ad arco.

4.3 Film di rame depositati tramite arco catodico continuo

Per vedere il comportamento della sorgente con arco catodico continuo si è eseguito un set di deposizioni variando la corrente d'arco e la tensione di bias.

I processi sono stati eseguiti con correnti d'arco di 60 A, 120 A e 180 A. Si è tentato di eseguire anche un set di deposizioni con correnti di 240 A, ma si è abbandonata questa strada poiché correnti così elevate erano eccessive per questa configurazione di sistema. Durante la deposizione a 240 A l'acqua all'interno dell'anodo ha cominciato a bollire, di conseguenza non si garantiva più un raffreddamento ottimale poiché le bolle di vapore riducono notevolmente il flusso d'acqua passante. Per eseguire deposizioni a correnti così elevate bisogna progettare una configurazione anodica differente.

La tensione di bias applicata ai substrati varia, invece, da 0 a -400 V con incrementi di 100 V. Si è scelto di non applicare tensioni più elevate poiché, come si vedrà in seguito (paragrafo 4.4.1), già a -400 V si ha un resputtering del film.

In totale si sono eseguite 15 deposizioni intrecciando i vari parametri corrente d'arco e tensione di bias, e in ogni deposizione sono presenti 6 campioni ad altezza differente. I campioni analizzati sono quindi in totale 90.

	Tensione Bias (V)				
Corrente (A)	0	-100	-200	-300	-400
60	DC1	DC2	DC3	DC4	DC5
120	DC6	DC7	DC8	DC9	DC10
180	DC11	DC12	DC13	DC14	DC15

Tabella 4.1: Riassunto delle deposizioni eseguite per la taratura della sorgente per arco catodico continuo.

La Tabella 4.1 riassume tutti i set di deposizione eseguiti in questa prima fase della taratura della sorgente. Le deposizioni sono denominate con una sigla DC allo scopo di non appesantire il testo che segue.

4.4 Caratterizzazione film depositati tramite arco catodico continuo

Le caratterizzazioni eseguite sui film sottili ottenuti durante questa prima fase di deposizione, sono le seguenti:

- 1) In un primo momento si è verificato lo spessore dei film, al fine di correlare il *deposition rate* con la corrente d'arco, con la tensione di bias e con la distanza substrato-sorgente.
- 2) In seconda battuta si è provveduto a osservare al diffrattometro i film depositati; in questo modo si è verificato come i parametri variati influenzano la struttura dei film. Dal rapporto tra le intensità dei picchi si può verificare se esistono delle orientazioni preferenziali, inoltre, tramite la misura della larghezza a metà altezza del picco di diffrazione, si risale, utilizzando la formula di Deby-Scherrer, alla dimensione media dei grani.
- 3) Si sono eseguite delle misure di tessitura per verificare la presenza di eventuali orientazioni preferenziali.
- 4) Come ultima analisi si sono osservati i film al microscopio elettronico a scansione al fine di verificare l'eventuale contaminazione superficiale da parte di macroparticelle.

4.4.1 Analisi dello spessore dei film

Per verificare lo spessore dei film si è utilizzato un profilometro (paragrafo 3.1). Per ogni film si sono eseguite cinque misure diverse e lo spessore del film è stato ricavato

dalla media aritmetica di questi dati. L'errore sui valori misurati è dato dallo scarto quadratico medio delle misure, in quanto ci si trova di fronte a degli errori casuali.

Il *deposition rate* è stato calcolato in micron su minuti in modo da rendere confrontabili tutti i dati acquisiti.

Si sono effettuate diverse famiglie di curve al fine di poter osservare come i vari parametri modificati influenzano la velocità di deposizione.

***Deposition Rate* in funzione della distanza sorgente-substrato:**

Vedere come la distanza tra substrati e sorgente influenza la velocità di accrescimento del film è di fondamentale importanza. Conoscendo questi parametri si possono decidere tempi di deposizione e la distanza ottimale in funzione del materiale che si desidera depositare.

Rappresentando graficamente la distanza in funzione del *deposition rate* per una data corrente d'arco, in questo caso 180 A, (Figura 4.2) si nota che le varie curve a diverse tensioni di bias applicate sono abbastanza simili. La curva con bias applicato pari a 0 V e quella con bias di -400 V si discostano dal trend. In assenza di tensione si ha, infatti, la deposizione di tutti gli ioni espulsi dalla sorgente, mentre, applicando una tensione, si aumenta l'energia con la quale gli ioni arrivano sul substrato:

$$E_k = neV \quad \text{Eq. 4.1}$$

dove n è la ionizzazione media degli atomi, e la carica dell'elettrone e V la differenza di potenziale esistente tra catodo e substrati. L'aumento di energia causa sui substrati un resputtering degli atomi depositati, di conseguenza si instaura un equilibrio tra ioni che arrivano sul substrato e atomi che escono dallo stesso. Questo fenomeno spiega come mai i *deposition rate* a bias nullo siano leggermente maggiori di quelli con bias applicato di -100 V. Si osserva, inoltre, che a distanze elevate la velocità di deposizione per i campioni senza bias applicato è, in alcuni casi, maggiore dei campioni con bassa tensione di bias applicata. Aumentando la tensione aumenta la velocità di deposizione, a -400 V, però, la frazione atomica resputterata dai substrati comincia ad essere rilevante.

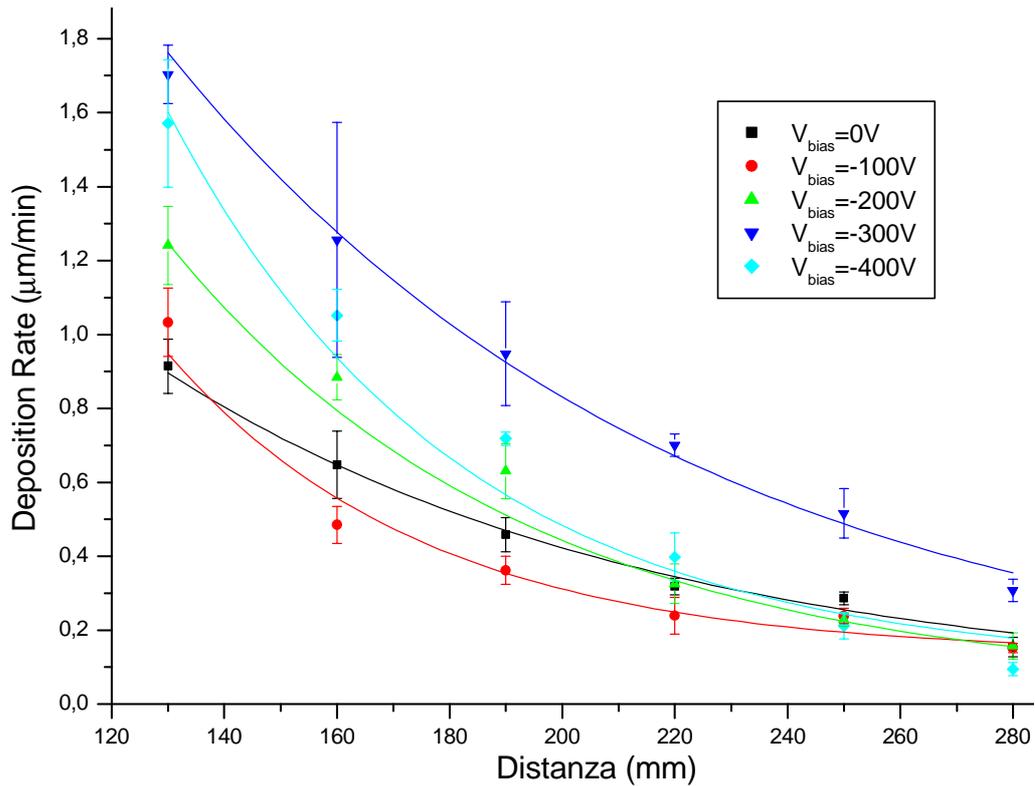


Figura 4.2: *Deposition Rate* in funzione della distanza sorgente-substrato per varie tensioni di bias applicate (**corrente d'arco 180 A**).

Il *deposition rate* in funzione della distanza ha un andamento che è molto ben approssimato da un decadimento esponenziale. Le curve interpolanti non tendono a zero per distanze infinite dalla sorgente, ma ad un valore che oscilla dai $0.039 \mu\text{m}/\text{min}$ per la deposizione a tensione di bias nulla, fino ai $0,13 \mu\text{m}/\text{min}$ per la deposizione effettuata con una tensione di bias pari a -200 V . Questo asintoto diverso da zero è presente poiché si depositano ioni e non atomi; teoricamente si dovrebbe verificare deposizione di atomi anche a distanza infinita dalla sorgente

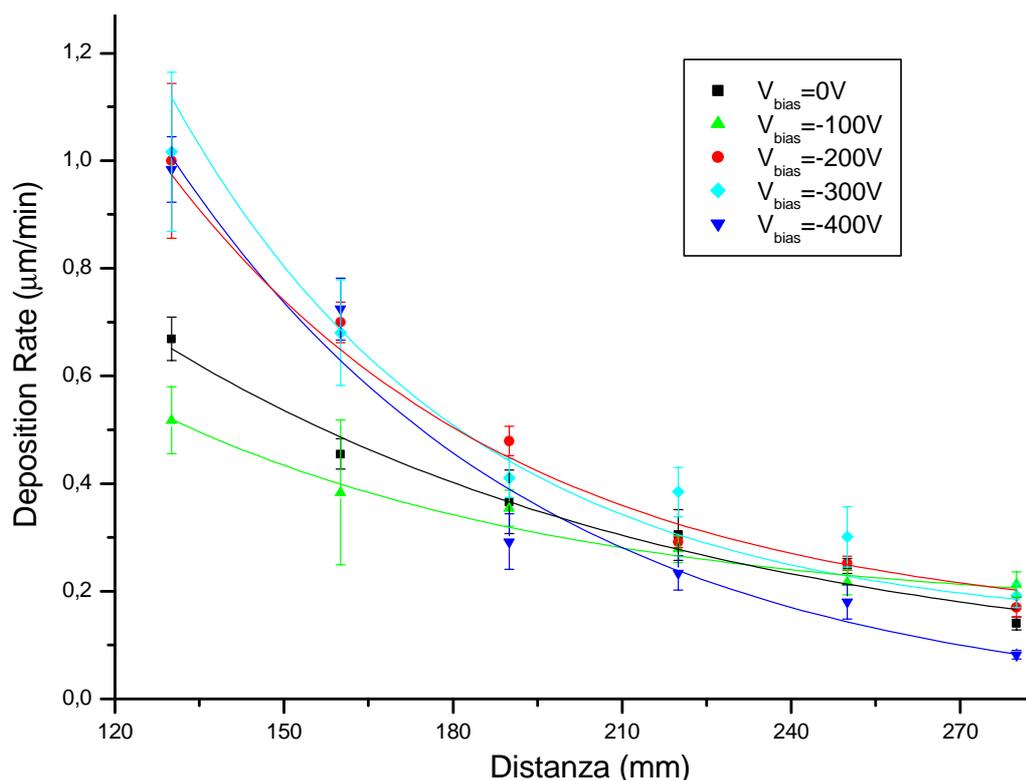


Figura 4.3: *Deposition Rate* in funzione della distanza sorgente-substrato per varie tensioni di bias applicate (**corrente d'arco 120 A**).

La Figura 4.3 riporta la stessa famiglia di curve eseguita con una corrente d'arco di 120 A. Anche in questo caso si osserva come il *deposition rate* con V_{bias} di -400 V sia minore rispetto a quello con tensioni minori.

L'equazione utilizzata per l'interpolazione ha la seguente formula:

$$R = R_0 + A_1 e^{d/d_0} \quad \text{Eq. 4.2}$$

dove R è il *deposition rate*, R_0 la velocità di deposizione che teoricamente si avrebbe a distanza infinita, A_1 l'ampiezza del decadimento, d la distanza dal catodo e d_0 la costante di decadimento spaziale.

È interessante osservare le famiglie di curve di deposizione che si ottengono confrontando i dati raccolti a differenti correnti d'arco. Aumentando la corrente d'arco si ha, come da aspettative, un aumento del *deposition rate*, anche se la differenza esistente tra la deposizioni effettuata a 60 A e quella a 120 A è minore di quella presente tra 120 A e 180 A (Figura 4.4). Questo poiché la velocità di erosione è inversamente proporzionale alla corrente d'arco (paragrafo 1.4), di conseguenza a correnti maggiori il contributo della corrente diventa rilevante.

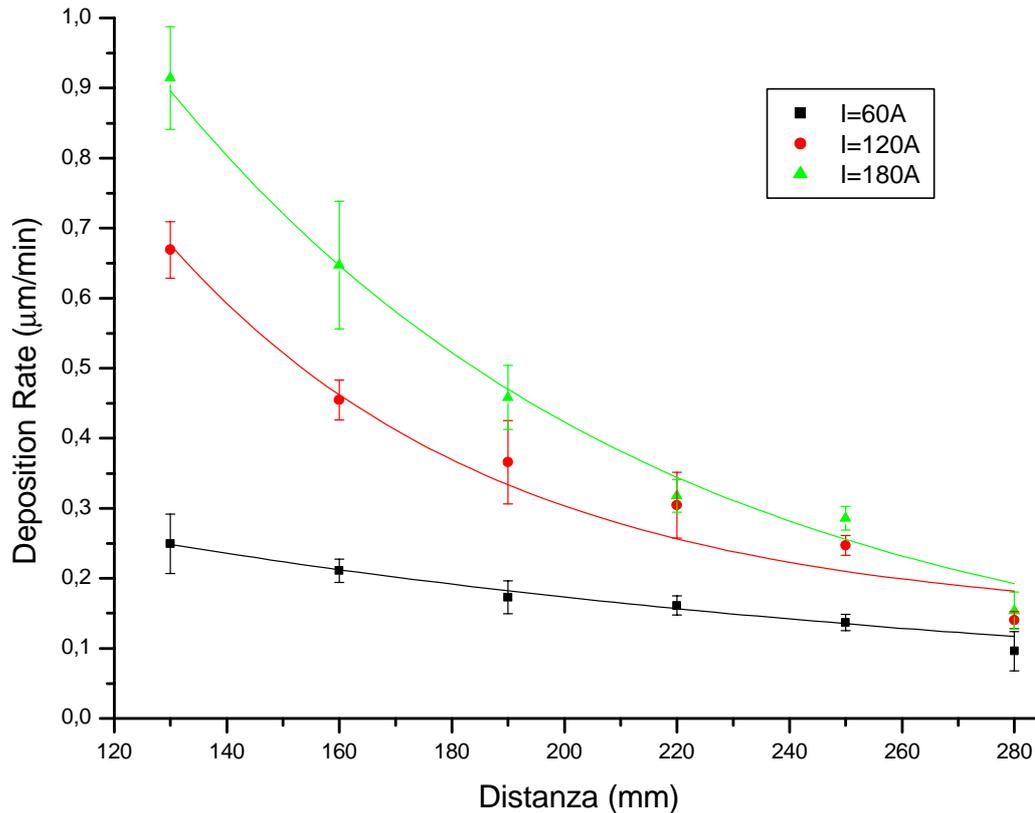


Figura 4.4: *Deposition Rate* in funzione della distanza sorgente-substrato per varie correnti d'arco applicate ($V_{\text{bias}}=0$ V).

***Deposition Rate* in funzione della corrente:**

Un altro fenomeno da osservare è come la corrente d'arco influenza la velocità di deposizione. I grafici seguenti riportano la corrente in funzione del *deposition rate* a diverse altezze. Il primo (Figura 4.5) è preso con una tensione di bias pari a zero. La velocità di deposizione ha sempre un andamento crescente a tutte le altezze di deposizione. Come anticipato in precedenza, però, questo andamento non è lineare, ma a correnti elevate si osserva una minore dipendenza del *deposition rate* dalla corrente. A tensioni di bias negative è presente una diminuzione della velocità di deposizione per i campioni che si trovano a distanze elevate dalla sorgente (Figura 4.6); tale calo è maggiormente pronunciato a tensioni di bias più elevate. Nel grafico di Figura 4.7 si può notare come i substrati che si trovano a distanze maggiori di 220 mm presentino un *deposition rate* nettamente inferiore se depositati con correnti d'arco di 180 A rispetto a quelli depositati a 120 A.

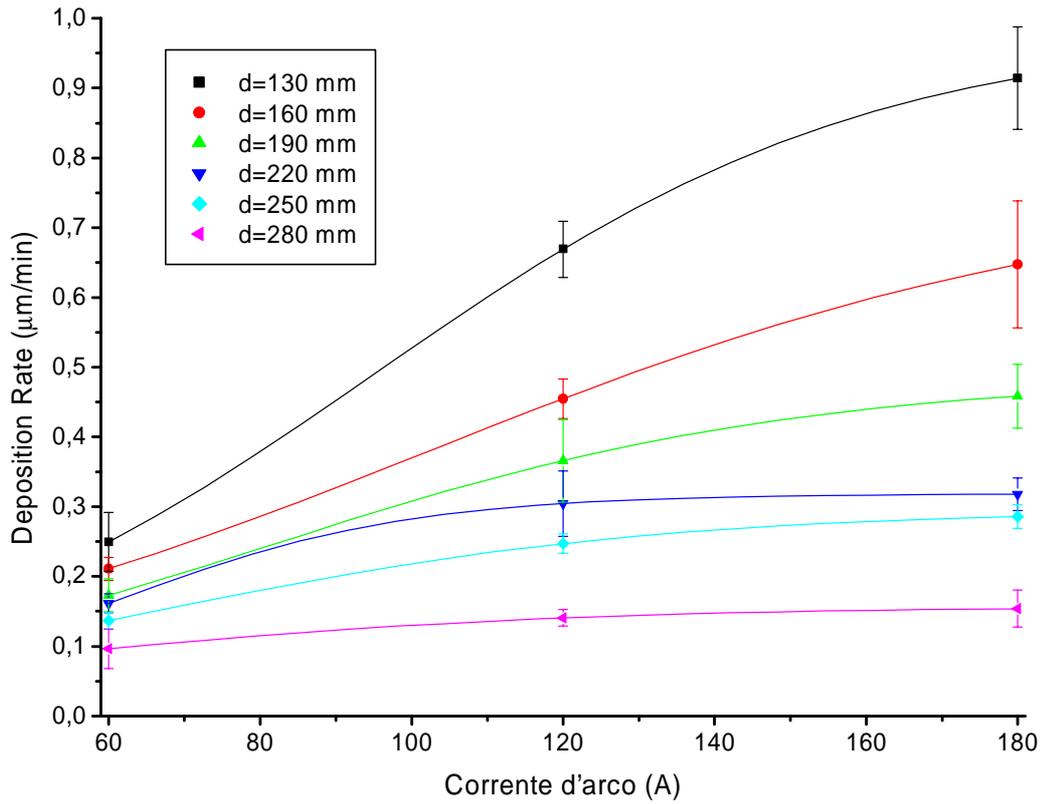


Figura 4.5: *Deposition Rate* in funzione della corrente d'arco applicata per varie distanze substrato-sorgente ($V_{bias}=0$ V).

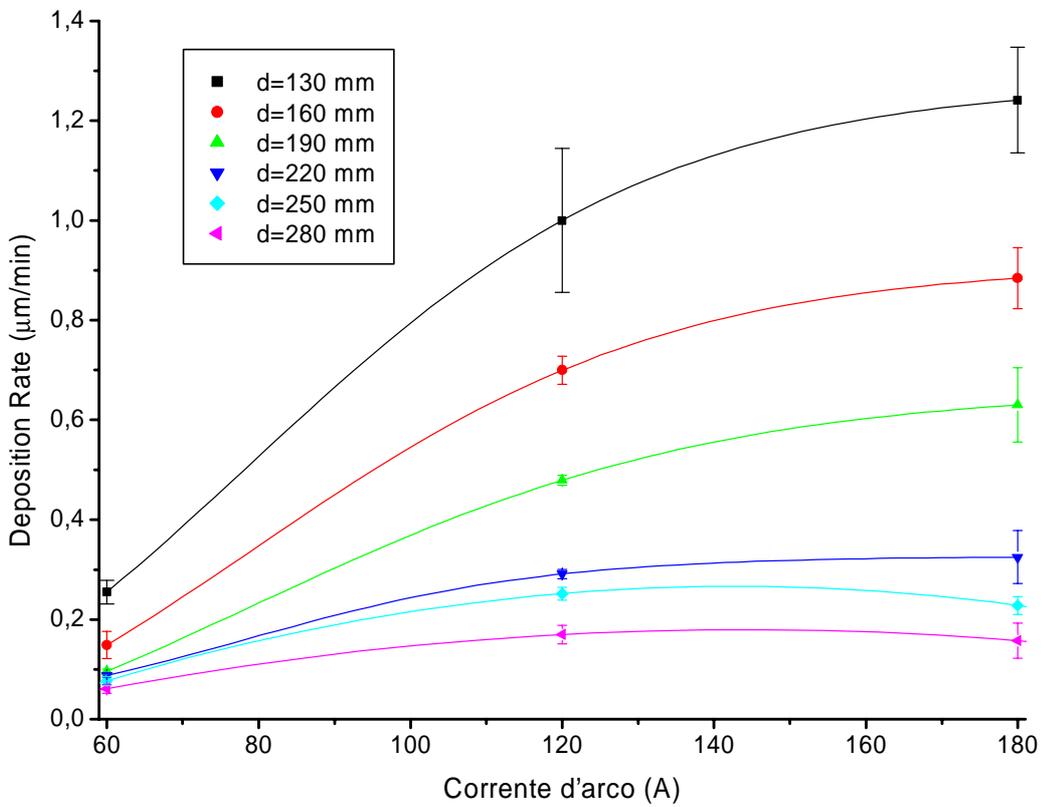


Figura 4.6 *Deposition Rate* in funzione della corrente d'arco applicata per varie distanze substrato-sorgente ($V_{bias}=-200$ V).

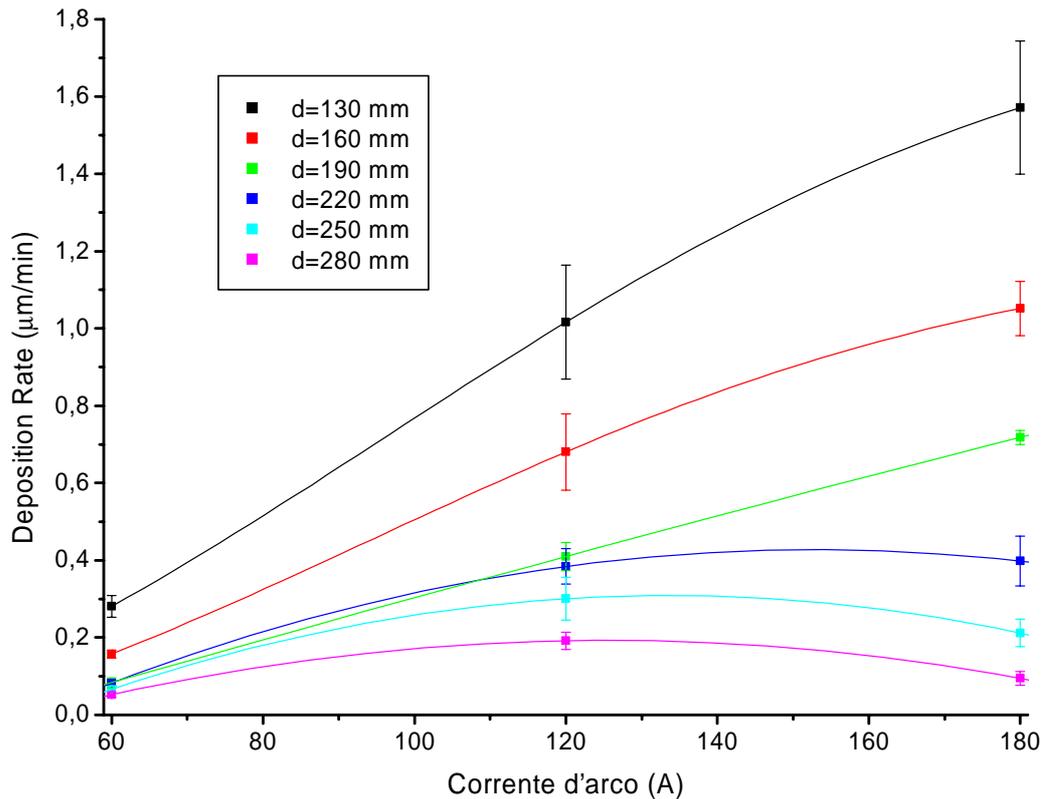


Figura 4.7: *Deposition Rate* in funzione della corrente d'arco applicata per varie distanze substrato-sorgente ($V_{\text{bias}}=-400$ V).

Questo fenomeno non atteso è imputabile ad un resputtering di rame dai campioni posti a distanza maggiore. Esso, come già spiegato, è presente anche sui campioni posti a distanza minore, ma, visto l'alto flusso di ioni che arriva sulla superficie, non è visibile. Probabilmente si potrebbe verificare anche su questi campioni nel caso si facessero indagini a correnti d'arco maggiori o tensioni di bias più elevate.

Rappresentando, invece, la velocità di deposizione in funzione della corrente, però per varie tensioni di bias e ad una data distanza sorgente substrato, si osserva un andamento lineare. L'interpolazione visibile è ottenuta obbligando il passaggio delle rette per l'origine degli assi, poiché a corrente nulla si deve ottenere una velocità di deposizione pari a zero. Questo grafico mette in evidenza la linearità presente tra velocità di deposizione e corrente. Si nota anche qui come sia influente la tensione di bias. La retta interpolante ottenuta per $V_{\text{bias}}=0$ V ha un coefficiente angolare maggiore rispetto a quella ottenuta con $V_{\text{bias}}=-100$ V. Detto fenomeno è sempre giustificato dal resputtering che si manifesta solamente all'accensione della tensione di bias.

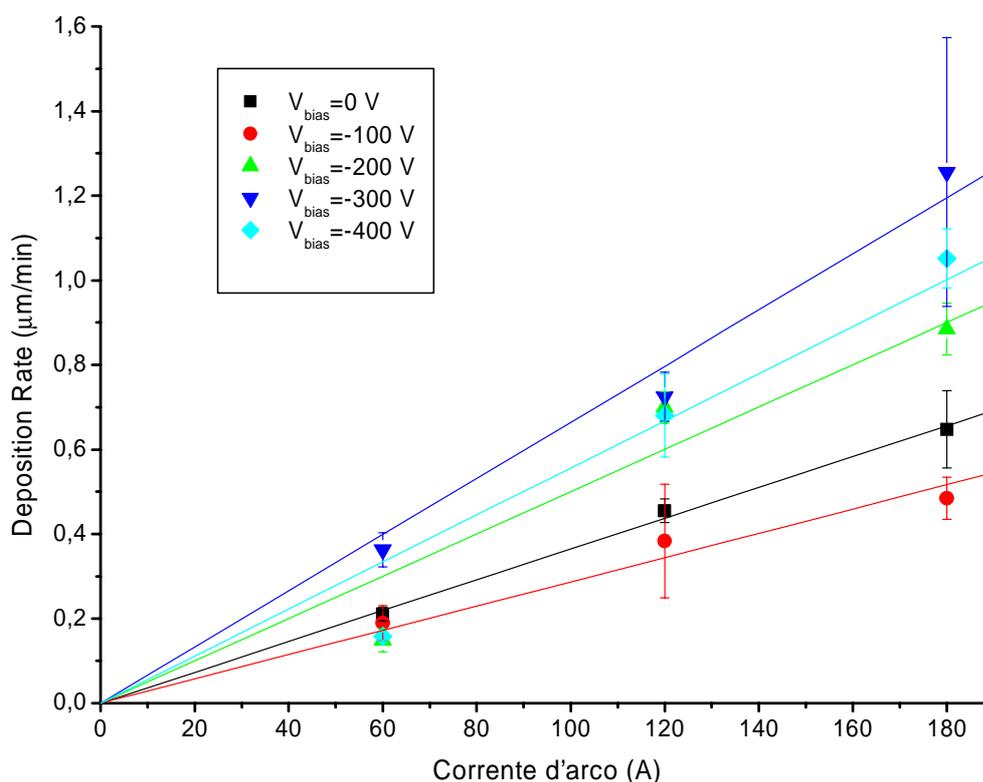


Figura 4.8: *Deposition Rate* in funzione della corrente d'arco applicata per varie tensioni di bias applicate (con distanza substrato-sorgente pari a 160 mm).

***Deposition Rate* in funzione della tensione di bias:**

Molto interessante è osservare l'andamento della velocità di deposizione in funzione della tensione di bias applicata. In questo modo si nota immediatamente come questo parametro sia di fondamentale importanza nelle deposizioni tramite arco. La Figura 4.9 riporta il grafico ottenuto con corrente d'arco di 60 A ed a varie distanze sorgente-substrato. L'applicazione della tensione genera un lieve resputtering del film depositato che si riflette in una diminuzione del *deposition rate*. Aumentando ulteriormente la tensione, si entra in una zona crescente che presenta un massimo a circa -300 V. In questa regione l'aumento della tensione di bias ha un influsso positivo sulla velocità di deposizione. Aumentando ulteriormente la tensione ai substrati si ha un improvviso brusco calo della velocità di deposizione. Si entra nella zona dove il resputtering comincia a essere predominante. Incrementare ulteriormente la d.d.p. sarebbe, a questo punto, controproducente. Si rischierebbe di bombardare il substrato con ioni ad energia tale da modificare la morfologia e da creare *sputtering* dello stesso substrato.

Questo fenomeno può, però, essere sfruttato in maniera positiva per pulire il campione prima della deposizione rimuovendo eventuali ossidi ed elementi contaminanti che si sono depositati.

Una pre-pulizia effettuata fornendo tensioni inferiori ai -600 V ai campioni, aumenta le proprietà di adesione substrato-film, anche perché gli ioni riescono ad “impiantarsi” nei primi strati atomici del substrato.

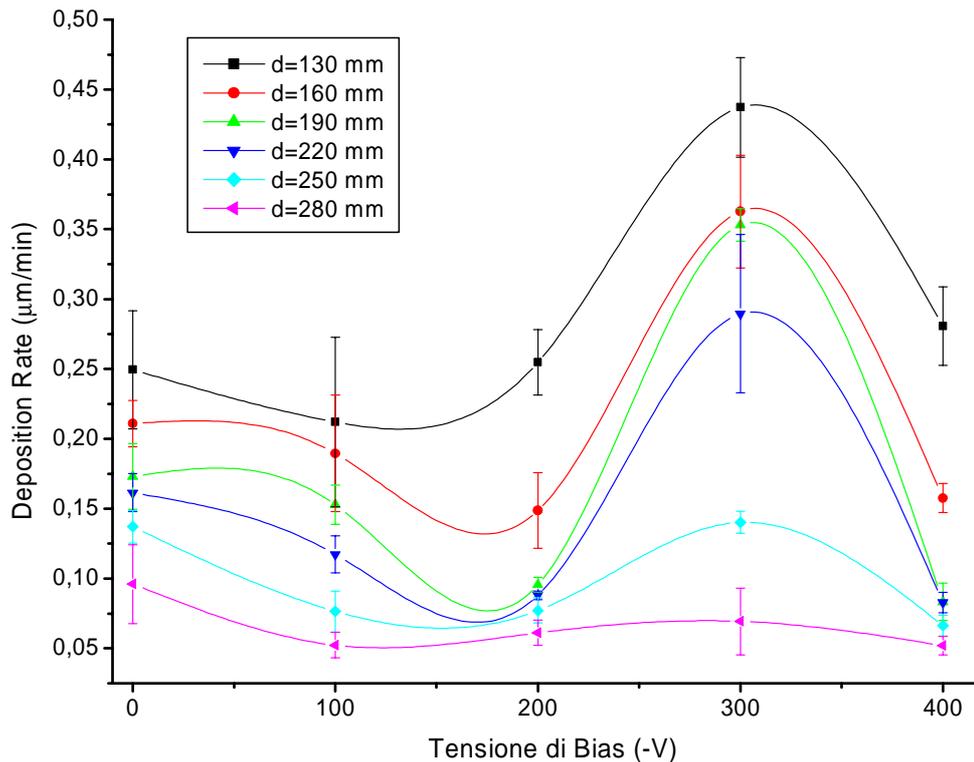


Figura 4.9: *Deposition Rate* in funzione della tensione di bias per varie distanze substrato-sorgente (**corrente d'arco 60 A**).

In Figura 4.10 e in Figura 4.11 sono riportati rispettivamente i grafici ottenuti con correnti d'arco di 120 A e 180 A. L'andamento è molto simile al precedente, anche se nel caso d'arco a 120 A è presente una finestra di stabilità maggiore. Il massimo di *deposition rate* non è così pronunciato come nei casi precedenti, bensì è presente un *plateau* per d.d.p. inferiori ai -200 V.

Questa stabilità è molto probabilmente giustificata poiché a queste correnti il flusso di ioni è ottimale ed è presente un equilibrio tra deposizione e resputtering che avviene sulla superficie.

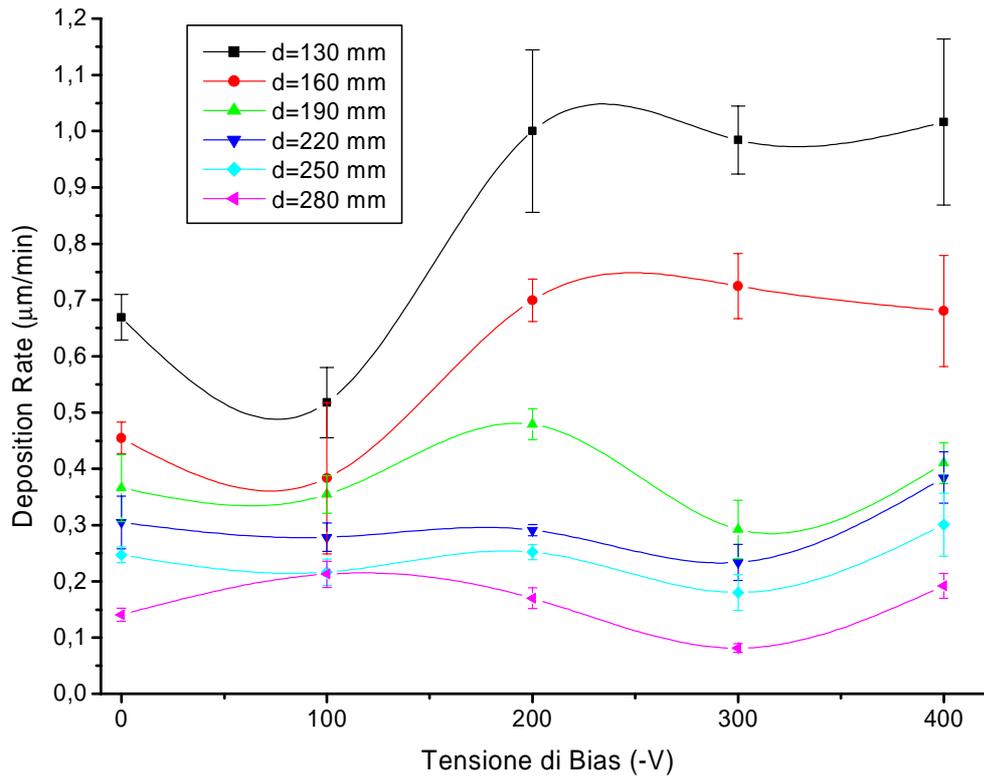


Figura 4.10: *Deposition Rate* in funzione della tensione di bias per varie distanze substrato-sorgente (corrente d'arco 120 A).

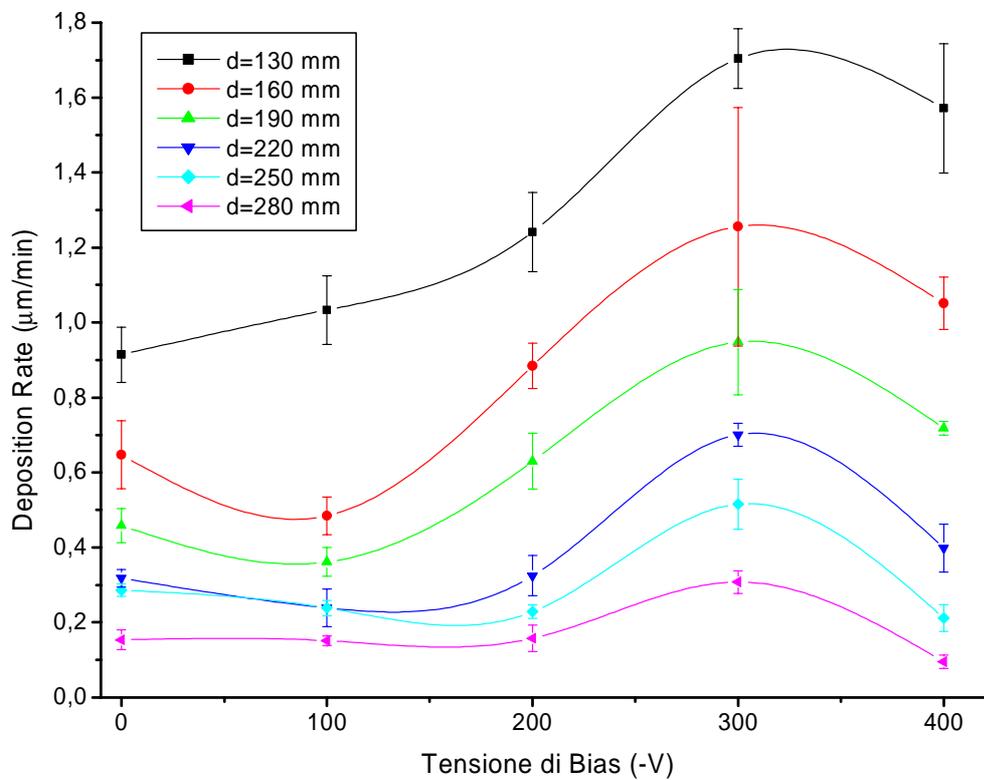


Figura 4.11: *Deposition Rate* in funzione della tensione di bias per varie distanze substrato-sorgente (corrente d'arco 180 A).

Grafici molto simili si ottengono rappresentando il *deposition rate* vs. tensione di bias però comparando correnti diverse e fissando una distanza sorgente substrato. In Figura 4.12 si può osservare la tendenza degli spessori ricavati in funzione del bias a diverse correnti d'arco con una distanza di 130 mm.

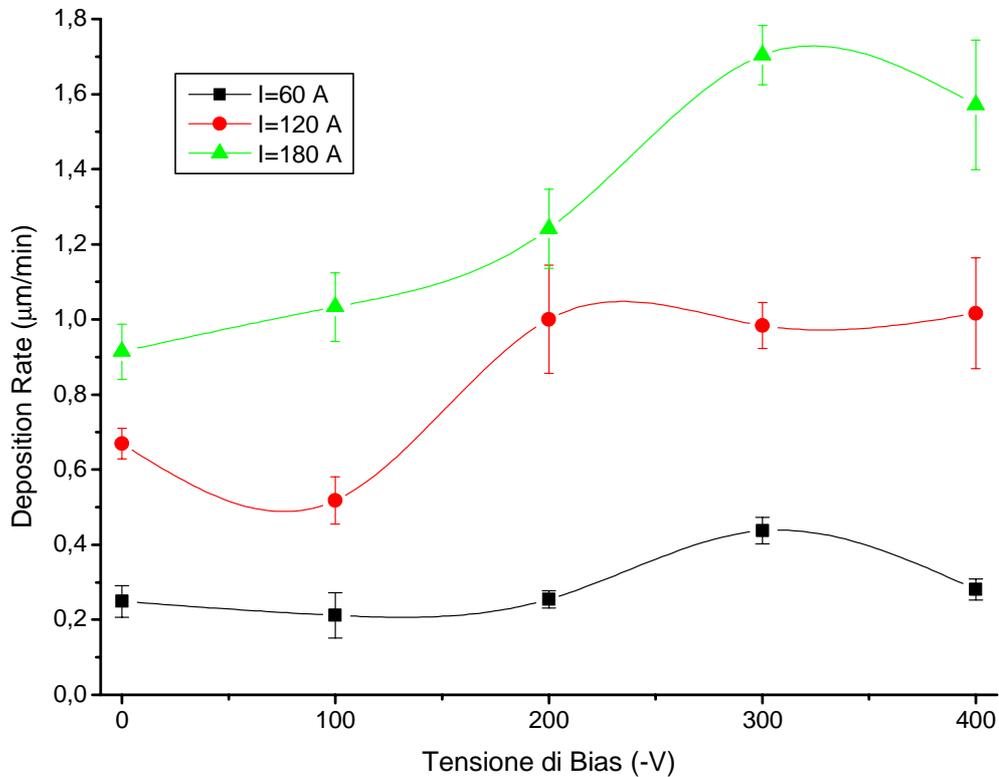


Figura 4.12: *Deposition Rate* in funzione della tensione di bias per varie correnti d'arco (distanza sorgente-substrato 130 mm).

Anche in questo caso si manifesta una diminuzione della velocità di deposizione all'accensione della tensione di bias. Detto fenomeno risulta, però, essere più accentuato per correnti d'arco più elevate. È sempre presente un picco che si manifesta per d.d.p. applicate dell'ordine dei -300 V. Comparando i dati a correnti diverse si nota subito come a 120 A vi sia una maggiore uniformità nel *deposition rate* al variare della tensione. La conferma si può avere, anche, dal grafico di Figura 4.13 che riporta la stessa curva ma ottenuta analizzando i campioni posti ad una distanza di 160 mm.

Per questo motivo nelle successive deposizioni effettuate con arco catodico pulsato si è deciso di scegliere come parametri ottimali una corrente d'arco di 120 A e una tensione di bias pari a -200 V.

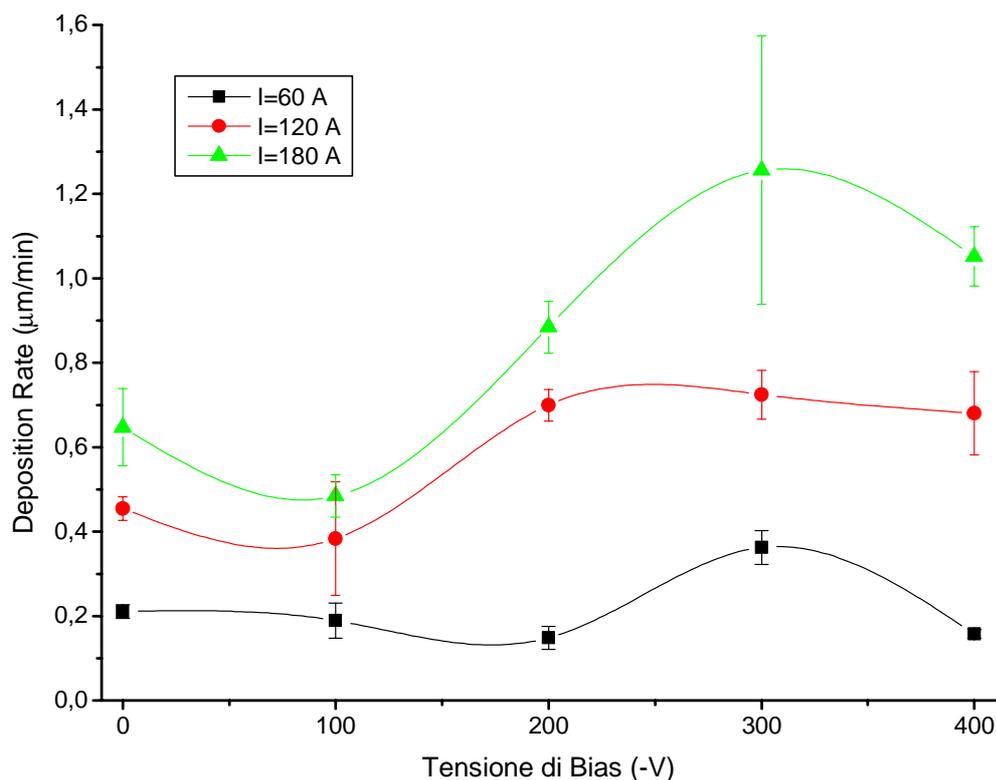


Figura 4.13: *Deposition Rate* in funzione della tensione di bias per varie correnti d'arco (distanza sorgente-substrato 160 mm).

4.4.2 Analisi diffrattometriche

Tutti i film depositati sono stati analizzati con un diffrattometro di Bragg per polveri (paragrafo 3.2). In questo modo si è cercato di investigare gli effetti prodotti da diversi parametri di deposizione quali la corrente d'arco, la distanza sorgente substrato e la tensione di bias sulla struttura del film.

Tramite la misura dell'angolo di diffrazione, utilizzando la legge di Bragg, si può conoscere la distanza esistente tra i piani cristallini: si sa infatti che

$$2d_{(hkl)} \sin \theta = n\lambda \quad \text{Eq. 4.3}$$

dove λ è la lunghezza d'onda del fascio monocromatico incidente di raggi X (nel nostro caso la k_{α} del rame, pari a 1.5418 Å), θ l'angolo di Bragg e $d_{(hkl)}$ la distanza interplanare esistente tra i piani aventi indici di Miller (hkl).

Nel caso specifico analizzato dal candidato ci si è limitati a prendere in considerazione solamente i picchi di diffrazione aventi indici di Miller (111) e (200). Il rame bulk possiede in totale sei picchi di diffrazione (Figura 4.14), ma l'intensità dei rimanenti picchi, in alcuni casi, era troppo debole per essere presa in considerazione.

L'angolo 2θ al quale si osserva il picco (111) è di 45.510° , mentre il picco (200) si trova a 50.418° .

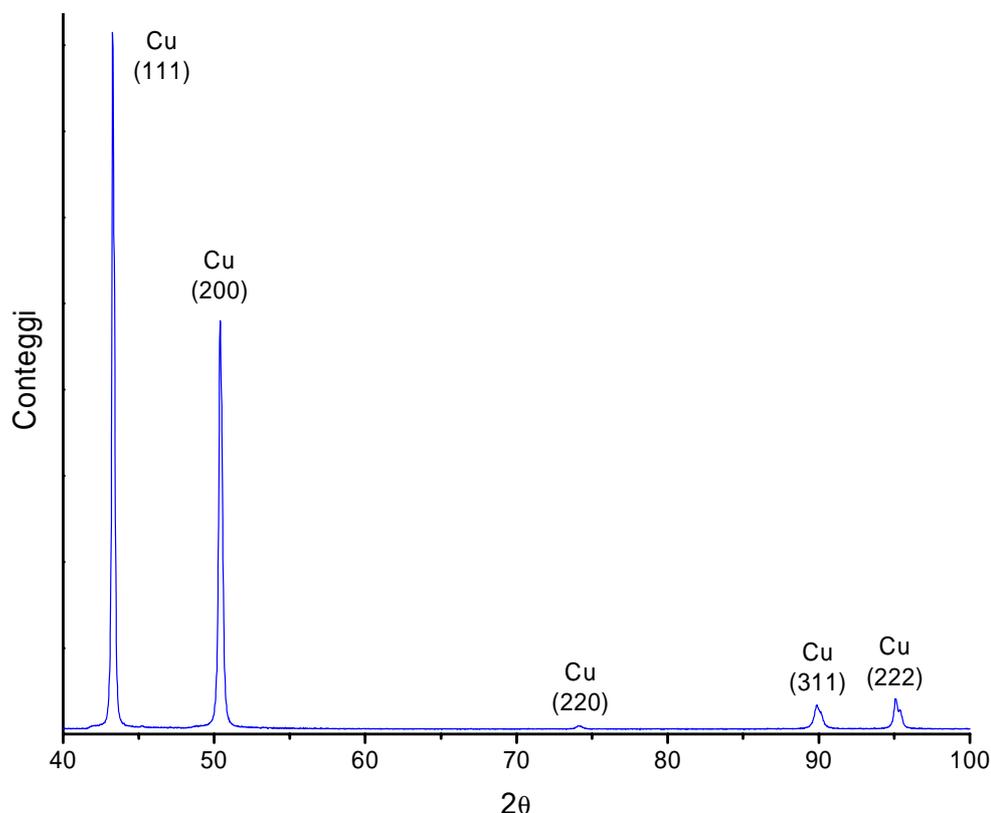


Figura 4.14: Spettro XRD di un campione di rame *bulk*.

In questa prima indagine si è analizzata l'ampiezza di questi due picchi per tutte le deposizioni, definita come $A(111)$ e $A(200)$. Il rapporto $A(111)/A(200)$, che nel rame *bulk* è di 1.89, può rivelare l'esistenza di eventuali orientazioni preferenziali del film. Questo rapporto, se maggiore di 1.89 indica che esiste una percentuale di grani cristallini che mostrano i piani (111) paralleli alla superficie del campione maggiore rispetto a quelli che mostrano i piani (200). Nei film di rame depositati, come si vedrà, è privilegiata l'orientazione (200). Più il rapporto $A(111)/A(200)$ è maggiore di 1.98, tanto più accentuata è l'orientazione preferenziale.

Come si può osservare dalla Figura 4.15 è ipotizzabile una forte dipendenza tra orientazione dei grani cristallini e corrente d'arco applicata. Con una corrente di 60 A sembrerebbe preferita un'orientazione (111), mentre a correnti più elevate il rapporto si porta a valori riscontrati nel rame *bulk*. Non sembrano, inoltre, esservi differenze sostanziali tra il campione depositato in assenza di tensione di bias e quello sottoposto ad una tensione di -100 V. L'analisi, in questo caso, è eseguita sui campioni posizionati a 130 mm dalla sorgente.

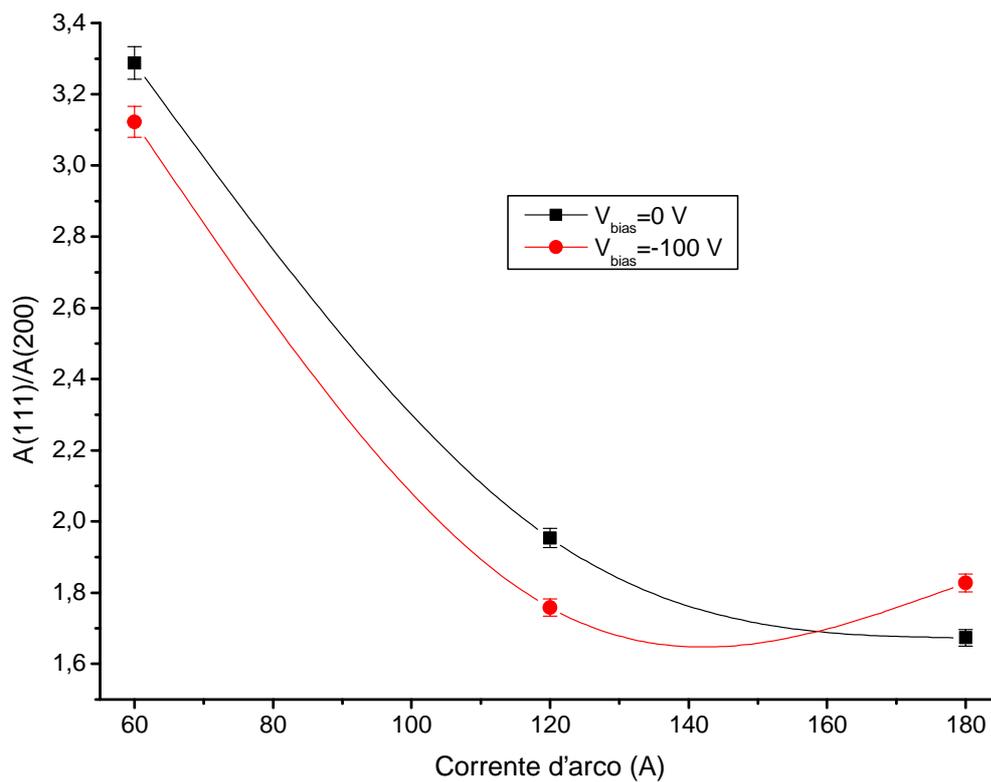


Figura 4.15: Rapporto tra l'ampiezza dei picchi (111) e (200) in funzione della corrente d'arco.

Un altro parametro che sembra influenzare l'orientazione dei grani cristallini è la distanza sorgente-substrati. I due set di campioni analizzati (DC1 e DC8) presentano un andamento abbastanza simile (Figura 4.16).

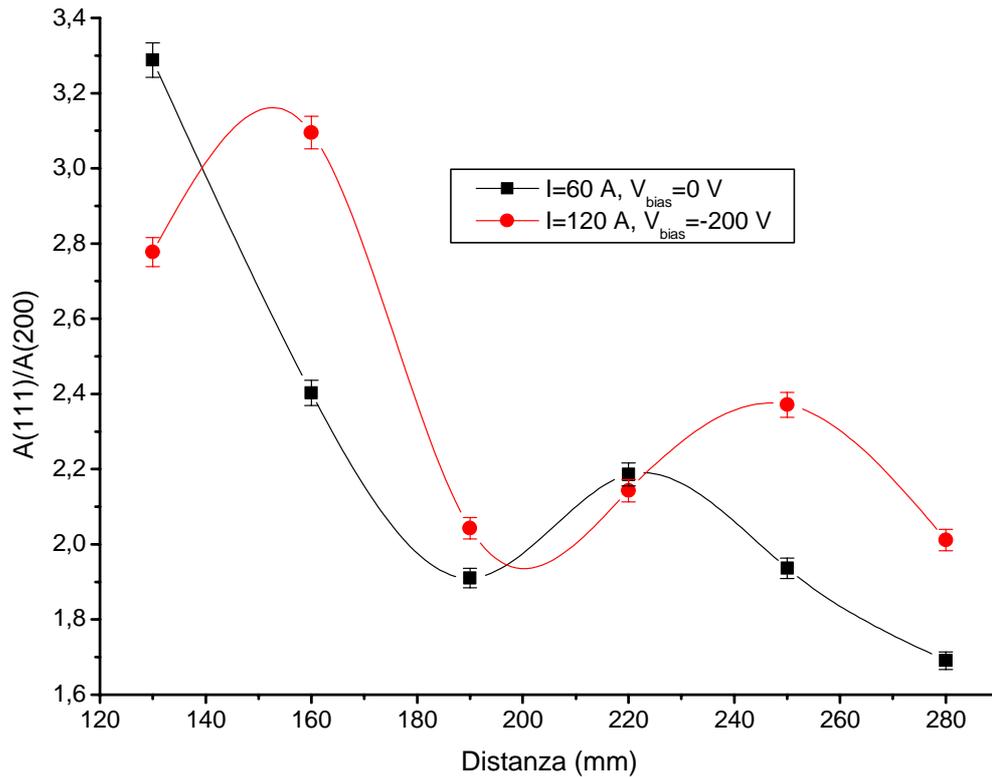


Figura 4.16: Rapporto tra l'ampiezza dei picchi (111) e (200) in funzione della distanza sorgente-substrato.

I campioni più vicini alla sorgente sembrano prediligere un'orientazione (111), mentre, mano a mano che ci si allontana, il valore diviene simile a quello del rame bulk. I campioni più vicini, sottoposti a un maggior bombardamento ionico, hanno un *deposition rate* più elevato dei campioni soprastanti, di conseguenza, a parere dello scrivente, la struttura cristallina che si forma non ha il tempo di organizzarsi nella soluzione energeticamente più favorevole.

È, invece, interessante osservare l'orientazione dei grani cristallini in funzione della tensione di bias applicata. Come si può osservare dalla Figura 4.17 esiste un'organizzazione di piani cristallografici completamente diversa a seconda della corrente d'arco. A basse correnti, infatti, è prediletta una orientazione (111), come già osservato in precedenza, e questa tendenza si manifesta anche applicando una tensione di bias.

Ben diversa è, invece, l'orientazione dei grani che si formano nei depositi effettuati a correnti più elevate (120 A e 180 A). Senza applicazioni di tensione di bias gli atomi formano un film con caratteristiche simili al rame bulk, mentre, applicando una d.d.p. ai substrati, si osserva una tendenza a prediligere l'orientazione (111).

La tendenza ad organizzare i grani cristallini con i piani (111) parallela alla superficie del substrato sembra, inoltre, accentuata per tensioni di bias applicate intorno ai -200 V. Questo trend si manifesta anche sui campioni depositati a 60 A.

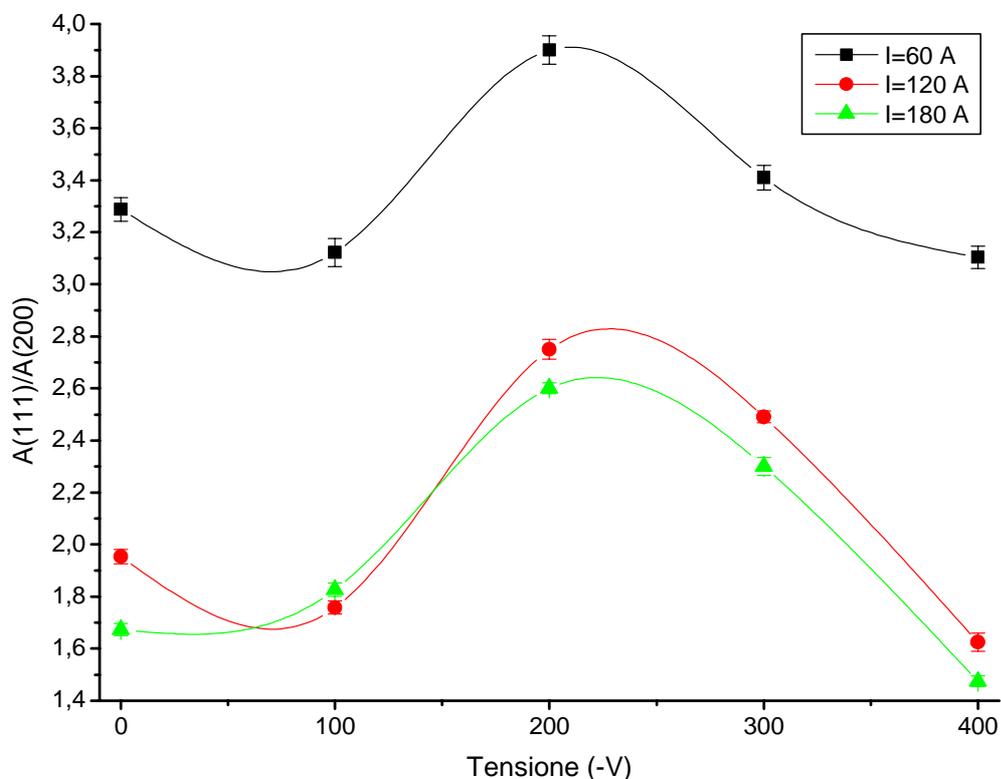


Figura 4.17: Rapporto tra l'ampiezza dei picchi (111) e (200) in funzione della tensione di bias (distanza substrato sorgente 130 mm).

A tensioni più elevate, invece, l'orientazione preferenziale tende a scomparire. L'elevato bombardamento ionico, probabilmente, fornisce sufficiente energia per una riorganizzazione atomica.

Tramite la misura della larghezza a metà altezza del picco di diffrazione si può risalire alla dimensione media dei grani cristallini. Detta, infatti, $D(hkl)$ la dimensione media dei cristalliti aventi i piani h,k,l paralleli alla superficie del film, secondo la formula di Debye-Scherrer si ha:

$$D(hkl) = \frac{0.9\lambda}{\cos\theta \cdot \Delta(2\theta)} \quad \text{Eq. 4.4}$$

La dimensione dei grani è misurata lungo la normale alla superficie ed è espressa in Angstrom, λ è la lunghezza d'onda del fascio monocromatico incidente di raggi X (pari a 1.5418 Å), $\cos\theta$ e $\Delta(2\theta)$ sono rispettivamente l'angolo di diffrazione la larghezza a metà altezza del picco, espressi entrambi in radianti.

I dati ricavati sono visibili in Figura 4.18: non sembra esistere una correlazione tra dimensione dei grani e distanza sorgente substrato, anche se, però, si può affermare che tendenzialmente la dimensione media dei cristalliti tende a crescere all'aumentare della distanza. Si vede questa correlazione di fondo, mascherata, però, dalla dispersione dei dati.

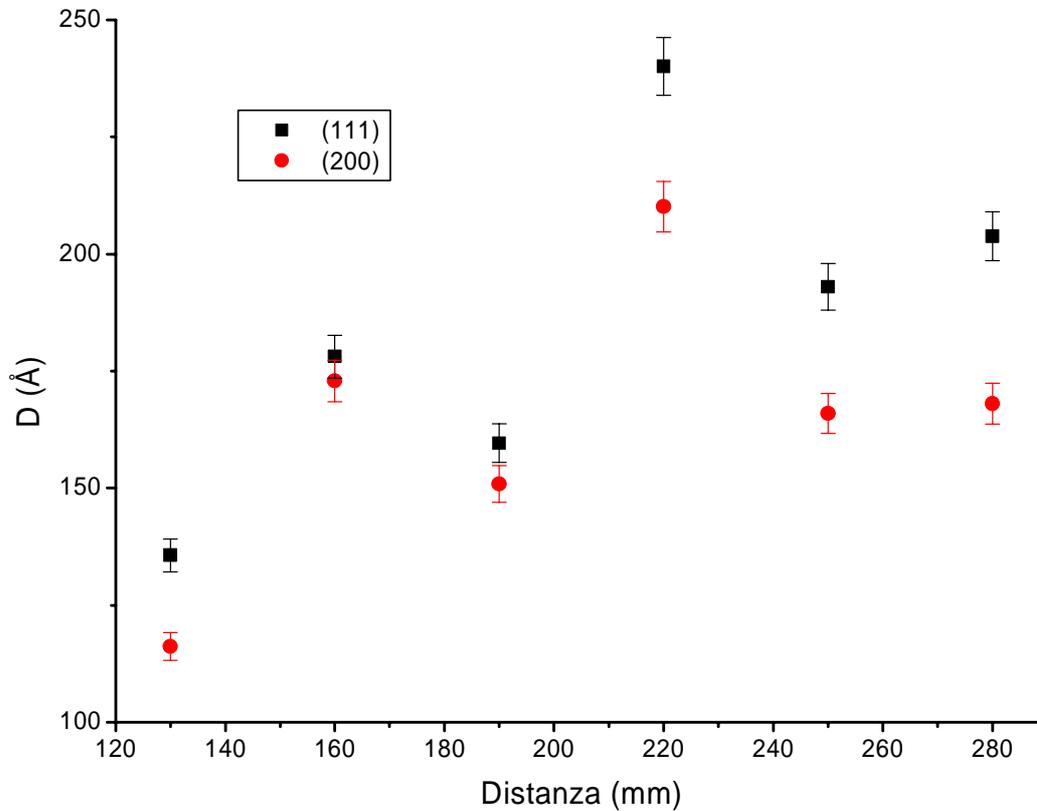


Figura 4.18: D(111) e D(200) in funzione della distanza sorgente substrato ($I=60$ A, $V_{\text{bias}}=0$ V).

Non si è ricavata alcuna correlazione neanche tra dimensione dei grani e corrente d'arco applicata, e neppure con la tensione di bias applicata (Figura 4.19).

Si è, però, osservato che esiste una correlazione tra le dimensioni dei grani aventi i piani (111) paralleli alla superficie e quelli che mostrano i piani (200) (Figura 4.20). Le dimensioni dei cristalliti (200) sono inferiori a quelli che mostrano i piani (111), ma i due trend in funzione della tensione di bias applicata sono simili. I grafici seguenti sono riportati esclusivamente allo scopo di agevolare il lettore nel riconoscimento dei dati.

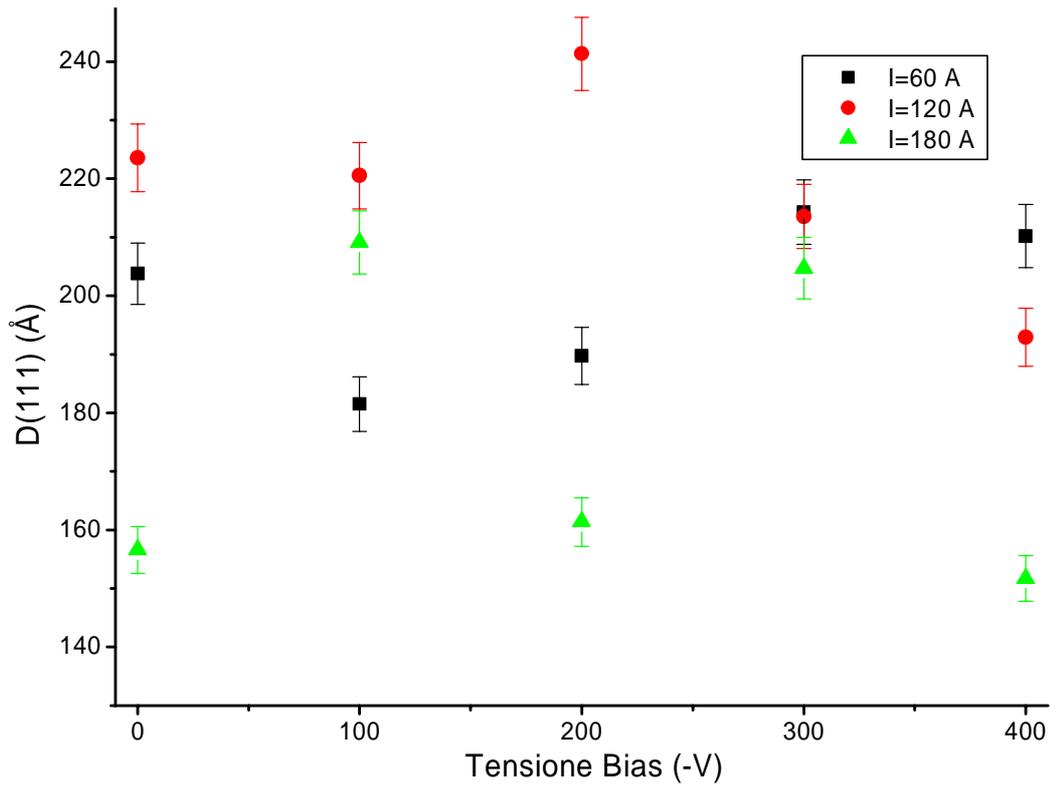


Figura 4.19: $D(111)$ in funzione della tensione di bias applicata per diversi valori di corrente d'arco applicata (distanza sorgente substrato 130 mm)

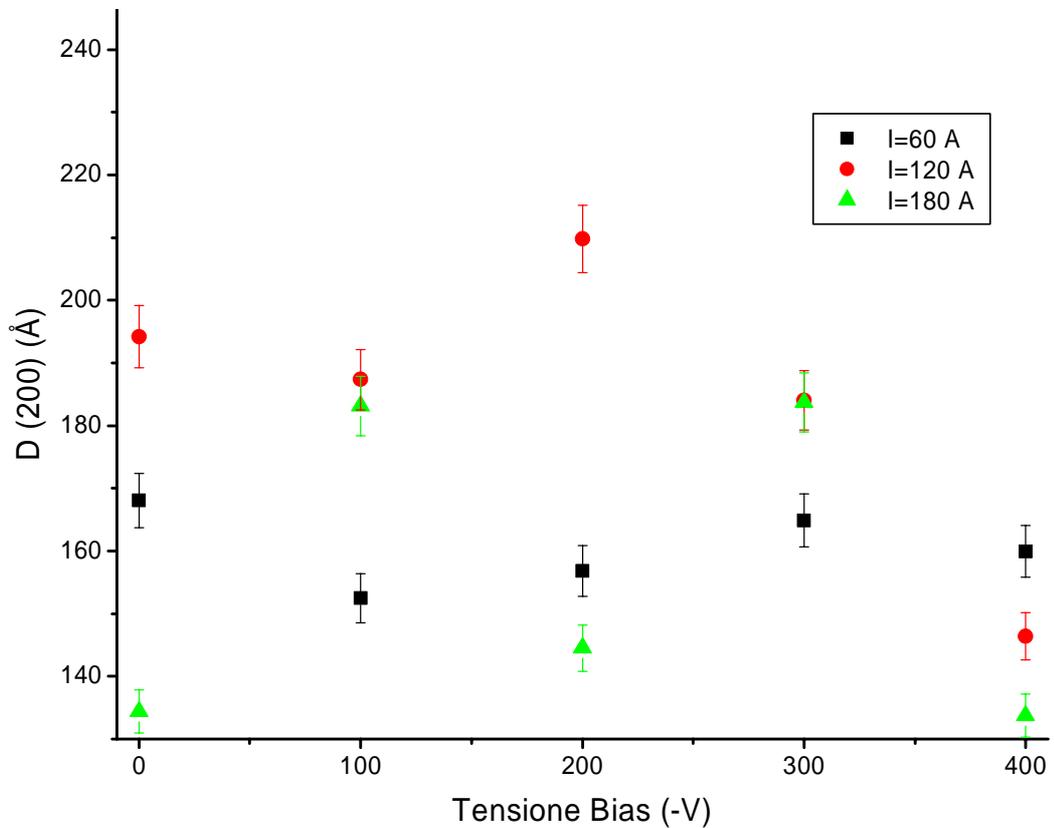


Figura 4.20: $D(200)$ in funzione della tensione di bias applicata per diversi valori di corrente d'arco applicata (distanza sorgente substrato 130 mm)

4.4.3 Analisi orientazioni preferenziali dei film

Poiché si è verificato che esistono delle orientazioni preferenziali all'interno dei film si è eseguita un'analisi più approfondita per verificare la presenza di eventuali stress interni al film. Per eseguire questo tipo di analisi si è utilizzato un diffrattometro di Bragg e il campione è stato montato su una culla di Eulero. Questa culla permette al campione di avere maggiori gradi di libertà, in questo modo la normale al campione può assumere tutte le giaciture possibili nello spazio, e di conseguenza ogni cristallite può riflettere la radiazione X incidente: l'intensità della radiazione diffratta sarà proporzionale al numero di cristalliti con un certo piano reticolare in posizione di riflessione. La culla di Eulero permette al campione di compiere due diversi movimenti: uno permette l'inclinazione (χ), e l'altro la rotazione attorno alla normale alla superficie (φ).

Per eseguire queste misure si è posizionato il rilevatore del diffrattometro all'angolo 2θ dove è presente il picco di diffrazione con ampiezza maggiore (in questo caso $2\theta=43.51^\circ$ corrispondente alla riflessione dei piani (111) del rame). Si è movimentata la culla con il campione e si sono eseguite una serie di scansioni variando l'angolo φ e χ . Si sono acquisite delle scansioni per χ da 0° a 90° ad incrementi di 5° , e per ogni *step* di χ l'angolo φ ha compiuto una rotazione di 360° .

Il diagramma che si ottiene riporta i punti corrispondenti alle varie intensità e li collega assieme per formare una figura polare. Ad ogni colore viene associata una diversa intensità di diffrazione.

È stato analizzato in un primo momento un campione di rame massivo privo di stress interni e orientazioni preferenziali (Figura 4.21). Nella figura polare l'angolo di rotazione φ è riportato lungo la circonferenza, mentre l'inclinazione χ è rappresentata dal raggio della figura polare. Le zone con intensità analoga rappresentano in questo caso dei cerchi concentrici; nel campione non sono presenti orientazioni preferenziali e i grani cristallini sono distribuiti in modo casuale all'interno del campione.

Analizzando, invece, i film sottili cresciuti tramite arco catodico continuo si osserva subito che la figura di diffrazione è completamente diversa.

Nessuno dei film depositati presenta una struttura priva di orientazioni preferenziali. La distanza substrato-campione non influenza l'uniformità orientazionale dei cristalliti, e neppure la tensione di bias e la corrente d'arco. Anche i campioni depositati con tensione di bias nulla presentano delle disomogeneità. Nelle immagini di pagina 26 sono riportate le figure polari di alcuni campioni.

Sono stati analizzati tutti i film cresciuti e presentano delle tessiture simili a quelle riportate.

Le *texture* presenti sono causate, molto probabilmente, dall'elevato bombardamento ionico che modifica la struttura del film.

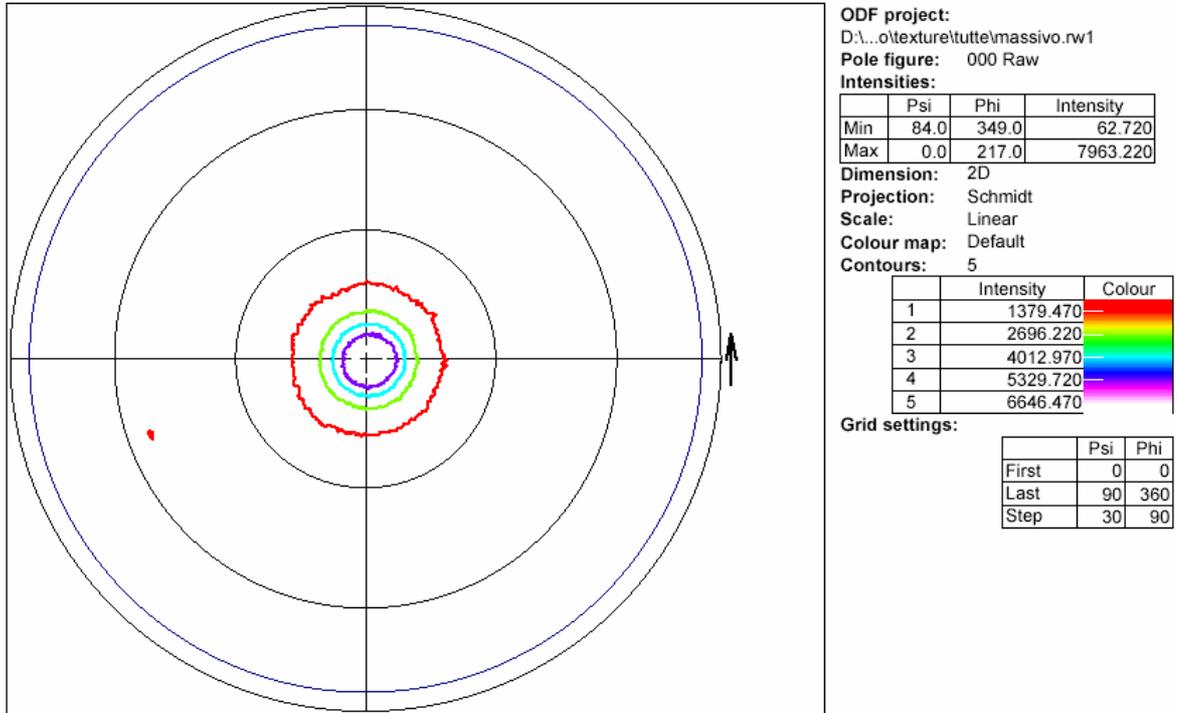


Figura 4.21: Figura polare (111) per un campione di rame massivo privo di orientazioni preferenziali.

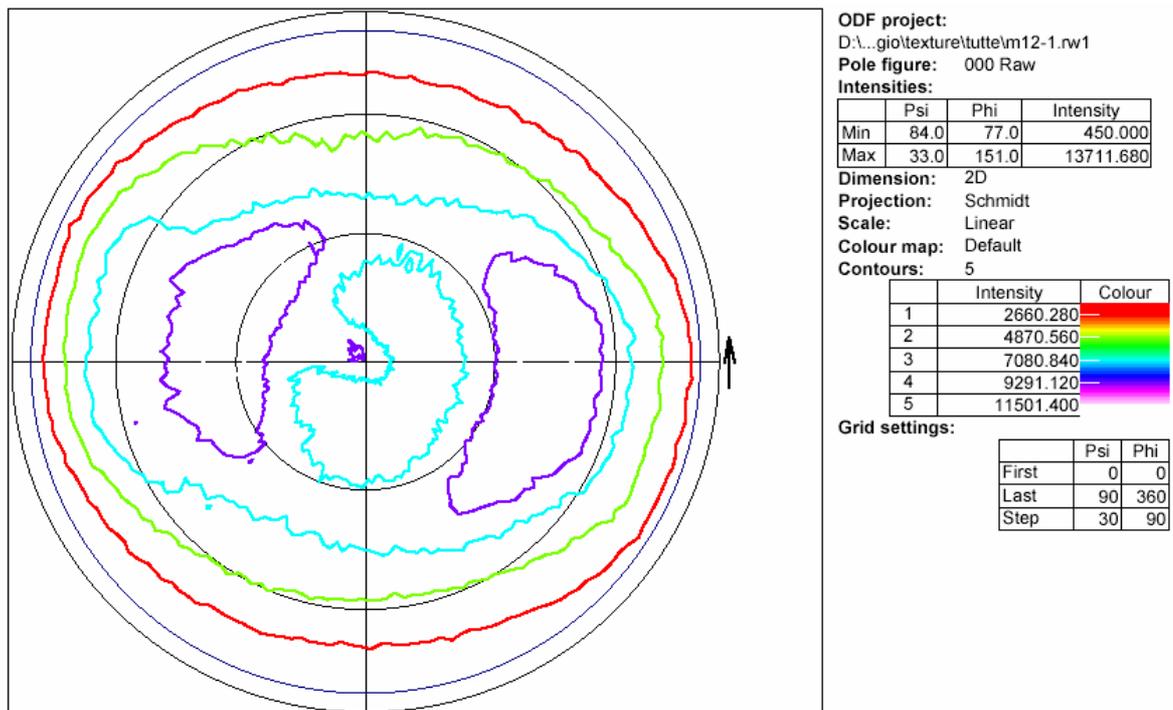


Figura 4.22: Figura polare (111) ottenuta dal campione **DC14** ($I=180$ A, $V_{bias}=-300$ V distanza sorgente-substrati 130 mm).

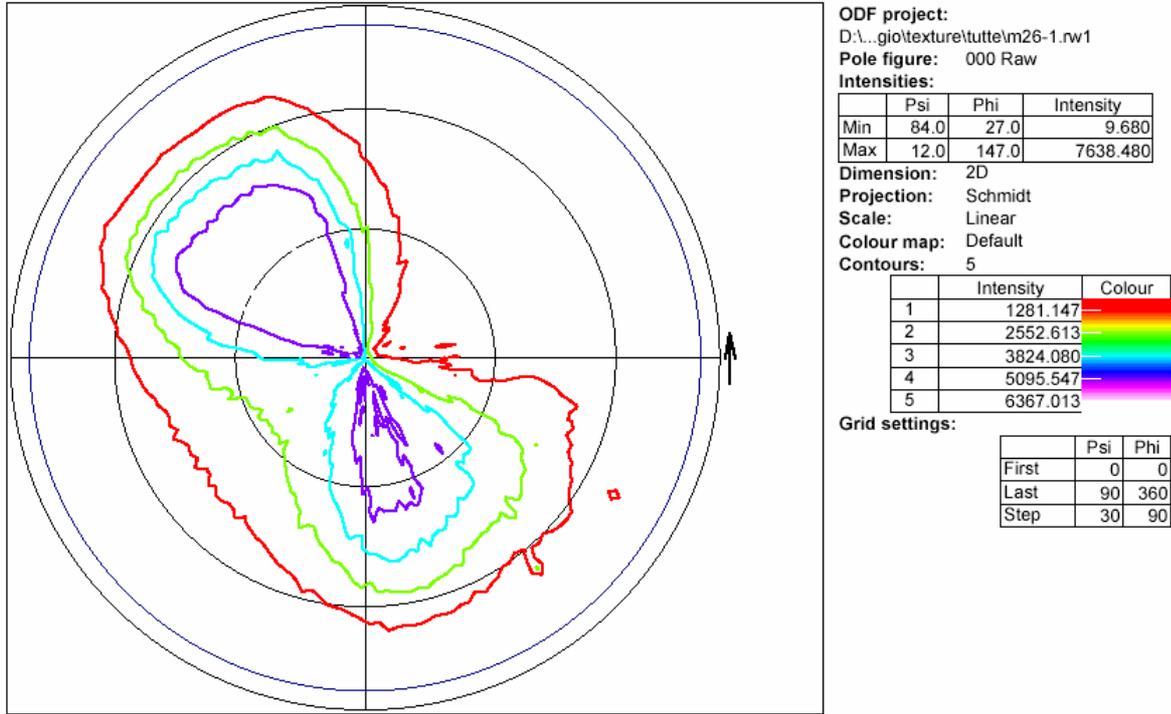


Figura 4.23: Figura polare (111) ottenuta dal campione **DC9** ($I=180$ A, $V_{bias}=-120$ V distanza sorgente-substrati 130 mm).

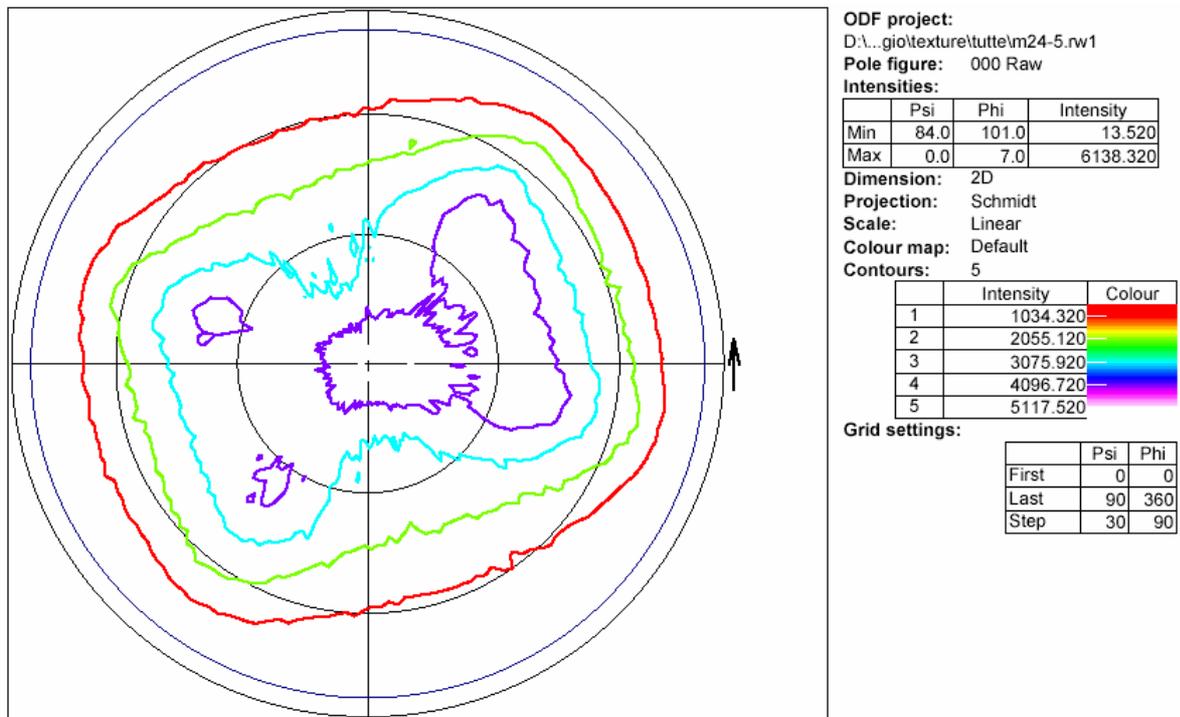


Figura 4.24: Figura polare (111) ottenuta dal campione **DC11** ($I=180$ A, $V_{bias}=0$ V distanza sorgente-substrati 130 mm).

4.4.4 Analisi SEM

Per mezzo del microscopio elettronico a scansione (SEM, *Scanning Electron Microprobe*) si è osservata la superficie dei film depositati per verificare la presenza di eventuali macroparticelle.

In Figura 4.25 è visibile un'immagine della superficie del campione **DC3** depositato a 60 A. È presente un elevato numero di macroparticelle, le dimensioni spaziano da qualche decimo di micron fino a circa 20 μm , dimensione delle macroparticelle visibili in primo piano. Questo è, purtroppo, un aspetto negativo delle deposizioni effettuate tramite arco catodico continuo. Per ovviare a questo problema bisogna progettare una sorgente con una conformazione anodica differente (come nella sorgente a 2") o è opportuno utilizzare un filtro magnetico.

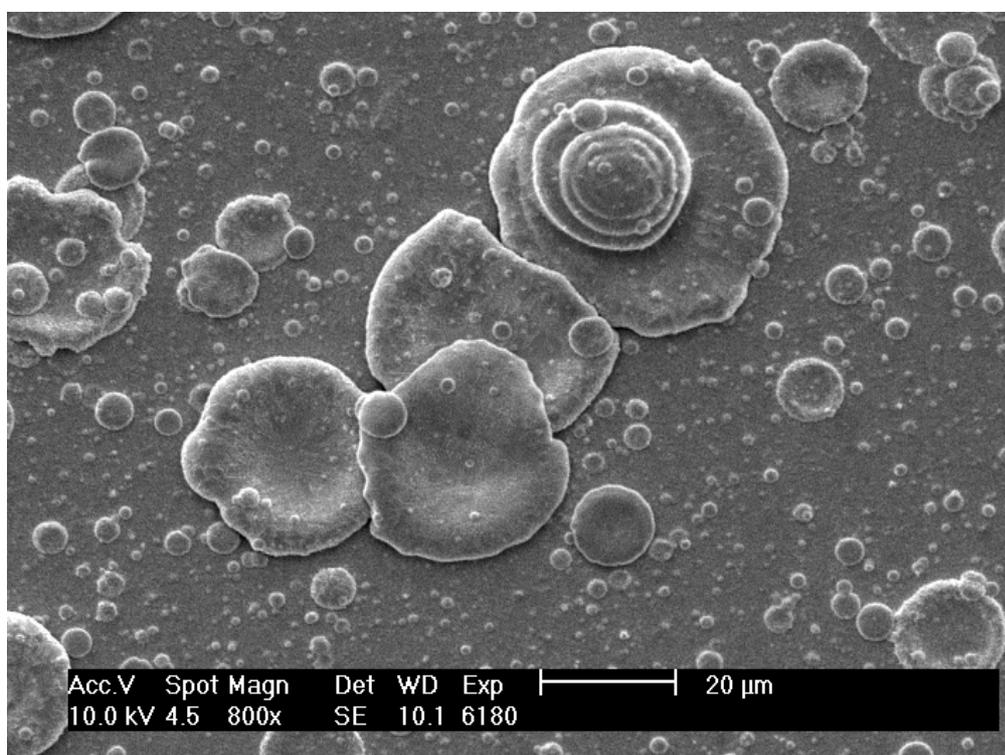


Figura 4.25: Immagine SEM del campione **DC3**.

Nella Figura 4.26 è invece visibile la superficie del film **DC9** depositato a 120 A. La dimensione della macroparticella visibile in primo piano è di circa 12 μm .

Il numero di macroparticelle è elevato poiché il rame ha una temperatura di fusione piuttosto bassa, questi materiali, infatti, producono un elevato numero di macroparticelle di dimensioni piuttosto piccole, mentre materiali refrattari producono un numero inferiore di macro ma di dimensioni leggermente maggiori e che rimbalzano all'interno della camera da vuoto.

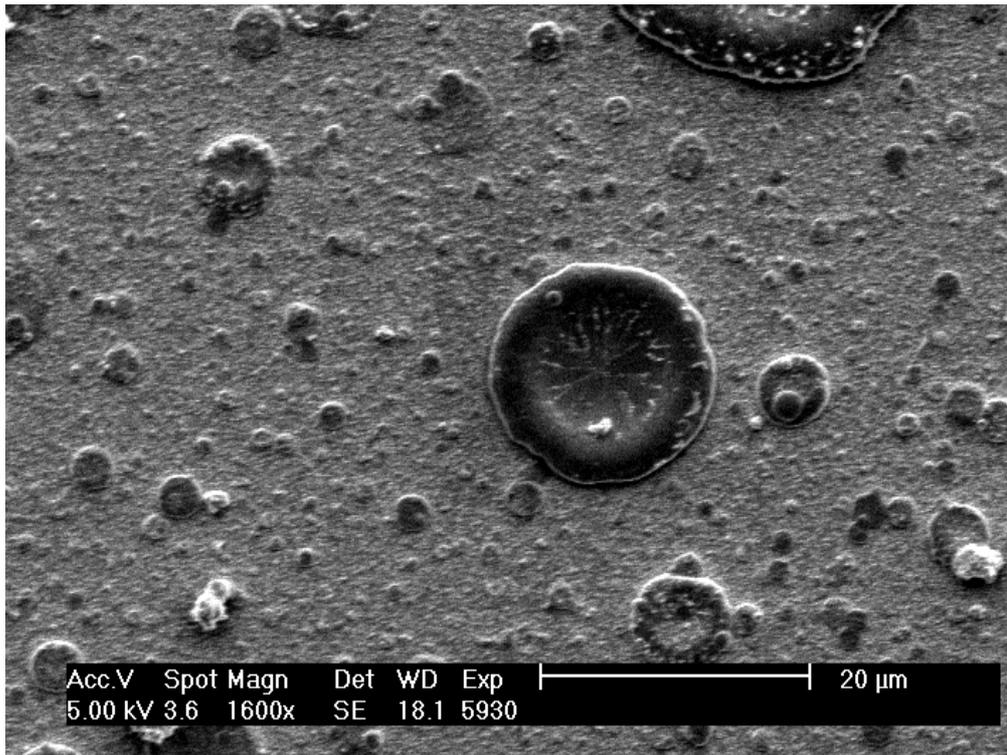


Figura 4.26: Immagine SEM del campione DC9.

4.5 Deposizione film di rame tramite arco catodico pulsato

Finite le deposizioni per arco catodico continuo, si è cercato di verificare le caratteristiche dei film depositati tramite arco catodico pulsato.

Per eseguire questo secondo set di deposizioni si è scelto di utilizzare come parametri fissi la tensione di bias e la corrente d'arco, mentre si è variata la frequenza di pulsazione e il *duty cycle*, ovvero il rapporto tra la durata dell'impulso ed il periodo espresso in percentuale.

La forma d'onda generata dall'alimentatore dovrebbe essere quadrata, anche se si è verificato con un oscilloscopio che soprattutto a frequenze elevate sono presenti dei disturbi che "allargano" la rampa di salita e di discesa della corrente.

La corrente d'arco utilizzata e la tensione di bias applicata sono rispettivamente di 120 A e di -200 V. Si sono scelti questi due valori poiché producono film di qualità migliore. Tensioni di bias minori non influenzano molto la crescita del film, mentre tensioni più elevate causano un resputtering sulla superficie del substrato. Quest'ultimo fenomeno sarebbe inoltre accentuato dalla maggior ionizzazione che possiedono gli atomi generati da questa particolare sorgente.

Si sono eseguite delle deposizioni a frequenze di 1 KHz, 700 Hz e 400 Hz, e con *duty cycle* all'80%, 50% e 20%. La deposizione a 400 Hz con 20% di *duty cycle* non è, però, andata a buon fine poiché l'arco non riusciva a rimanere acceso, molto probabilmente a causa degli elevati tempi morti presenti.

Si sono eseguite in totale 8 deposizioni per un totale di 48 campioni (Tabella 4.2).

Frequenza	Duty Cycle (%)		
	80	50	20
1000 (Hz)	P1	P2	P3
700 (Hz)	P4	P5	P6
400 (Hz)	P7	P8	-

Tabella 4.2: Riassunto delle deposizioni eseguite per la taratura della sorgente per arco catodico pulsato.

La Tabella 4.3 riassume, invece, la durata della scarica per le varie deposizione:

Frequenza	Duty Cycle (%)		
	80	50	20
1000 Hz (1ms)	0.8 ms	0.5 ms	0.2 ms
700 Hz (1.43 ms)	1.14 ms	0.71 ms	0.29 ms
400 Hz (2.5 ms)	2 ms	1.25 ms	-

Tabella 4.3: Durata della scarica elettrica per le varie deposizioni.

La quantità di carica che passa in un secondo, anche variando la frequenza, rimane la medesima fissato il *duty cycle* e, naturalmente, la corrente d'arco. In particolare, a 120 A di corrente d'arco, passano 96 Cs^{-1} , 60 Cs^{-1} e 24 Cs^{-1} rispettivamente per *duty cycle* di 80%, 50% e 20%.

4.6 Caratterizzazione film depositati tramite arco catodico pulsato

Le caratterizzazione eseguite sui film sottili depositati tramite arco catodico pulsato sono le medesime utilizzate per i campioni ottenuti con arco catodico continuo e consistono in: analisi dello spessore del film, analisi diffrattometrica, verifica di eventuali orientazioni preferenziali e analisi dell'aspetto superficiale del film.

4.6.1 Analisi dello spessore dei film

Comparando lo spessore del film depositato con la distanza tra sorgente e substrato si osserva che l'arco catodico pulsato possiede un comportamento identico a quello dell'arco continuo (Figura 4.27). L'andamento è sempre approssimabile da un decadimento esponenziale di primo ordine e i dati sono stati interpolati sempre per mezzo dell'equazione 4.4.

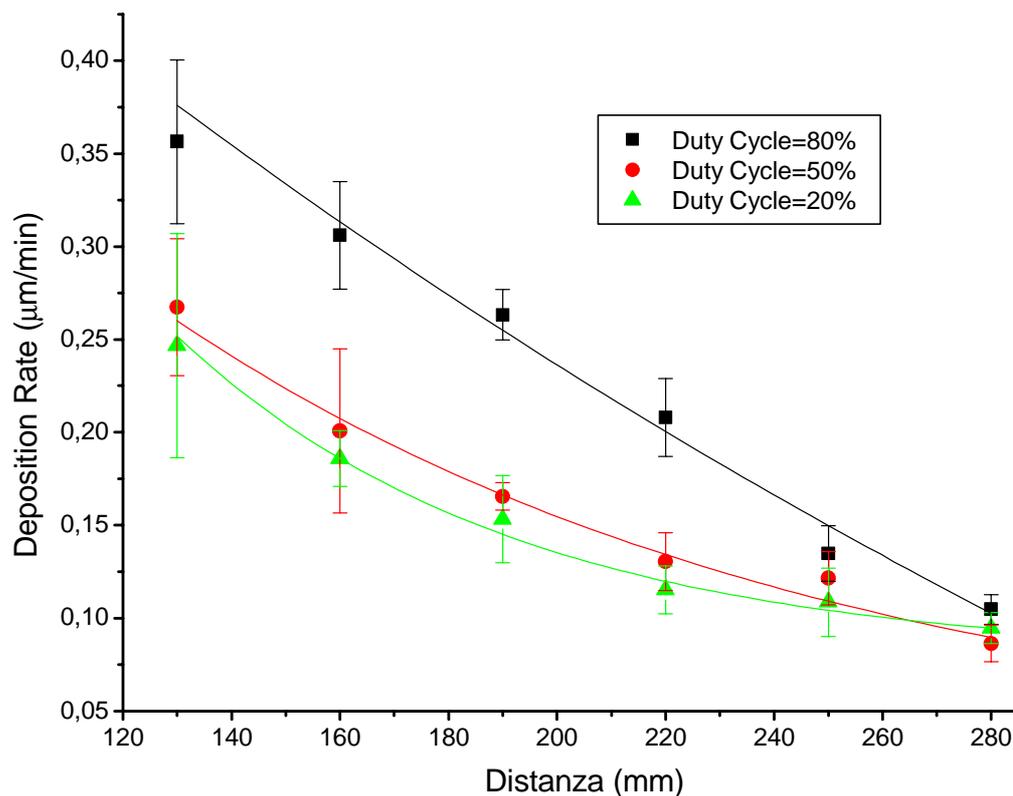


Figura 4.27: Deposition rate in funzione della distanza sorgente-substrato (Frequenza di deposizione 1 KHz, $I=120$ A, $V_{bias}=-200$ V).

Come si può osservare anche dalla Figura 4.28 il *duty cycle* influenza il *deposition rate*, soprattutto impostando elevati tempi di scarica.

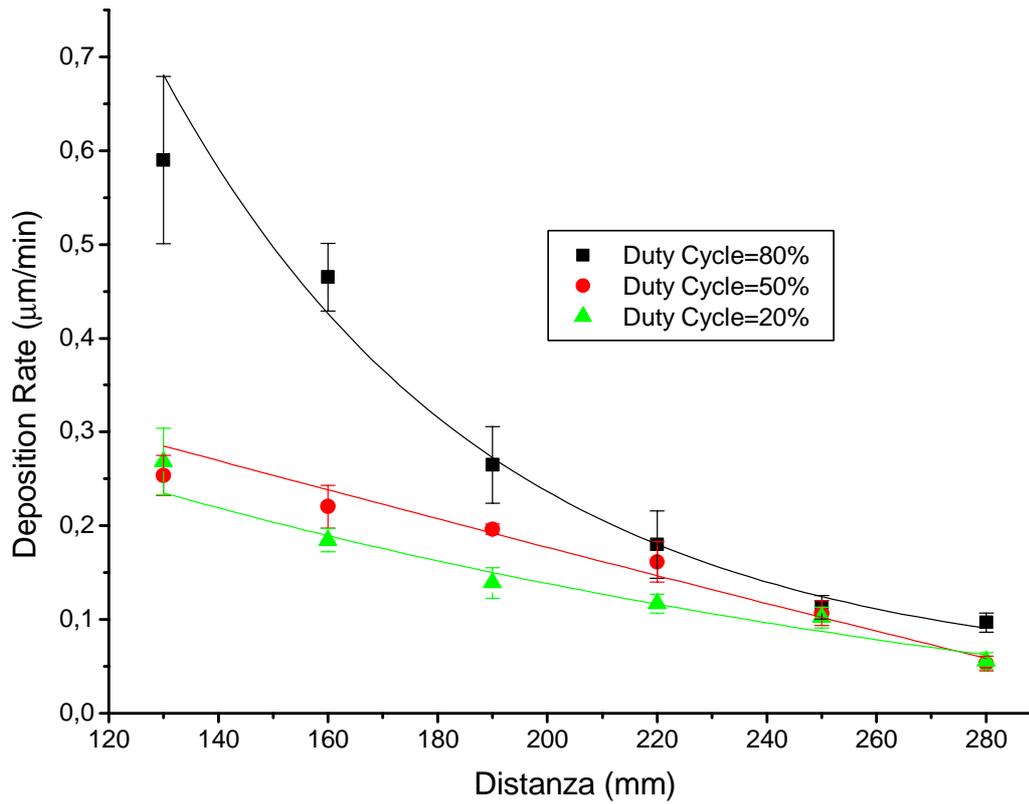


Figura 4.28: Deposition rate in funzione della distanza sorgente-substrato (frequenza di deposizione 700 Hz, $I=120$ A, $V_{bias}=-200V$).

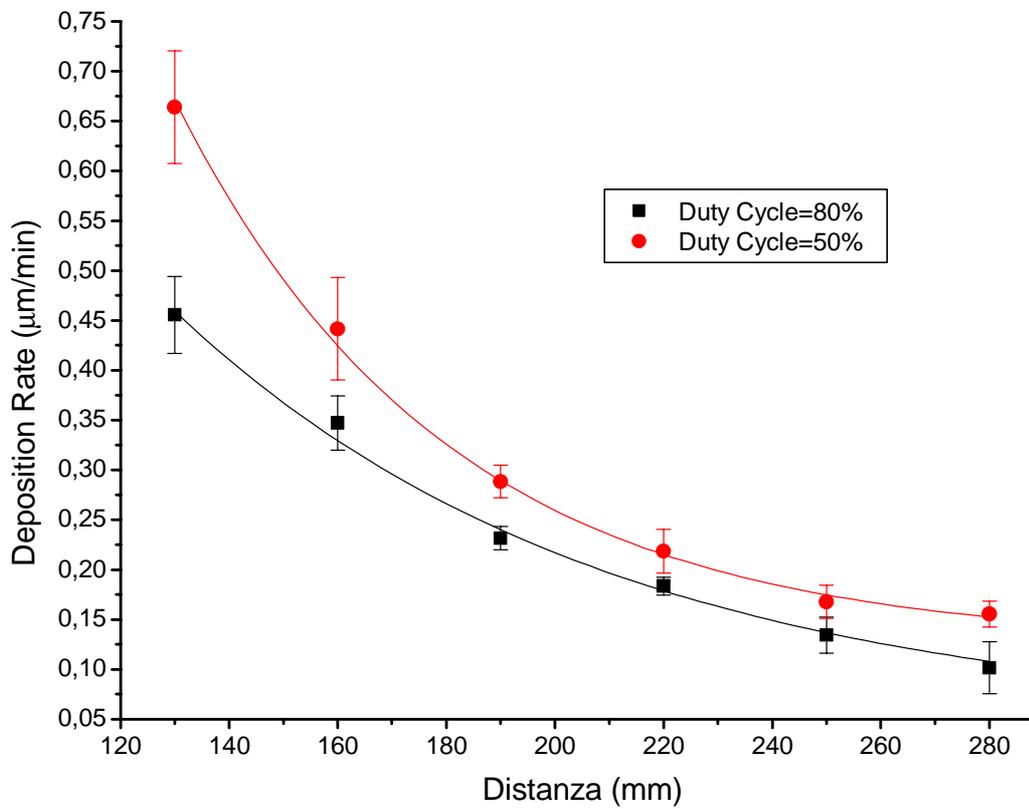


Figura 4.29: Deposition rate in funzione della distanza substrato-sorgente (frequenza di deposizione 400 Hz, $I=120$ A, $V_{bias}=-200V$).

Osservando, invece, le varie famiglie di curve depositate a diverse frequenze di pulsazione si nota un andamento anomalo: a brevi distanze sorgente substrato i campioni depositati a 700 Hz hanno una velocità di deposizione quasi doppia rispetto ai campioni depositati ad altre frequenze.

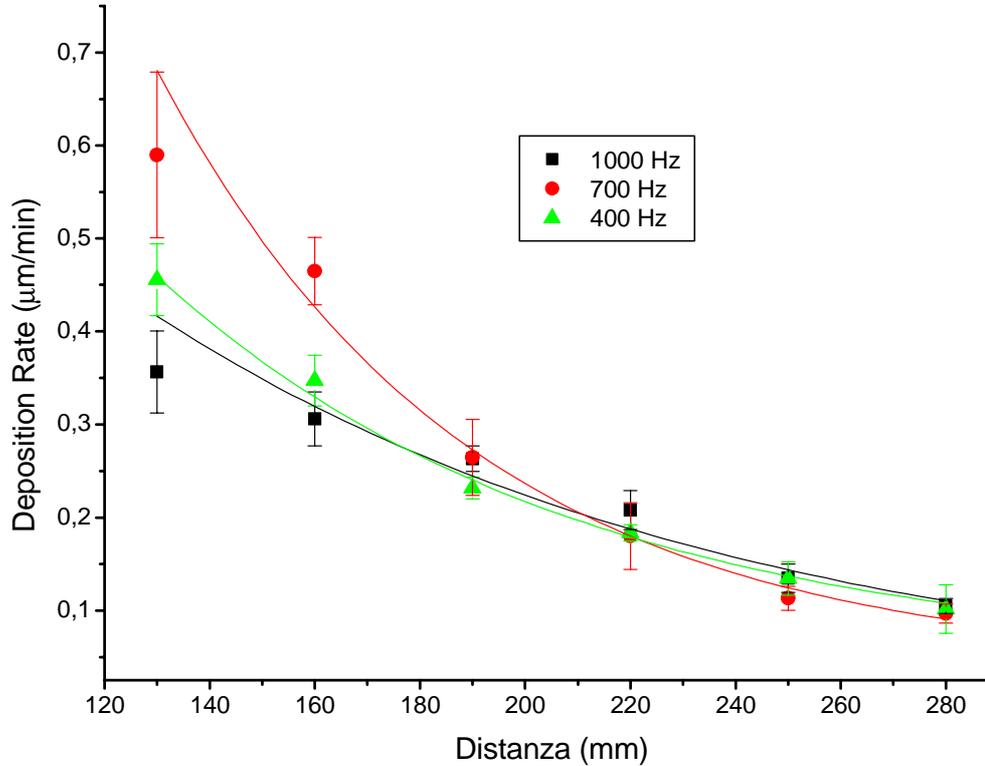


Figura 4.30: Deposition rate in funzione della distanza substrato-sorgente (*Duty Cycle* 80%, $I=120$ A, $V_{bias}=-200$ V).

L'aumento del *duty cycle* sembra aumentare esponenzialmente la velocità di deposizione (Figura 4.31), anche se per verificare questo trend sarebbe necessario acquisire ulteriori dati poiché 3 punti sono pochi per stabilire una reale dipendenza. Il grafico di Figura 4.31 rimane il medesimo anche a differenti altezze.

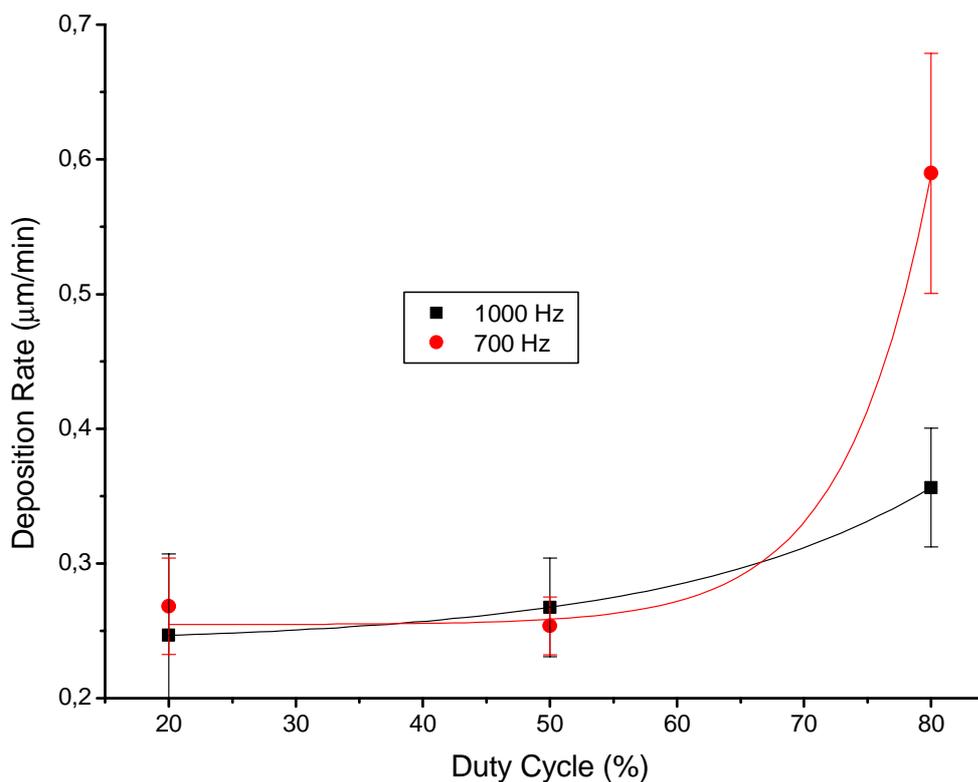


Figura 4.31: Deposition rate in funzione del duty cycle (distanza substrato sorgente 130 mm, $I=120$ A, $V_{\text{bias}}=-200$ V).

4.6.2 Analisi diffrattometriche

Sui campioni depositati con arco catodico pulsato si sono eseguite le medesime indagini diffrattometriche eseguite sulle precedenti deposizioni. In un primo momento si è cercato di verificare se sono presenti eventuali orientazioni preferenziali all'interno del film. Il grafico di Figura 4.32 mette in evidenza come nei film cresciuti sia preferita l'orientazione (111), in particolar modo a frequenze di 700 Hz questa orientazione sembra essere accentuata. Aumentando ulteriormente la frequenza la struttura sembra tendere a quella del rame *bulk*.

Anche il *duty cycle* sembra influenzare l'orientazione dei cristalliti: a *duty cycle* più elevati è preferita l'orientazione dove i grani cristallini hanno i piani (111) paralleli alla superficie del film (Figura 4.33). Per verificare queste tendenze sarebbe, però opportuno in futuro eseguire delle deposizioni a frequenze intermedie e minori di quelle utilizzate; i 3 punti acquisiti sono, infatti, pochi e l'informazione che se ne ricava è lontana dall'essere esaustiva, anche se mostrano un trend.

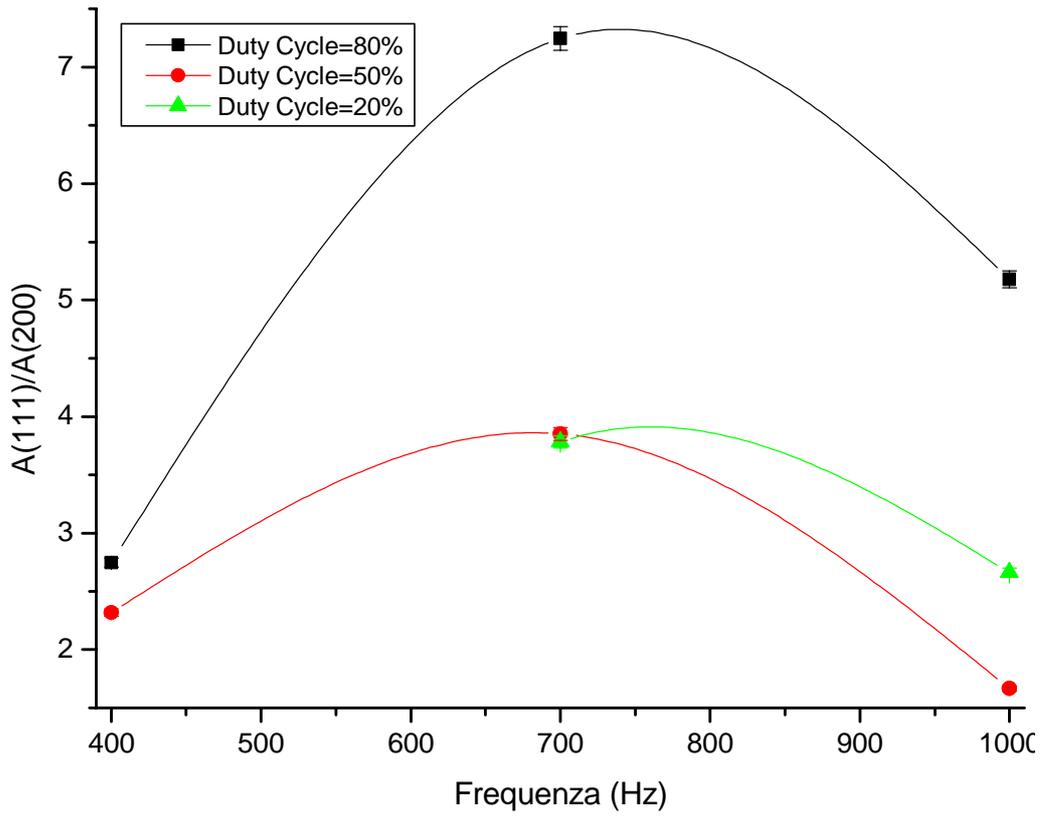


Figura 4.32: Rapporto tra l'ampiezza dei picchi (111) e (200) in funzione della frequenza di pulsazione (distanza substrato-sorgente 130 mm, $I=120$ A, $V_{\text{bias}}=-200$ V).

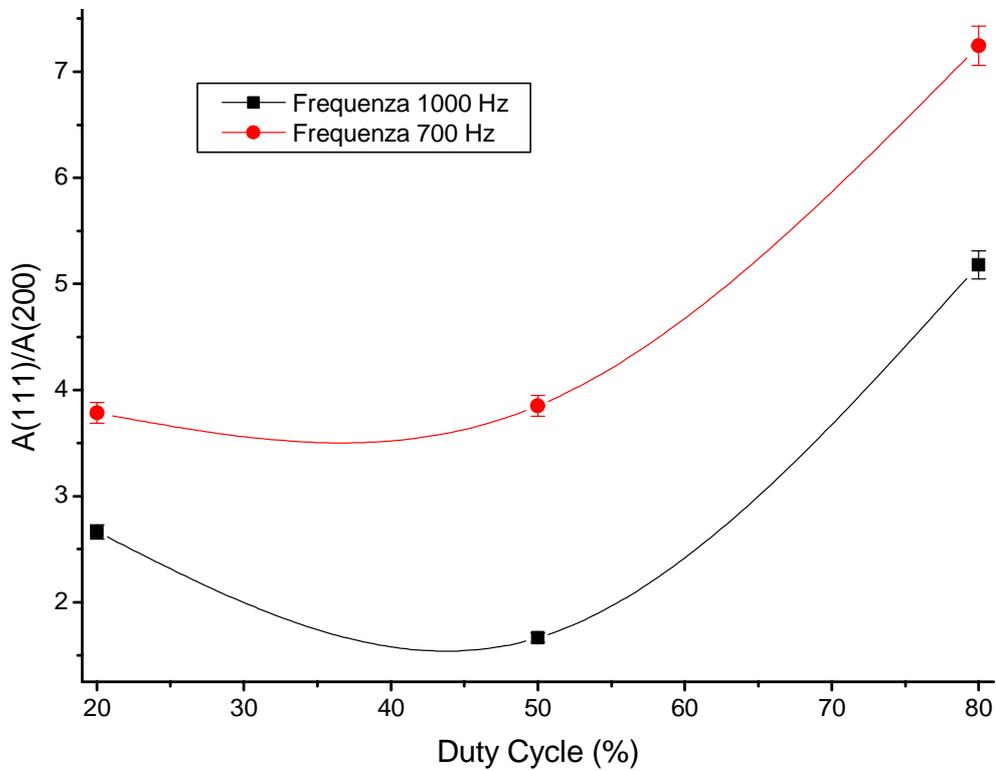


Figura 4.33: Rapporto tra l'ampiezza dei picchi (111) e (200) in funzione duty cycle (distanza substrato-sorgente 130 mm, $I=120$ A, $V_{\text{bias}}=-200$ V).

Per mezzo della formula di Debye-Scherrer, anche in questo secondo set di deposizioni si è verificato se esiste una correlazione tra dimensione dei cristalliti e parametri di deposizione applicati. Come si può osservare dalla Figura 4.34 non sembra esservi nessuna correlazione tra dimensioni dei grani che mostrano i piani (111) e (222) paralleli alla superficie e frequenza delle scariche.

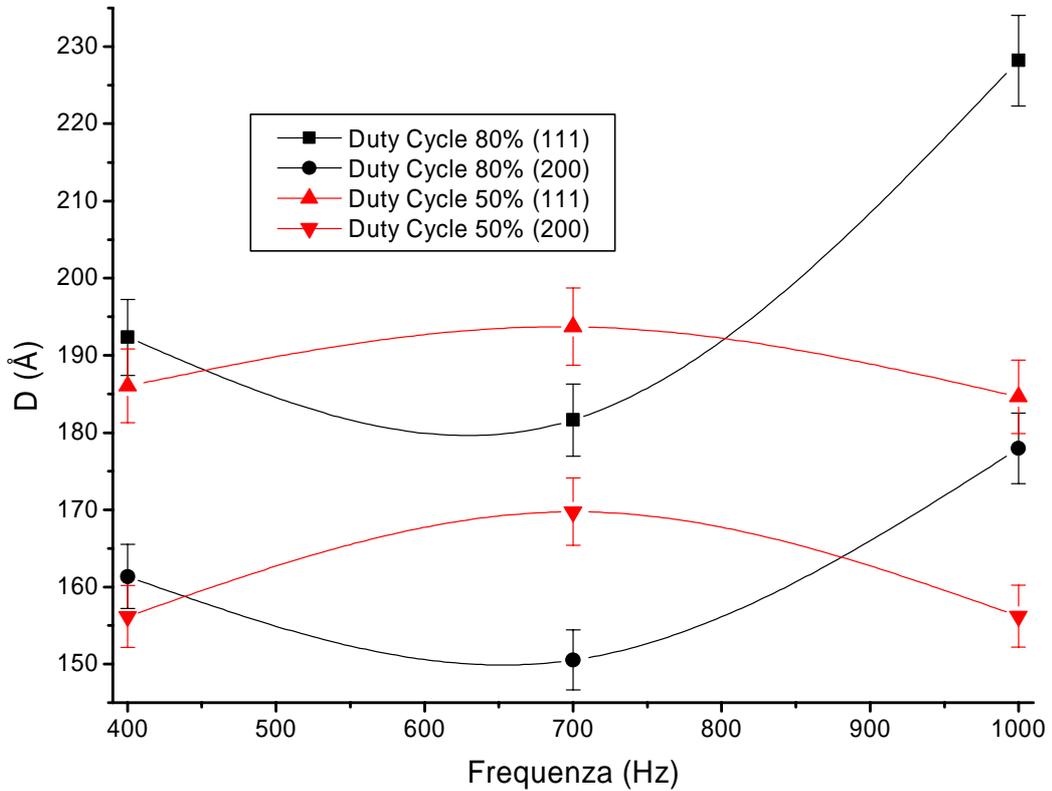


Figura 4.34: D(111) e D(200) in funzione della frequenza di pulsazione per diversi duty cycle (distanza sorgente substrato 130 mm, I=120 A, $V_{bias}=-200V$).

Neppure il grafico delle dimensioni in funzione del *duty cycle* applicato sembra dare una correlazione tra i parametri. In entrambi i casi si osserva, però, che la dimensione dei grani aventi piani (200) paralleli alla superficie è minore dei grani aventi i piani (111). Questa constatazione si può osservare anche sui film depositati tramite arco catodico continuo.

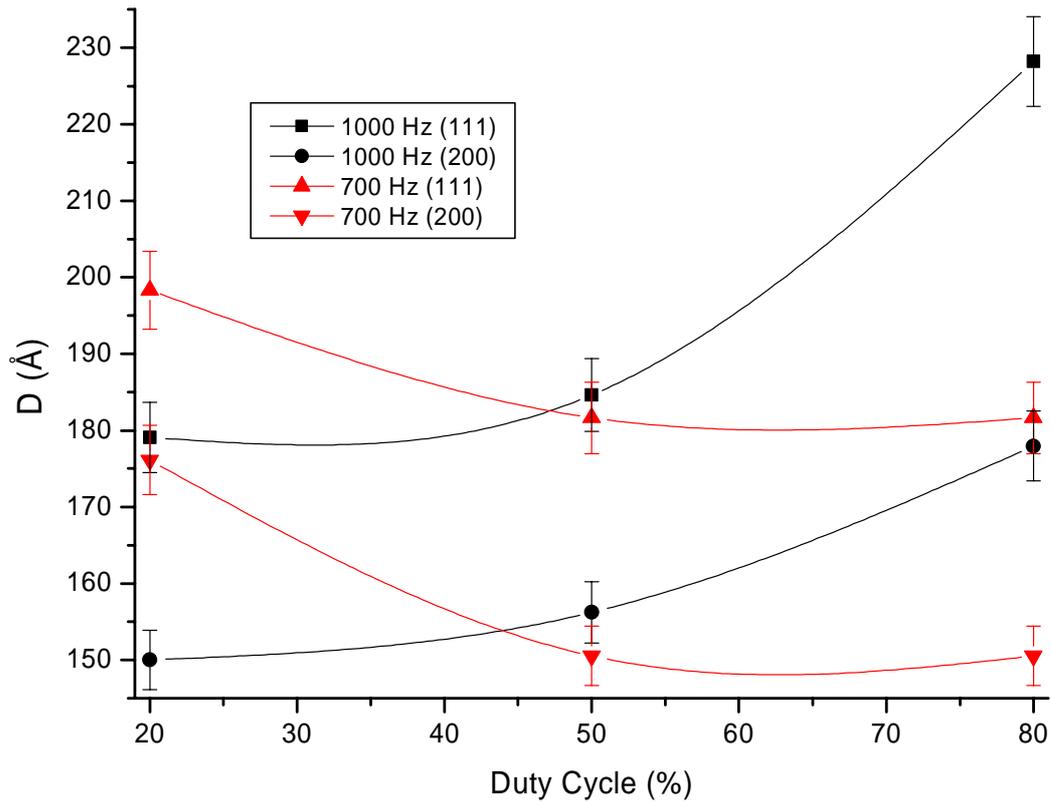


Figura 4.35: D(111) e D(200) in funzione del duty cycle per diverse frequenze di pulsazione (distanza sorgente substrato 130 mm, $I=120$ A, $V_{\text{bias}}=-200$ V).

4.6.3 Analisi orientazioni preferenziali dei film

Un'analisi della tessitura dei film depositati tramite arco catodico pulsato mette in evidenza l'assenza di orientazioni preferenziali dei grani cristallini all'interno del film.

Tutti i campioni depositati con questa tecnica presentano caratteristiche analoghe. In Figura 4.36 e Figura 4.37 si possono osservare le figure polari generate dai campioni **P1** e **P4**, il primo depositato con una frequenza di 1000 Hz e *duty cycle* dell'80%, mentre il secondo con una frequenza di 700 Hz e *duty cycle* analogo.

La mancanza di orientazioni preferenziali all'interno di questi film è, probabilmente, da attribuirsi alle pulsazioni dell'arco. In questo modo il flusso di ioni non è continuo e lascia il tempo al film che si sta crescendo di organizzare la propria struttura.

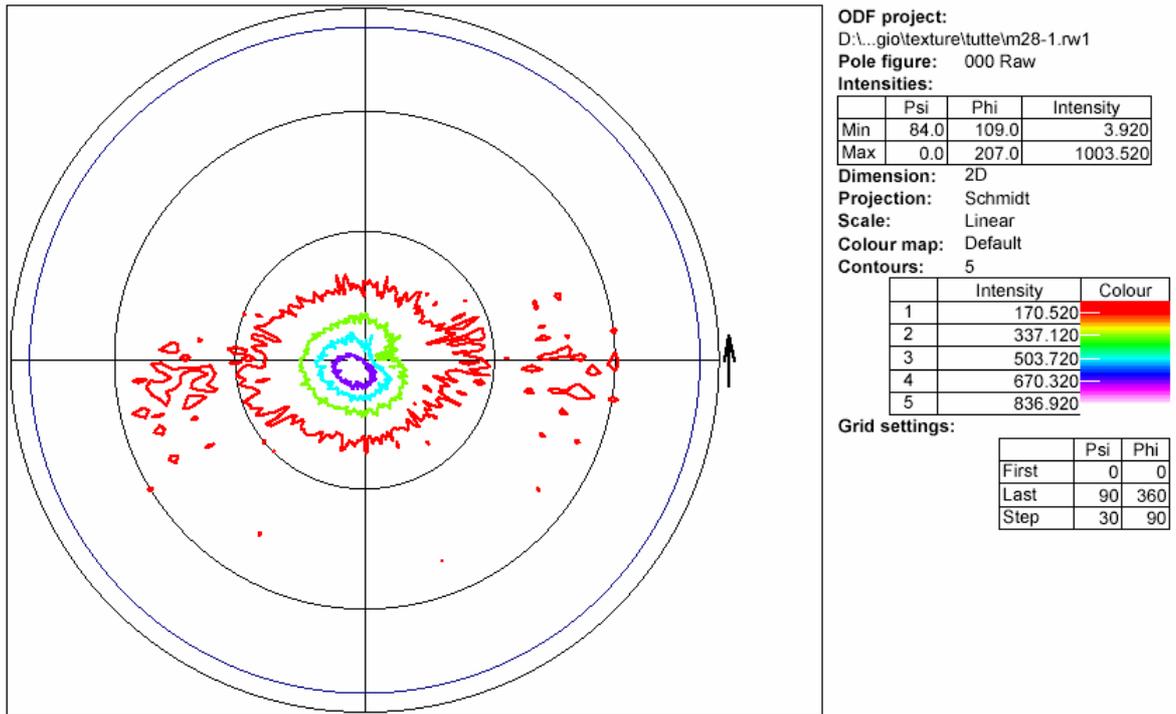


Figura 4.36: Figura polare (111) ottenuta dal campione **P1** ($I=120$ A, $V_{\text{bias}}=-200$ V distanza sorgente-substrati 130 mm).

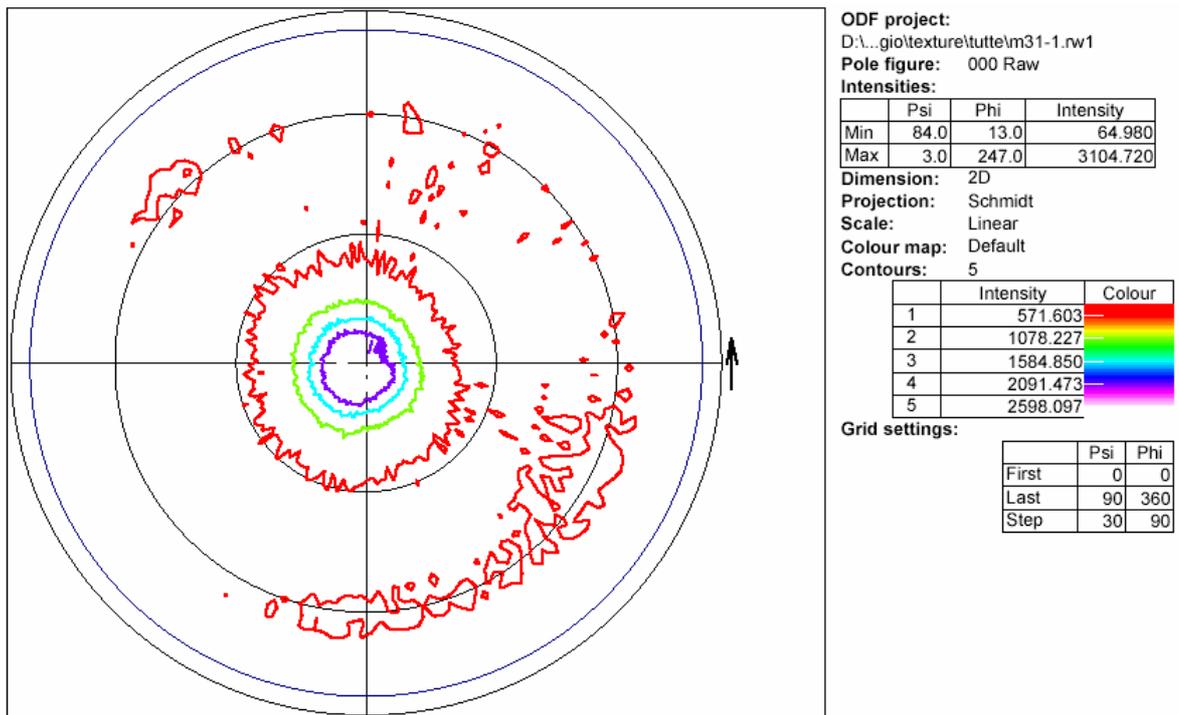


Figura 4.37: Figura polare (111) ottenuta dal campione **P4** ($I=120$ A, $V_{\text{bias}}=-200$ V distanza sorgente-substrati 130 mm).

4.6.4 Analisi SEM

I campioni depositati tramite arco catodico pulsato presentano una minore contaminazione da macroparticelle rispetto all'arco catodico continuo. Il film (Figura 4.38) presenta una contaminazione da macroparticelle, ma nettamente inferiore. La macroparticella di dimensioni maggiori possiede un diametro di 20 μm .

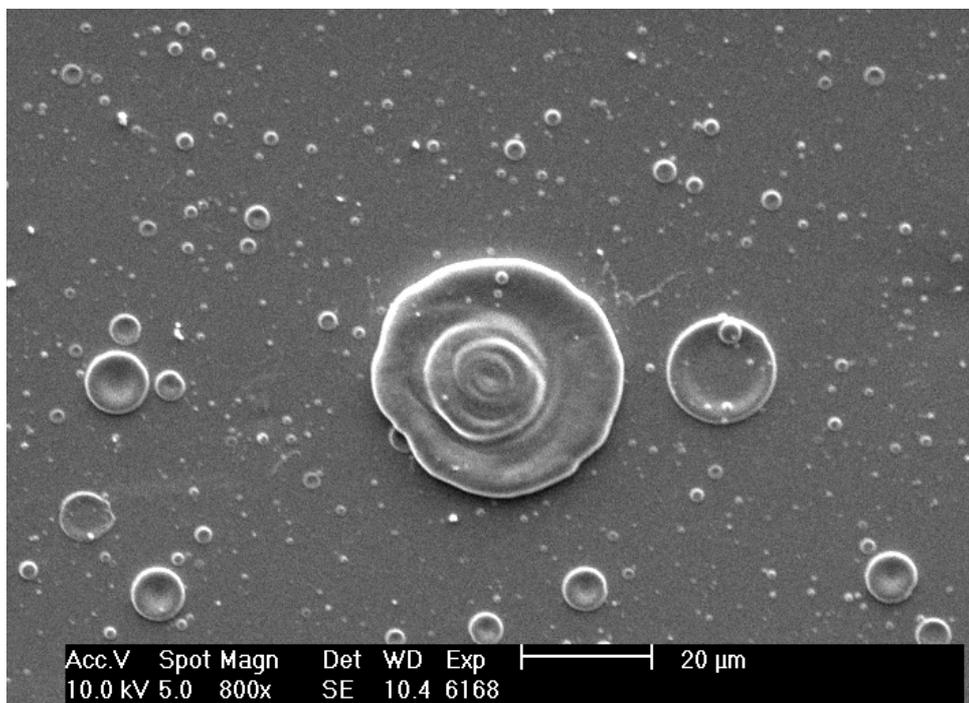


Figura 4.38: Immagine SEM del campione P3.

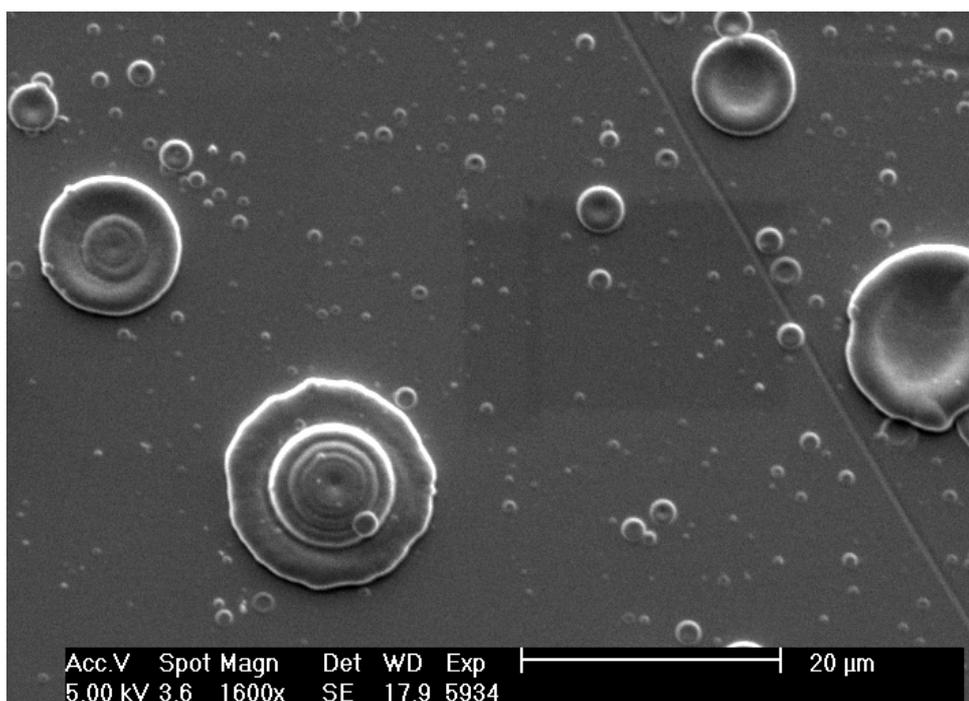


Figura 4.39: Immagine SEM del campione P4.

In Figura 4.39 si può vedere la superficie del campione **P4**. In questo caso la contaminazione da macroparticelle è ancora inferiore, probabilmente grazie all'inferiore *duty cycle* applicato. La dimensione della macroparticella visibile in primo piano è di circa 12 μm .

Eseguendo deposizioni di materiali refrattari il numero di macroparticelle si riduce ulteriormente. Il rame, infatti, avendo una temperatura di fusione piuttosto bassa (1356 K) ha lo svantaggio di produrre un numero di macro elevato. Questo è un vantaggio nelle deposizioni di niobio sulle cavità acceleratrici poiché questo metallo fonde a 2750 K.

Capitolo 5

Applicazione della tecnica alla deposizione di niobio

In questo capitolo vengono riportate le deposizioni di niobio effettuate al termine della taratura della sorgente. In particolare si osserveranno le ottime caratteristiche riscontrate nei film cresciuti non trovate nelle deposizioni effettuate con altre tecniche PVD.

Ultimate le deposizioni di taratura del sistema ad arco catodico, e presa conoscenza dei parametri ottimali di deposizione si è proceduto nella deposizione di film sottili di niobio.

Si è scelto di utilizzare inizialmente il rame per studiare il comportamento dell'arco poiché il niobio è un metallo costoso e, di conseguenza, sembrava più appropriato cercare i parametri ottimali di deposizione non utilizzando questo materiale. Per lo studio preliminare della sorgente si sono, infatti, prodotti 138 campioni, se tutti fossero stati in niobio i costi sarebbero stati di gran lunga maggiori e, inoltre, i tempi di lavoro si sarebbero allungati di molto. Per eseguire una deposizione di Nb che abbia delle buone qualità superconduttive bisogna perlomeno arrivare in camera da UHV ad una pressione di $\sim 10^{-8}$ mbar. Questo valore è raggiungibile solamente dopo qualche giorno di pompaggio del sistema da vuoto e dopo avere eseguito un *backing* di almeno 12 ore a 180 °C.

Le deposizioni di rame, invece, si sono eseguite a pressioni inferiori ($\sim 10^{-6}$ mbar) ottenute con tempi di pompaggio più brevi.

5.1 Deposizioni di film sottili di niobio

Dopo i processi di taratura del sistema ad arco catodico si sono eseguite delle deposizioni preliminari di niobio per capire se questa tecnica può essere competitiva con lo *sputtering*.

L'utilizzo di questa tecnica per depositare film sottili di Nb sulle cavità acceleratrici potrebbe portare dei vantaggi non indifferenti: si potrebbero crescere dei film più compatti, con maggiore adesione substrato film. Inoltre la possibilità di depositare film in camera da UHV a pressioni di $10^{-8} \sim 10^{-9}$ mbar senza l'utilizzo di gas di processo come l'argon, che

deve venir utilizzato con la tecnica dello *sputtering*, permette di avere film più puri senza inclusioni di argon all'interno. Tutti questi vantaggi permetterebbero di avere film di qualità migliore, con un rapporto resistivo elevato, inoltre sarebbe possibile eseguire deposizioni anche su superfici non piane avendo un buon controllo sullo spessore del film.

I film sottili di niobio depositati nelle cavità acceleratrici in rame devono avere uno spessore di circa 1 μm , al fine di evitare eventuali distacchi del film dalla cavità in rame e per garantire la miglior stabilità termica del sistema Nb/Cu; uno spessore minore causerebbe la penetrazione del campo RF nel rame.

5.2 Parametri di deposizione

Tutte le deposizioni di film sottili di niobio sono state effettuate in camera da UHV aspettando che la pressione iniziale fosse inferiore a 5×10^{-8} mbar. Per raggiungere vuoti così spinti si è effettuato una *backing* di 200 °C per circa 12 ore.

Le deposizioni si sono effettuate con arco catodico pulsato, con una corrente di 120 A. Ai substrati è stata applicata una tensione di bias di -100 V per favorire l'afflusso di ioni.

I substrati utilizzati sono di quarzo dalle dimensioni 5×10 mm, sono stati in un primo momento lavati in ultrasuoni ed in seguito risciacquati con acqua deionizzata e alcool isopropilico.

Le prime prove di deposizione, come descritto nel Capitolo 2, non sono andate a buon fine poiché hanno fuso il trigger d'innescò in niobio. Vengono riportate, di conseguenza, solamente le ultime deposizioni effettuate che hanno dato risultati positivi e riproducibili.

Il primo film, **NbP1**, è stato depositato applicando una corrente con pulsazione di 1000 Hz ed un *duty cycle* dell'80%. La distanza sorgente-campioni è di 280 mm. Una distanza così elevata ha dei *deposition rate* molto bassi, ma permette di avere una minore contaminazione superficiale del film da parte di macroparticelle. Queste ultime è bene non siano presenti sui film da utilizzare nella cavità acceleratrici poiché riducono l'RRR e il fattore di merito. Si è dovuta interrompere la deposizione dopo 4 minuti in quanto si è osservato un cambiamento nel colore della scarica (normalmente bianco-azzurra) che è diventata verde. All'apertura si è constatato lo spostamento del target in Nb, l'arco ha per alcuni secondi eroso il catodo in rame. Il film così ottenuto ha una contaminazione superficiale da Cu.

Il secondo film, **NbP2** è ottenuto con una frequenza di pulsazione di 1000 Hz ed un *duty cycle* del 50 %. La distanza sorgente-campione è sempre di 280 mm e la deposizione è durata 7 minuti.

5.3 Caratterizzazione dei film depositati

I film ottenuti sono stati caratterizzati con il diffrattometro di Bragg, in seguito si è misurato lo spessore e si è eseguita una misura della temperatura di transizione superconduttiva (T_C) e del rapporto di resistività residua (RRR).

Entrambi gli spettri di diffrazione mostrano la presenza di Nb. Come ci si aspettava, nel campione NbP1 si è trovato del rame in concentrazione minima comunque sufficiente a peggiorare le qualità superconduttive del film.

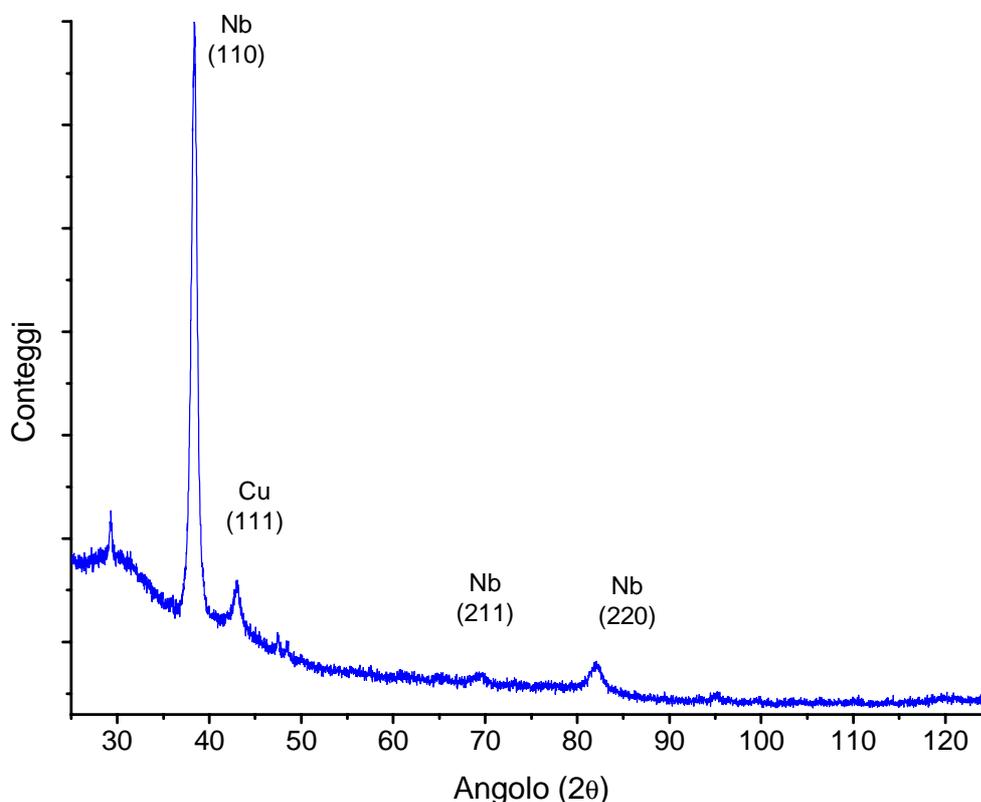


Figura 5.1: Spettro XRD del campione NbP1

Per la misura della temperatura di transizione superconduttiva si è utilizzata la strumentazione descritta nel paragrafo 3.4. La transizione del campione **NbP1** (Figura 5.3) avviene a 8.32 K con un ΔT_C di 0.1 K ed una RRR pari a 1.17. Una T_C così bassa rispetto a niobio *bulk* (9.2 K) ed un rapporto di resistività residua di solo 1.17 sono dovuti alla probabile contaminazione da rame.

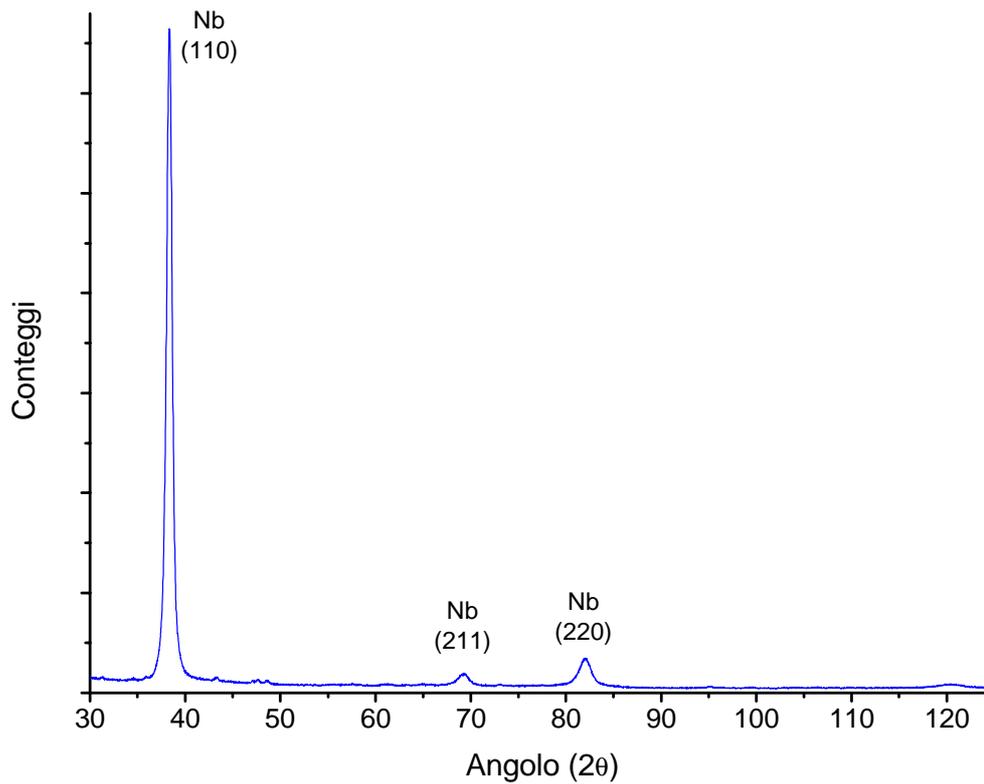


Figura 5.2: Spettro XRD del campione NbP2

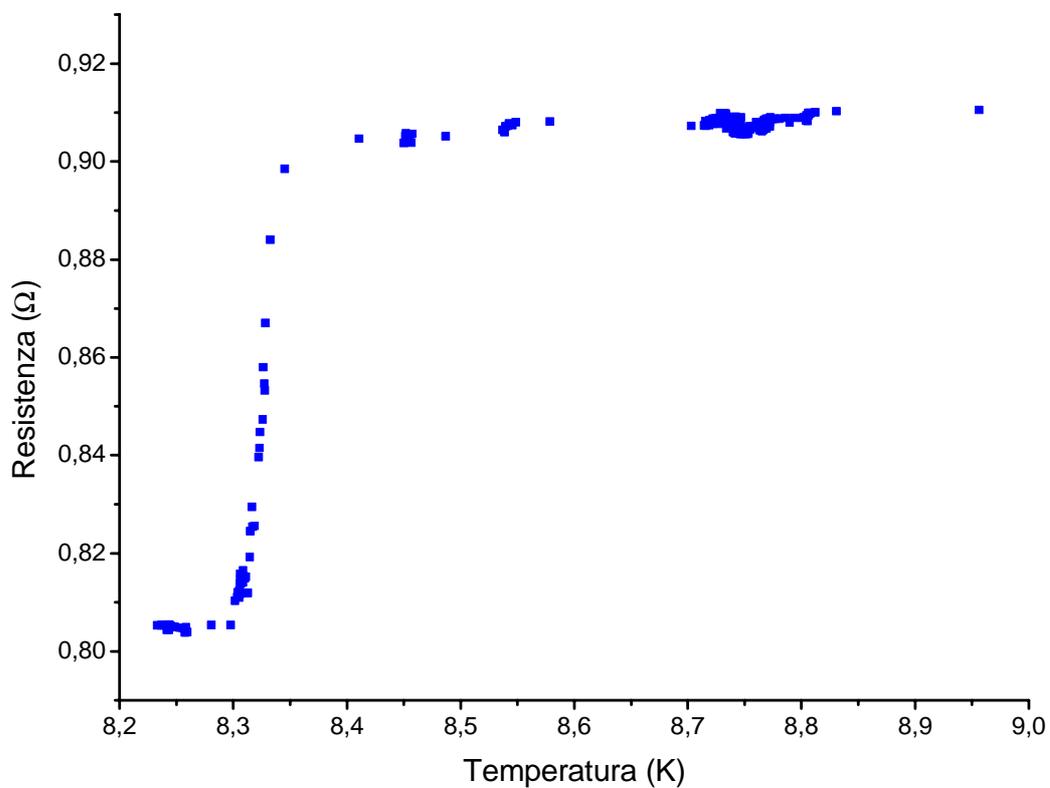


Figura 5.3: Transizione superconduttiva a 8,32 K del campione **NbP1** (RRR=1.17).

Il campione **NbP2** ha invece una T_C di 8.90 K con ΔT_C di 0.1 ed un $RRR=4.14$. Anche in questo caso il rapporto di resistività residua non è molto elevato, i film sottili applicati alle cavità acceleratrici dovrebbero avere un RRR di 10.

La resistività residua potrebbe calare ulteriormente eseguendo un *backing* al sistema per tempi maggiori in modo da arrivare in camera di processo a valori di pressione dell'ordine dei 10^{-9} mbar. Per depositare niobio di buona qualità è, infatti, opportuno operare a vuoti spinti. Questo poiché l' Nb ha un'alta affinità con l'ossigeno e la presenza di questo gas in camera peggiora le qualità del film.

Un aspetto interessante dei film depositati è il piccolissimo ΔT_C che possiedono. Normalmente i film depositati tramite *sputtering* presentano degli intervalli di transizione maggiore. Questo avviene poiché la deposizione viene effettuata a una pressione molto bassa senza utilizzo di alcun gas di processo; in questo modo si evita che dell'argon venga intrappolato nel film e ne peggiori le caratteristiche.

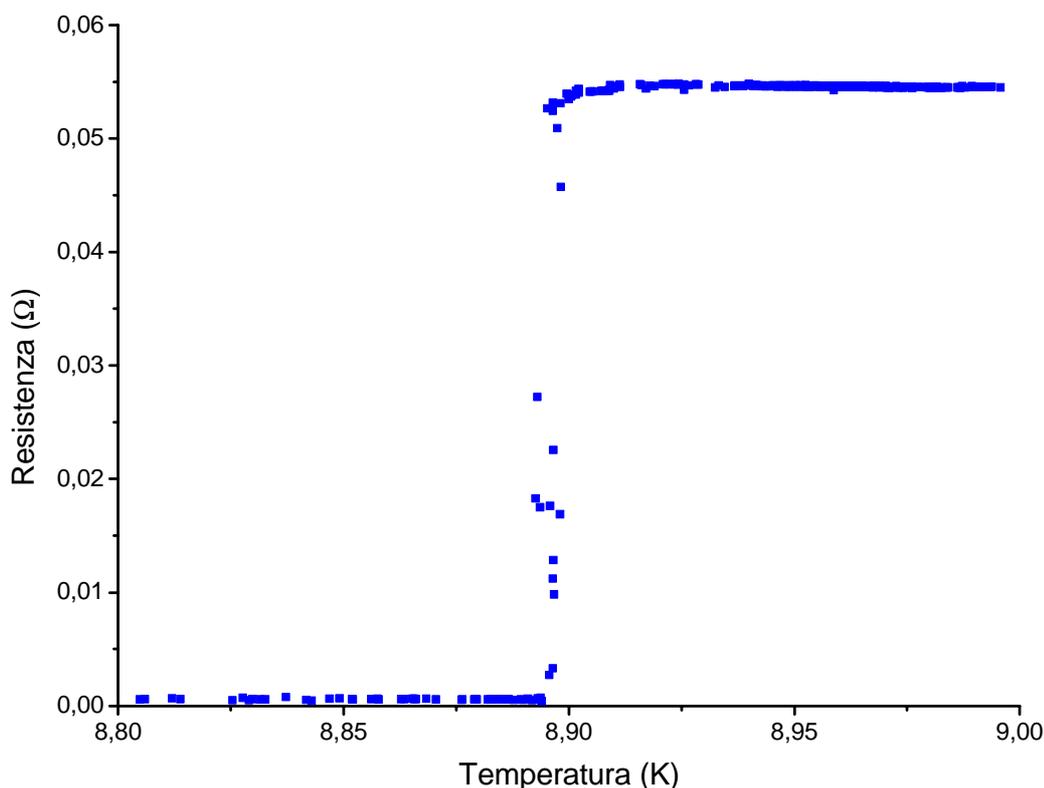


Figura 5.4: Transizione superconduttiva a 8,90 K del campione **NbP2** ($RRR=4.14$).

Per questo secondo campione si è, inoltre, eseguita una misura della temperatura di transizione superconduttiva col metodo induttivo. Il campione è posto tra due bobine, una delle quali è eccitata a 1 KHz, mentre l'altra raccoglie il segnale. Quando il campione transisce cambia la sua suscettività per effetto Meissner-Oichesenfiel, e di conseguenza

cambia il rapporto tra le fasi dei segnali in uscita ed in ingresso. Un amplificatore *lock-in* confronta il segnale proveniente dalla bobina eccitata con quello proveniente dall'altra.

I risultati ottenuti con questa tecnica sono differenti: il campione **NbP2** transisce a 7.7 K e ha un ΔT_C di 0.8 K (Figura 5.5).

Questa differenza è scaturisce in quanto la suscettività è una proprietà globale del materiale, mentre la resistività è locale. La presenza di un solo cammino percolativo superconduttivo tra i contatti che iniettano la corrente fa avvenire la transizione, mentre nella misura induttiva quest'ultima si osserva quando l'intero campione transisce.

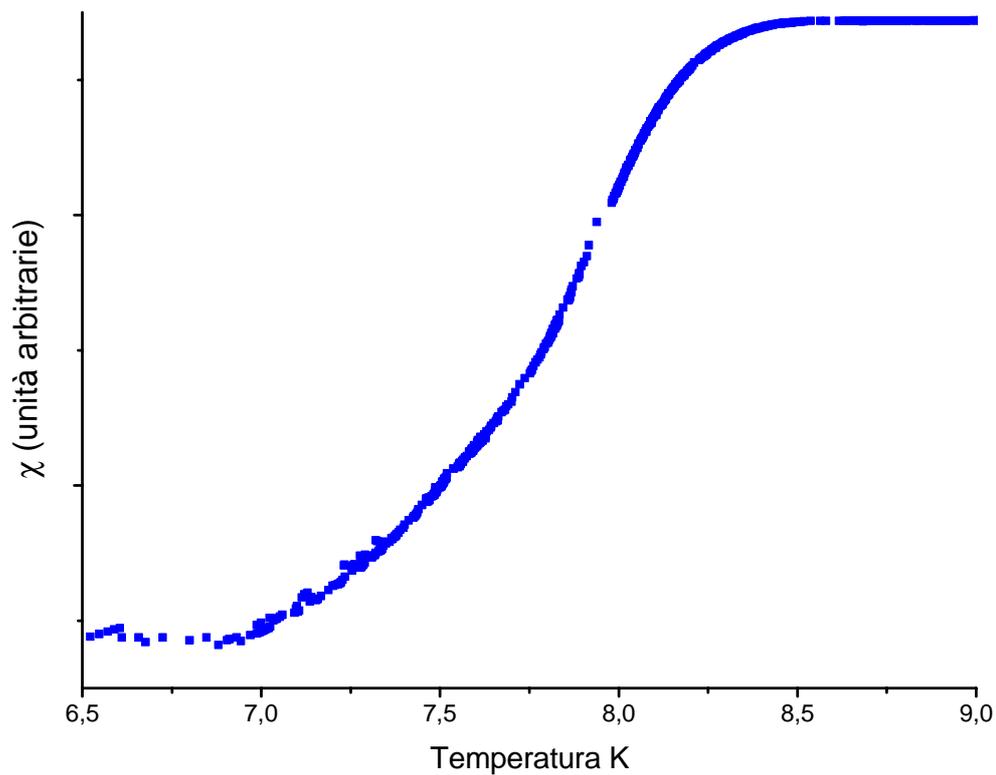


Figura 5.5: Transizione superconduttiva a 7.7 K del campione **NbP2** misurata con il metodo induttivo.

Capitolo 6

Applicazione della tecnica alla deposizione di diboruro di magnesio

In questo capitolo vengono riassunte le promettenti prove di deposizione effettuate con il diboruro di magnesio. È, esposta la produzione avviata di target di MgB_2 specifici per la sorgente ad arco, riportando anche un riassunto dei metodi di produzione trovati in letteratura

Con la deposizione tramite arco è possibile raggiungere elevati *deposition rate* e creare un plasma altamente ionizzato, in grado impossibile da raggiungere con lo *sputtering*. Queste caratteristiche sono d'importanza fondamentale per trovare un processo ottimale nella deposizione di film sottili di MgB_2 . Tale composto si decompone molto facilmente e, a causa dell'alta volatilità del magnesio, si sono riscontrate difficoltà nella deposizione tramite *magnetron sputtering*. Spesso i substrati, alla fine della deposizione, non evidenziavano la presenza di alcun film sottile.

L'ostacolo principale incontrato da chi ha 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 decompone²¹.

Per questo motivo si è pensato di verificare se la tecnica ad arco potesse essere competitiva con lo *sputtering*, poiché i film qualitativamente migliori ottenuti per *sputtering* si sono ottenuti con elevati *deposition rate*. La tecnica ad arco riesce ad incrementare ulteriormente la velocità di deposizione, in questo modo il flusso di ioni in arrivo sul substrato è maggiore della velocità di evaporazione del composto. L'elevata energia posseduta dagli ioni che arrivano sul substrato dovrebbe essere sufficiente a far reagire magnesio e boro

6.1 Fabbricazione target di Diboruro di Magnesio

A tal fine sono stati preparati dei target di MgB_2 ottimizzati per la tecnica ad arco, cioè con spessori maggiori rispetto ai target convenzionali che si trovano in commercio. Avere una propria produzione di target permette di condurre esperimenti anche variando la stechiometria, arricchendolo o impoverendolo in magnesio il target.

6.2 Metodi di preparazione dell'MgB₂ riportati in letteratura

Dalla letteratura si è appreso che esistono diversi metodi per preparare dei campioni massivi di diboruro di magnesio. Come prodotti di partenza per ottenere MgB₂ si possono utilizzare gli elementi base in rapporti stechiometrici, oppure si può partire dalle polveri già reagite del composto e, tramite sinterizzazione, ottenere il manufatto di forma desiderata. Alcune tecniche permettono di ottenere piccoli campioni monocristallini, mentre altre di avere dei campioni massivi di dimensioni maggiori ma, evidentemente, non monocristallini. Al fine di ottenere dei target da utilizzare per la tecnica ad arco, si è scelta la seconda strada.

Ci sono numerose ricerche sulla produzione di MgB₂ *bulk* di grandi dimensioni in quanto utilizzati per la produzione di magneti e cavi superconduttori. Esistono principalmente tre diverse tecniche:

- 1) Pressatura isostatica a caldo (HIP)
- 2) Pressatura uniassiale a caldo (UHP)
- 3) Infiltrazione di magnesio liquido su preformato di boro

6.2.1 Pressatura isostatica a caldo

La pressatura isostatica a caldo è stata prevalentemente studiata da V.F. Nesterenko et al.²²; sono stati studiati diversi cicli di sintesi HIP, partendo da polveri commerciali di MgB₂, variando la temperatura di riscaldamento e la pressione applicata.

Altre strade percorse consistono nella macinatura delle polveri con palline di WC per 30 minuti, e l'utilizzo di un ciclo di processo differente, rispetto al tradizionale HIP, mantenendo la pressione di 200 MPa anche durante il raffreddamento fino a temperatura ambiente (DMCUP, *Dense Material Cooling Under Pressure*). La scelta della macinatura con carburo di tungsteno è effettuata perché è dimostrato che la macinazione, su materiali metallici e ceramici, combinata con la sinterizzazione tradizionale o HIP, riduce le dimensioni della grana cristallina che si ottiene nel manufatto finale, aumenta pertanto il compattamento e, di conseguenza, le proprietà meccaniche. Questi miglioramenti si hanno poiché l'energia d'attivazione necessaria per la nucleazione e crescita di grani è minore a causa della deformazione plastica. Si ha, infatti, un aumento della diffusione, causato dai difetti indotti meccanicamente, e una riduzione della dimensione delle particelle che favoriscono la nucleazione.

I risultati migliori sono stati ottenuti utilizzando il processo DMCUP, portando i campioni a pressioni di 200 MPa e a temperatura di 1000 °C. Inoltre, osservando i campioni le cui polveri erano state inizialmente macinate, si denota una microstruttura più omogenea senza la presenza di cricche, verificatesi con la tecnica HIP. I campioni migliori, ottenuti da Nesterenko et al., presentano una densità di $2.666 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, maggiore di quella che teoricamente ci si aspetta ($2.625 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$). L'analisi delle proprietà superconduttive ha evidenziato per il campione macinato una T_C di 37.24 K con $\text{RRR}=2.7$, mentre il campione ottenuto direttamente da polveri commerciali presenta una T_C di 37.66 K con $\text{RRR}=3.6$. Le peggiori caratteristiche superconduttive del campione sottoposto al *ball milling* sono probabilmente da attribuirsi ad una contaminazione dell' MgB_2 *bulk* da parte del carbonio presente nel WC.

6.2.2 Infiltrazione di magnesio liquido su preformato di boro

Una tecnica innovativa per la sintesi di MgB_2 senza l'applicazione di pressioni elevate è l'infiltrazione di Mg liquido su un preformato di boro studiato da G. Giunchi²³.

La termodinamica del sistema Mg-B è stata descritta per mezzo di calcoli computazionali da Liu et al.²⁴ utilizzando CALPHAD (*Calculation of Phase Diagrams*), un programma ottimizzato per analisi termodinamiche. Il software stima l'energia libera di Gibbs di una fase partendo dalla struttura cristallina delle fasi precedenti. Il diagramma di fase che si ottiene per il sistema Mg-B (con rapporto atomico tra boro e magnesio maggiore di 2) è visibile in Figura 6.1.

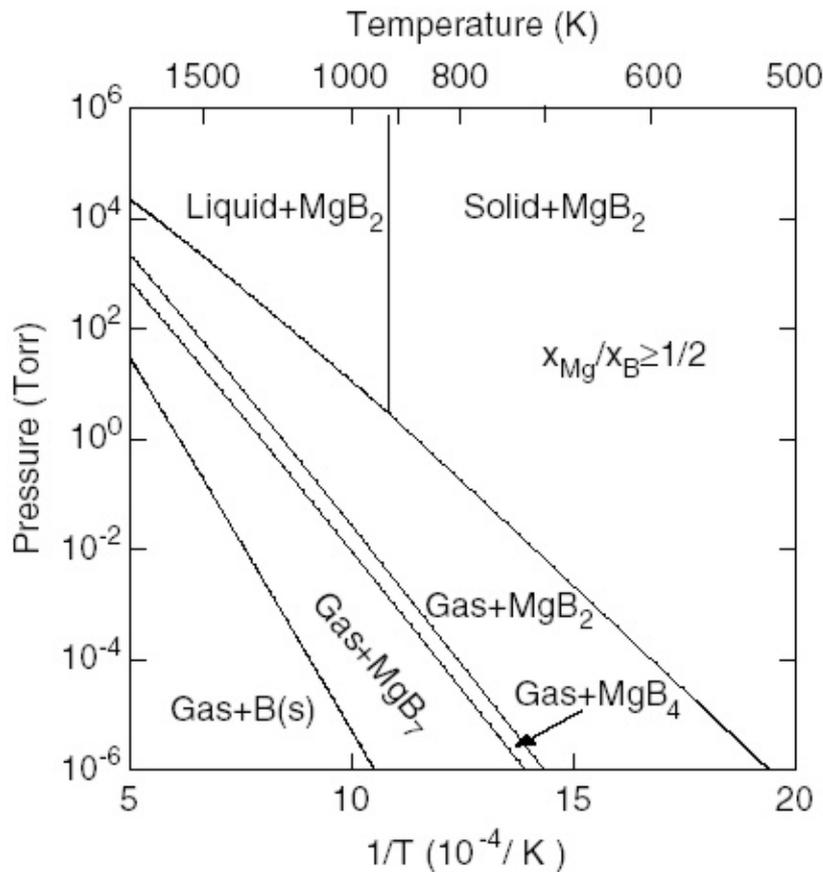


Figura 6.1: Diagramma di fase Temperatura-Pressione per il sistema Mg-B con rapporto atomico tra boro e magnesio maggiore di due²⁴.

Nel sistema Mg-B sono presenti tre composti intermedi, MgB₂, MgB₄ e MgB₇, oltre alla fase gassosa, liquida e solida (hcp) del magnesio e la fase β -ortorombica del boro solido. Liu et al. descrivono l'energia di Gibbs per i composti intermedi come:

$$G_m^{MgB_b} = {}^\circ G_{Mg}^{solid} + b {}^\circ G_B^{solid} + \Delta G_f^{MgB_b} \quad \text{Eq. 6.1}$$

con b uguale a 2, 4 o 7 per le tre fasi intermedie; ${}^\circ G_{Mg}^{solid}$ e ${}^\circ G_B^{solid}$ sono rispettivamente l'energia di Gibbs per magnesio e boro, e $\Delta G_f^{MgB_b}$ è l'energia di Gibbs del composto MgB_b. Questo ultimo valore è ottenuto con il programma Thermo-Calc partendo dall'entalpia di formazione misurata sperimentalmente e stimando la temperatura di decomposizione.

La regione del diagramma nella quale MgB₂ coesiste con la sua fase liquida è quella dove Giunchi ha verificato che la reazione tra B e Mg avviene in modo più efficiente. Egli ha inoltre notato che la formazione di MgB₂ e la densificazione avvengono simultaneamente quando un corpo poroso, formato da polveri di boro compattate, è infiltrato con magnesio liquido a parametri appropriati di pressione e temperatura. D'altro canto ha osservato che i manufatti ottenuti con i medesimi parametri di pressione e temperatura, ma miscelando le polveri di Mg e B, non hanno dato risultati soddisfacenti a

causa di una scarsa densificazione del prodotto da attribuirsi ad un'incapacità del sistema di riempire i microbuchi lasciati dal magnesio reagito.

Per ottenere *bulk* di MgB_2 Giunchi parte da polveri di boro cristalline, con grana dai 30 ai 70 μm (H. S. Stark con purezza dichiarata del 99.5%), e da magnesio metallico, in quantità sovrastechiometrica, puro al 99.9% che è posto tra il boro compattato (deve avere una densità pari ad almeno il 50% di quella nominale del boro). Il tutto è sigillato in un crogiuolo e portato ad elevata temperatura. Giunchi sintetizza due campioni, il primo portando la temperatura di processo a 950 °C, mentre per il secondo a 850 °C, mantenendola, in entrambi i casi, per un tempo di 3 ore.

I risultati ottenuti sono soddisfacenti: i campioni prodotti hanno densità di 2.40 $g \cdot cm^{-3}$, una transizione superconduttiva a 39÷40 K ed un RRR pari a 14. Osservando al microscopio i manufatti si denota una microstruttura formata da grani d'elevate dimensioni (retaggio del boro cristallino) immersi in una matrice microcristallina.

A parere dello scrivente, però, a questo punto va fatta una precisazione: valori di RRR pari a 14 correttamente pubblicati in letteratura sono da attribuirsi all' MgB_2 o a cammini percolativi di magnesio non reagito che schermano l' MgB_2 ? In tal caso la comunità scientifica segue la strada sbagliata ricercando alti valori di RRR. D'altronde valori così elevati non sono ottenibili neanche in monocristalli.

6.3 Produzione di target

Per la produzione dei target, il candidato ha scelto di sperimentare due tecniche diverse. Il primo set di target è stato prodotto per mezzo di pressatura uniassiale, mentre il secondo è stato sinterizzato con una pressa HIP presso il centro ricerche di Venezia Tecnologie.

La difficoltà principale nella produzione di target di diboruro di magnesio è data dall'estrema facilità con cui questo composto si decompone. Già a temperature piuttosto basse si ha rilascio di magnesio, metallo molto reattivo soprattutto con l'ossigeno; di conseguenza bisogna eseguire il processo in assenza d'ossigeno, per esempio sigillando il contenitore sul quale vengono poste le polveri (pressatura uniassiale), oppure con elevate pressioni di gas inerti (HIP). Il magnesio ha lo svantaggio, inoltre, di reagire con moltissimi metalli per dare composti intermetallici e soluzioni solide. L'utilizzo di acciaio K720 o di niobio è una scelta effettuata proprio per evitare che vi siano reazioni tra magnesio e metallo. Il magnesio è infatti inerte nei confronti di Fe, Mo, V, Nb, Ta, Hf e W.

PRESSATURA UNIASSIALE

Per la produzione di target per mezzo di pressatura uniassiale non si è potuta utilizzare la tecnica UHP, poiché la pressa utilizzata non permette di effettuare un riscaldamento dei campioni. Si è scelto, quindi, di pressare il target prima, e di eseguire sul campione compresso un ciclo termico poi.

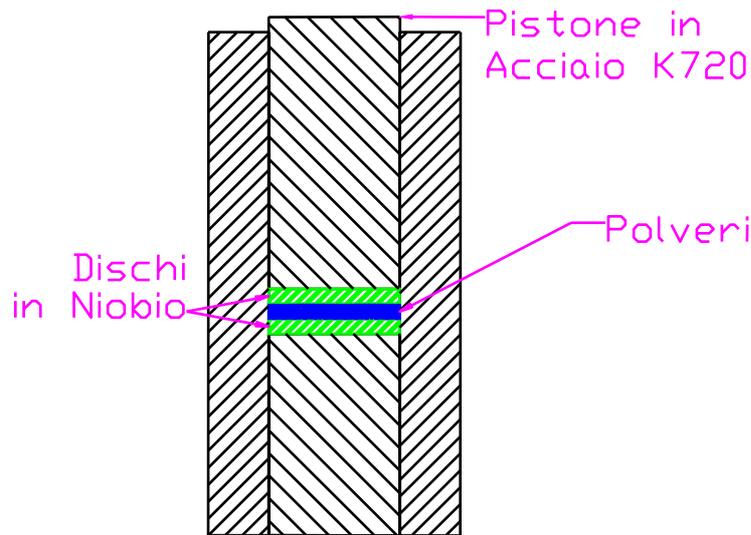


Figura 6.2: Crogiolo per la produzione di target tramite pressatura uniassiale.

Per produrre i target con questa tecnica si sono poste le polveri all'interno di un crogiolo in acciaio, tra due dischi di niobio. Il crogiolo è formato da un cilindro cavo dal diametro interno di 1 pollice, e da due pistoni dal diametro di qualche decimo inferiore al pollice. Le altezze dei pistoni sono tali che la sporgenza superiore, rispetto al cilindro cavo, corrisponda all'altezza del target. In questo modo si può avere già in un primo momento una stima dello spessore della pastiglia che si ottiene (Figura 6.2). Il sistema con all'interno le polveri ed i dischi di niobio è sottoposto a pressatura e, in seguito, i due pistoni sono saldati tramite TIG al cilindro. Il tutto viene posto all'interno di un forno per eseguire il ciclo termico.

Il crogiolo e i pistoni utilizzati per comprimere le polveri sono stati prodotti in acciaio K720 al fine di supportare le alte pressioni alle quali vengono sottoposti. La lavorazione è stata eseguita in modo che le tolleranze siano minime, tali da fornire un ottimo accoppiamento tra pistone e bicchiere, per evitare l'accumulo d'aria all'interno del crogiolo. Il magnesio ha, infatti, un'elevata affinità con l'ossigeno. Per cercare di assorbire l'ossigeno presente nell'aria rimanente sono stati utilizzati anche i due dischi in

niobio, metallo che ha un'elevatissima affinità con questo gas. I contenitori così ottenuti sono dapprima pressati a 10 tonnellate (98 MPa), al fine di compattare meglio le polveri, e poi trasportati in un'officina meccanica esterna in modo da essere pressati fino a 300 tonnellate (2,9 GPa). A seguito della pressatura i contenitori sono saldati tramite TIG, allo scopo di avere una tenuta perfetta, e quindi vengono posti in forno ove si esegue il processo termico.

I crogiuoli raffreddati sono tolti dal forno (quando ormai hanno raggiunto temperatura ambiente, al fine di minimizzare gli shock termici ed eventuali danneggiamenti del target) quindi il campione viene asportato dissaldando i due pistoni.

PRESSATURA ISOSTATICA

Tramite pressatura isostatica sono stati prodotti tre target: la procedura di base utilizzata è stata la medesima per tutti. In questo caso si è, in un primo momento, tentato di utilizzare i crogiuoli in grafite normalmente usati per la pressatura isostatica a caldo. Tali bicchieri non hanno però sopportato le dilatazioni termiche dei dischi di Nb utilizzati come *getter* e si sono rotti. Si è scelto, quindi, di fabbricare dei crogiuoli in Nb ottenuti da dischi per deformazione plastica tramite tornitura in lastra. Deposte le polveri si è provveduto per un target ad eseguire un pre-pressatura a 10 tonnellate (98 MPa) per compattare il tutto, ed in seguito il campione è stato sottoposto ad una successiva pressatura uniassiale a 150 tonnellate (1,47 GPa), per poi eseguire un ciclo di pressatura isostatica a caldo presso il centro ricerche di Venezia Tecnologie. I campioni sono stati asportati dal crogiuolo in Nb tramite tornitura.

A seguito dell'asportazione dal crogiuolo tutti i target sono stati caratterizzati al diffrattometro.

Le polveri utilizzate per la produzione sono:

- Polvere di magnesio della Goodfellow con purezza maggiore del 99.8% e dimensione massima delle polveri dichiarata di 250 μm
- Polvere di boro amorfo della Fluka con purezza del 95%-97%
- Polvere di MgB_2 della Alfa Aesar con purezza non dichiarata

È stata eseguita anche un'analisi diffrattometrica delle polveri di MgB_2 e magnesio acquistate per verificarne la qualità.

Lo spettro XRD delle polveri di MgB_2 evidenzia la presenza d'ossido di magnesio, sono inoltre presenti dei picchi non indicizzati generati dal portacampioni delle polveri (Figura 6.3).

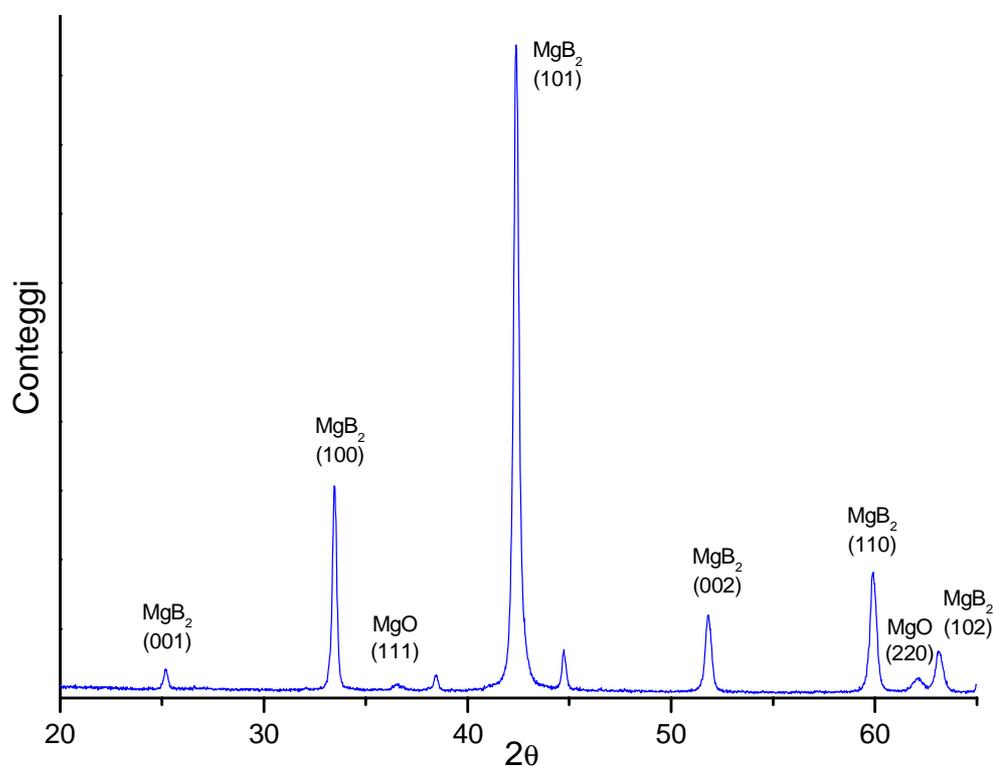


Figura 6.3: Spettro XRD delle polveri di MgB_2 della Alfa Aesar.

Il diffrattogramma delle polveri di magnesio non evidenzia, invece, la presenza d'altre fasi. Sono, però, sempre presenti i due picchi a 38° e 44.5° generati dal portacampioni. Le polveri di boro non sono state analizzate poiché amorfe.

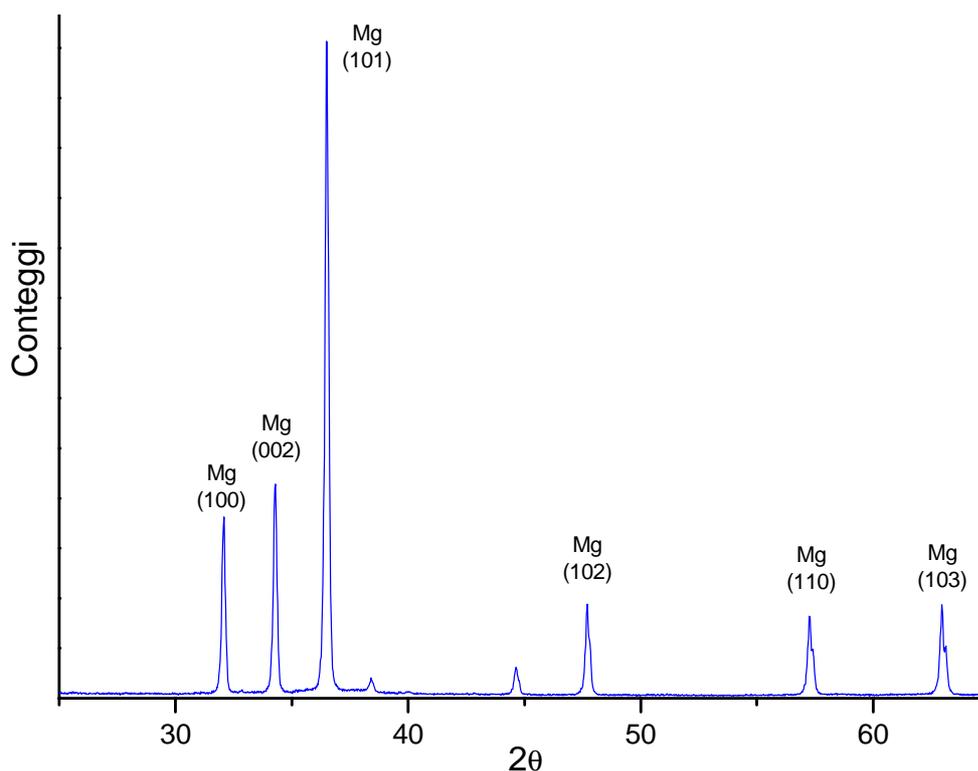


Figura 6.4: Spettro XRD delle polveri di Mg della Gooldfellow.

6.3.1 Target ottenuti tramite pressatura uniassiale

Per mezzo della pressatura uniassiale si sono ottenuti due target dal diametro di un pollice:

1. target **U1**: si è sintetizzato utilizzando polveri di magnesio e boro miscelate assieme in quantità stechiometriche. I reagenti sono stati inseriti nel crogiuolo e quindi pressati una prima volta a 10 tonnellate (98 MPa) e in seguito a 250 tonnellate (2,45 GPa). Si è saldato, a questo punto, il contenitore e si è posto in forno.
2. target **U2**: questo target è stato prodotto utilizzando la tecnica dell'infiltrazione di magnesio su preformato di boro. Si sono poste nel crogiuolo le polveri di B amorfo, si sono compattate pressandole a 10 tonnellate (98 MPa); in seguito si è aggiunta una quantità stechiometrica di polveri di magnesio, depositandole sulla superficie superiore del boro. Si è nuovamente pressato il tutto prima a 10 tonnellate e in seguito a 300 tonnellate (2,9 GPa). Anche in questo caso si è saldato a TIG il pistone al crogiuolo per evitare entrate d'aria e si è posto il campione in forno.

I due crogiuoli posti nel forno sono stati sottoposti a un ciclo termico dalla durata totale di circa 24 ore. Inizialmente si sono portati alla temperatura di 650 °C e la si è mantenuta per circa 2 ore. Data la grande inerzia termica del forno utilizzato ci sono volute

circa 3 ore per raggiungere detto valore. In seguito la temperatura è stata innalzata sino a 950 °C ed è stata mantenuta per 4 ore. Si è provveduto a spegnere il forno e si è aspettato che raggiungesse temperatura ambiente in circa 15 ore. Un raffreddamento così lento minimizza il rischio d'eventuali danneggiamenti del target dovuti a rapidi cambiamenti della temperatura. Il ciclo termico eseguito sui campioni è visibile in Figura 6.5.

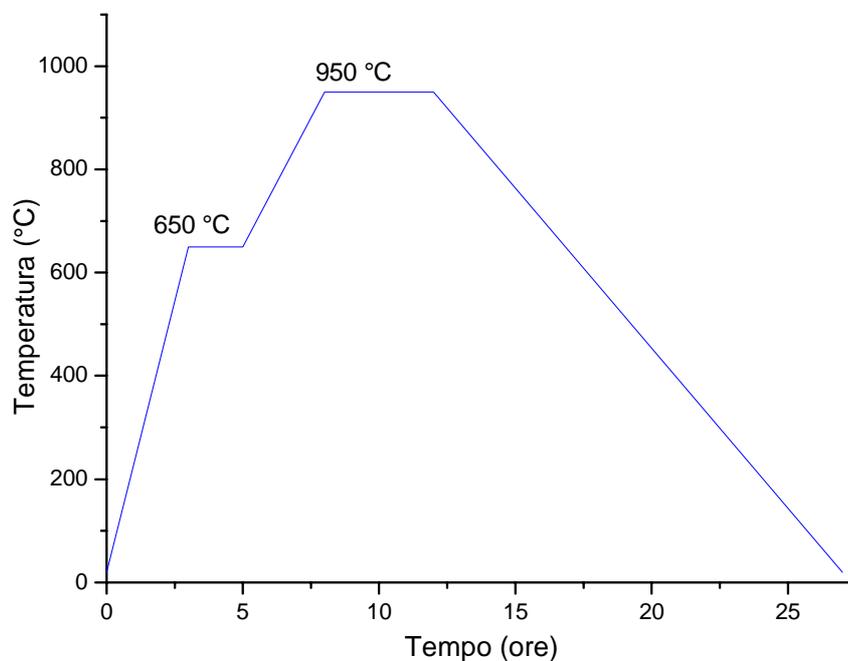


Figura 6.5: Ciclo termico eseguito sui campioni U1 ed U2.

Il diffrattogramma del target U1 evidenzia la presenza di diboruro di magnesio e di una piccola fase di MgO. L'ossido si è probabilmente formato poiché dell'aria è rimasta imprigionata all'interno del crogiuolo.

È stata eseguita un'analisi XRD su entrambe le superfici del target, ma non si riscontrano differenze; questo poiché, per ottenere il target, si è partiti da polveri di Mg+2B premiscelate e in adeguati rapporti stechiometrici. Il target risulta comunque molto compatto e di colore grigio scuro.

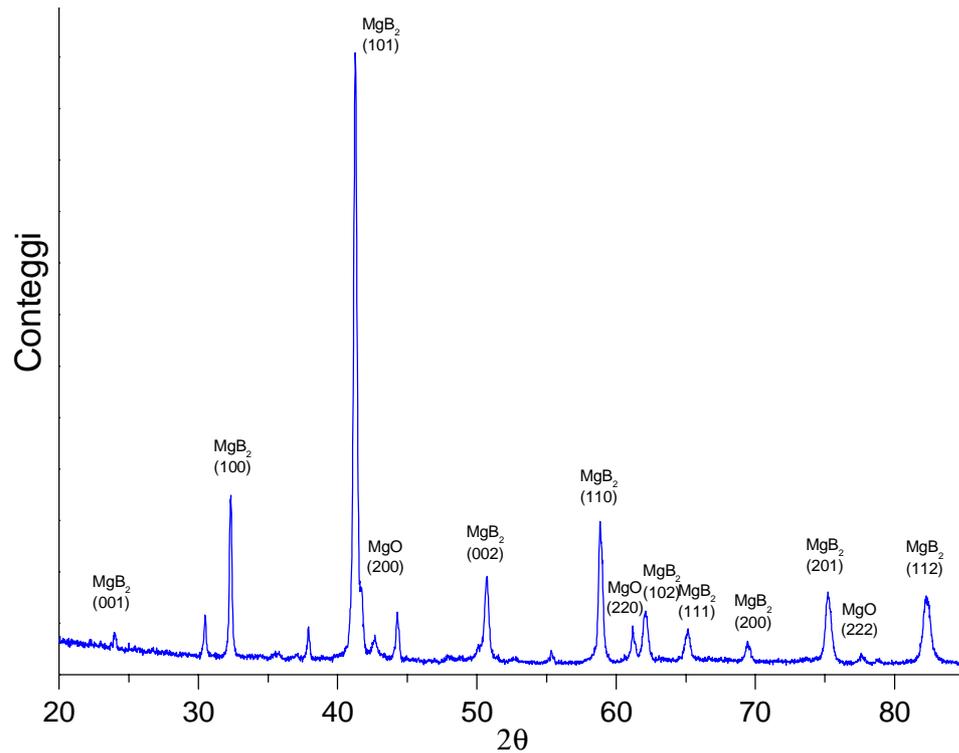


Figura 6.6: Spettro XRD del target U1 ottenuto da polveri di Mg+2B premiscelate.

Sul target U2, ottenuto per infiltrazione su preformato di boro, è stata eseguita un'analisi su entrambi i lati. L'analisi XRD del lato superiore, dove era presente il magnesio (Figura 6.7), evidenzia la presenza di MgB_2 , e una piccola contaminazione d'ossido di magnesio e di boruro di niobio. La presenza di NbB_2 è dovuta alla reazione del boro con i dischi di niobio utilizzati come *getter*, causata da un'eccessiva temperatura di reazione.

Il lato inferiore del target U2 dove era presente il boro (Figura 6.8), evidenzia una maggiore contaminazione superficiale da boruro di niobio rispetto all'altro lato. È, inoltre, presente una lieve contaminazione da ossido di magnesio.

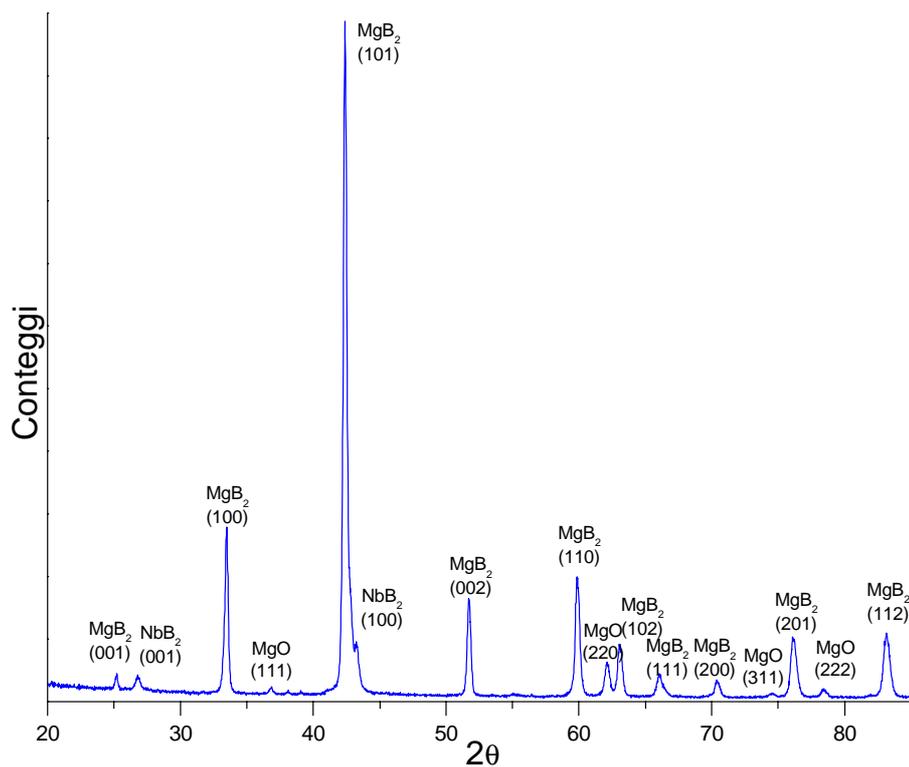


Figura 6.7: Spettro XRD del target U2 ottenuto da infiltrazione di Mg su preformato di B (lato magnesio).

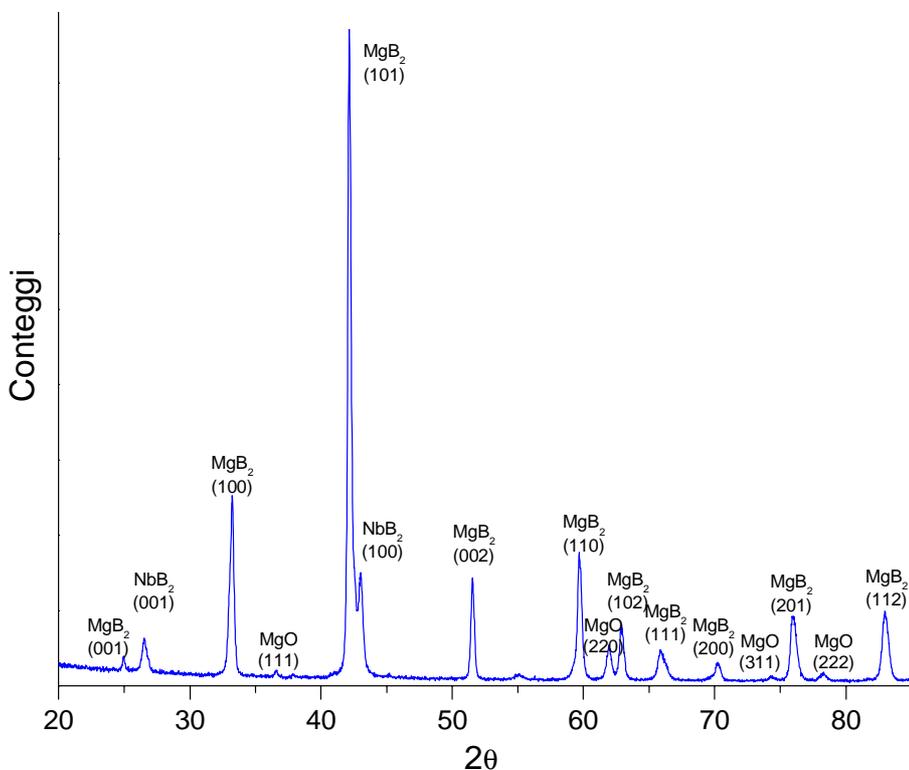


Figura 6.8: Spettro XRD del target U2 ottenuto da infiltrazione di Mg su preformato di B (lato boro).

Questo campione ha una coesione maggiore del precedente ed è di colore grigio metallico.

Entrambi i target risultano essere abbastanza compatti e non polverosi e sono stati utilizzati per eseguire deposizioni tramite arco.

6.3.2 Target ottenuti tramite pressatura isostatica a caldo

Per mezzo della pressatura isostatica a caldo si sono ottenuti tre target dal diametro di 2 pollici, ma ne risultano utilizzabili solamente due: uno, infatti, è risultato poco compatto, polveroso, e si è rotto quasi immediatamente. I primi due (**HIP1** e **HIP2**) sono prodotti partendo da polveri di MgB_2 della Alfa Aesar, mentre il terzo (**HIP3**) è prodotto per mezzo d'infiltrazione di magnesio su un preformato di boro.

La pressa utilizzata (Figura 6.9) presso il centro di ricerche Venezia Tecnologie (gruppo ENI) permette di pressare isostaticamente e scaldare il campione allo stesso tempo, inoltre la pressione è mantenuta sino a raffreddamento a temperatura ambiente del target.



Figura 6.9: Pressa isostatica a caldo utilizzata presso il centro ricerche Venezia Tecnologie (gruppo ENI).

Il target HIP1 è stato ottenuto ponendo le polveri di diboruro di magnesio tra due dischi di niobio all'interno di un crogiuolo di grafite, utilizzato normalmente nella pressatura isostatica visibile in Figura 6.10.



Figura 6.10: Crogiuolo in grafite utilizzato per la pressatura isostatica a caldo.

Le tolleranze esistenti tra i dischi di niobio e il crogiuolo erano troppo piccole, di conseguenza all'introduzione del disco superiore di Nb il crogiuolo si è "crepato". Durante il ciclo termico, inoltre, la dilatazione termica del niobio maggiore di quella della grafite ha definitivamente rotto il crogiuolo. Il campione ottenuto è risultato di colore nero, molto polveroso e si è quasi immediatamente spaccato in più pezzi. Il ciclo di temperatura e pressione applicato su questo campione è visibile in Figura 6.11: inizialmente si è portato il sistema alla temperatura di 850°C e si è mantenuta per 40 minuti. Si è portata la pressione a 200 MPa, e si è atteso altri 50 minuti. In seguito si è portata la temperatura a 1000°C. Si è

atteso 2 ore, in seguito si è spento il riscaldamento e, nel momento in cui il sistema ha raggiunto temperatura ambiente, si è tolta la pressione applicata.

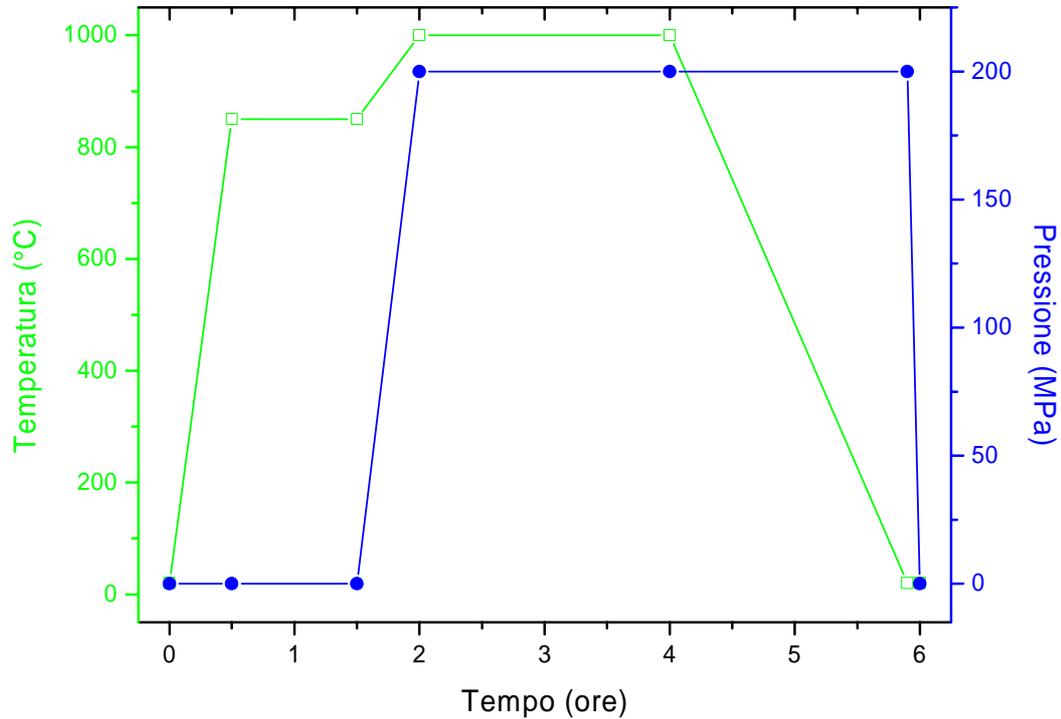


Figura 6.11: Ciclo termico eseguito sui campioni ottenuti tramite sinterizzazione **HIP**.

Un'analisi al diffrattometro di questo campione (Figura 6.12) mostra la presenza di diboruro di magnesio, di una piccola quantità di ossido di magnesio e di MgB_4 . La presenza dell'ossido è naturale, dato che le polveri di partenza erano già contaminate da MgO , mentre la presenza di MgB_4 è probabilmente causata da un'insufficiente pressione di lavoro o da un'eccessiva temperatura di reazione, come si può osservare dal diagramma di fase di Figura 6.1. Analizzando la faccia superiore e quella inferiore del target non si sono riscontrate differenze di composizione.

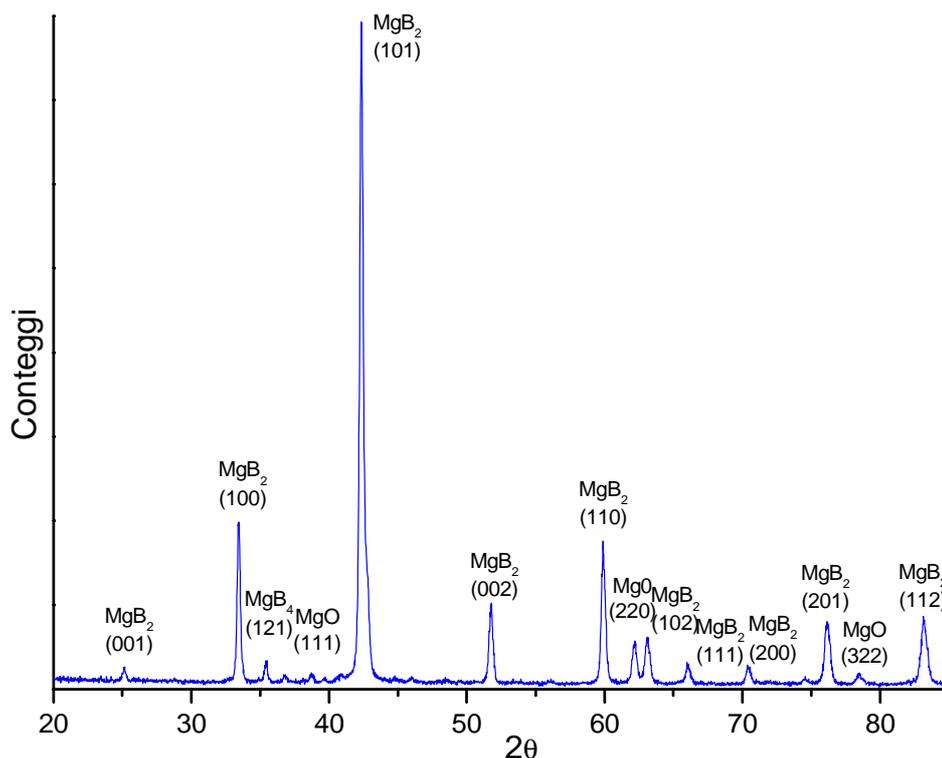


Figura 6.12: Spettro XRD del target HIP1 ottenuto da polveri di MgB_2 premiscelate.

Il target **HIP2** è stato ottenuto partendo dalle stesse polveri base di MgB_2 , utilizzando un crogiuolo in grafite, con i 2 dischi in niobio posti tra le polveri, e utilizzando il medesimo processo del target precedente, solamente che, in questo caso, la temperatura è stata portata sino a 1050 °C. Il target è risultato di colore marrone scuro, ma più compatto del precedente, ed è utilizzabile per le deposizioni tramite arco catodico. In questo secondo processo il crogiuolo di grafite non si è rotto, poiché le tolleranze con le quali sono state eseguite le lavorazioni meccaniche sui dischi di niobio erano maggiori, a seguito dell'esperienza precedente.

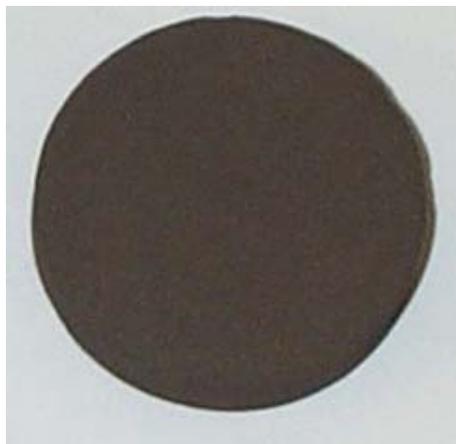


Figura 6.13: Target **HIP2** sinterizzato per pressatura isostatica a caldo

Il target **HIP2** è stato sinterizzato utilizzando un processo identico al target **HIP1**, ma la temperatura finale alla quale è stato portato il crogiuolo è di 1050°C. In Figura 6.14 è visibile l'analisi diffrattometrica del campione. Anche in questo caso si evidenzia la presenza di MgB_2 con contaminazioni di MgO e MgB_4 , da attribuirsi ad una pressione di processo non sufficientemente elevata. Questo target è, in ogni modo, di qualità sufficiente e può essere utilizzato per eseguire delle deposizioni, anche se, a causa dell'elevata porosità che possiede, sarà difficile raggiungere vuoti spinti in camera di processo. L'eccessiva porosità è anche confermata dal valore di densità, stimata partendo da volume e peso. Si è ricavato un valore di $1.49 \text{ gr}\cdot\text{cm}^{-3}$, risultato piuttosto basso rispetto ai valori che si ritrovano in letteratura ($2.62 \text{ gr}\cdot\text{cm}^{-3}$).

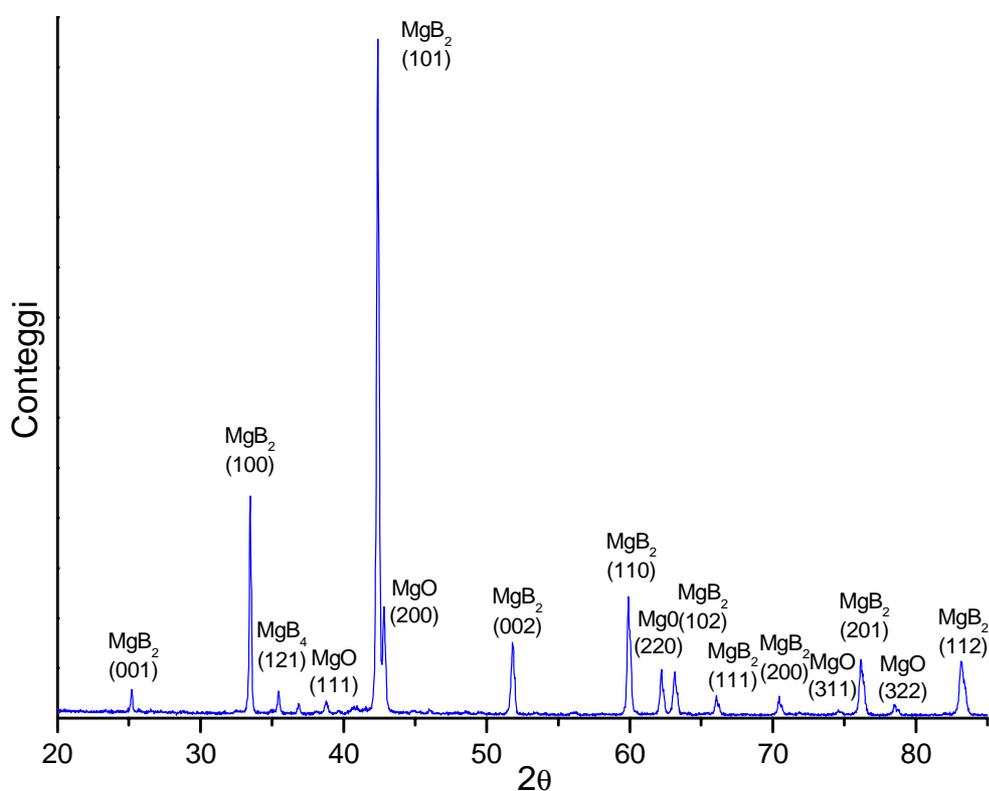


Figura 6.14: Spettro XRD del target HIP2 ottenuto da polveri di Mg+2B premiscelate.

Viste le difficoltà verificatesi nella creazione dei target **HIP1** e **HIP2**, si è pensato di utilizzare un crogiuolo in niobio per sostituire quello originario in grafite. Si è, inoltre, sinterizzato il target utilizzando la tecnica dell'infiltrazione su un preformato di boro. La preparazione del target si è svolta collocando sul fondo del crogiuolo le polveri di boro. In seguito si è pressato il tutto nell'officina meccanica dei laboratori INFN di Legnaro a 10 tonnellate, e si è aggiunta un'adeguata quantità stechiometrica di magnesio. Il contenitore è stato quindi coperto con il disco di niobio e pressato nuovamente a 10 tonnellate (98 MPa).

Un'ulteriore pressatura uniassiale a 150 tonnellate (1,47 GPa) è stata eseguita in un'officina esterna. La pressatura è stata, però, eccessiva per le pareti del crogiuolo poiché il bicchiere presenta un rigonfiamento all'altezza delle polveri. Per evitare questo effetto indesiderato, si era utilizzato al momento della pressatura un giogo esterno in acciaio che conteneva il bicchiere in niobio, ma evidentemente non sufficiente a sopportare le elevate pressioni esercitate.

A questo punto il campione è stato sottoposto alla pressatura isostatica a caldo. Il ciclo eseguito è il medesimo utilizzato per il target **HIP2**.

All'apertura il target **HIP3** è visibilmente più compatto degli altri (Figura 6.17), si presenta di colore rossastro, anche se purtroppo parte del magnesio, durante la reazione, è fuoriuscito dalla parte superiore del crogiuolo. Per questo motivo non tutto il boro è reagito per dare MgB_2 . Nelle parte inferiore si può osservare, infatti, un solido lamellare di colore rossastro che ad analisi diffrattometrica, come si può osservare in Figura 6.15, è risultato essere boro. Sullo spettro di diffrazione non sono stati indicizzati tutti i picchi, ma solamente i più significativi poiché quest'elemento presenta un numero enorme di riflessi, anche se si è verificato che tutti appartengono al boro.

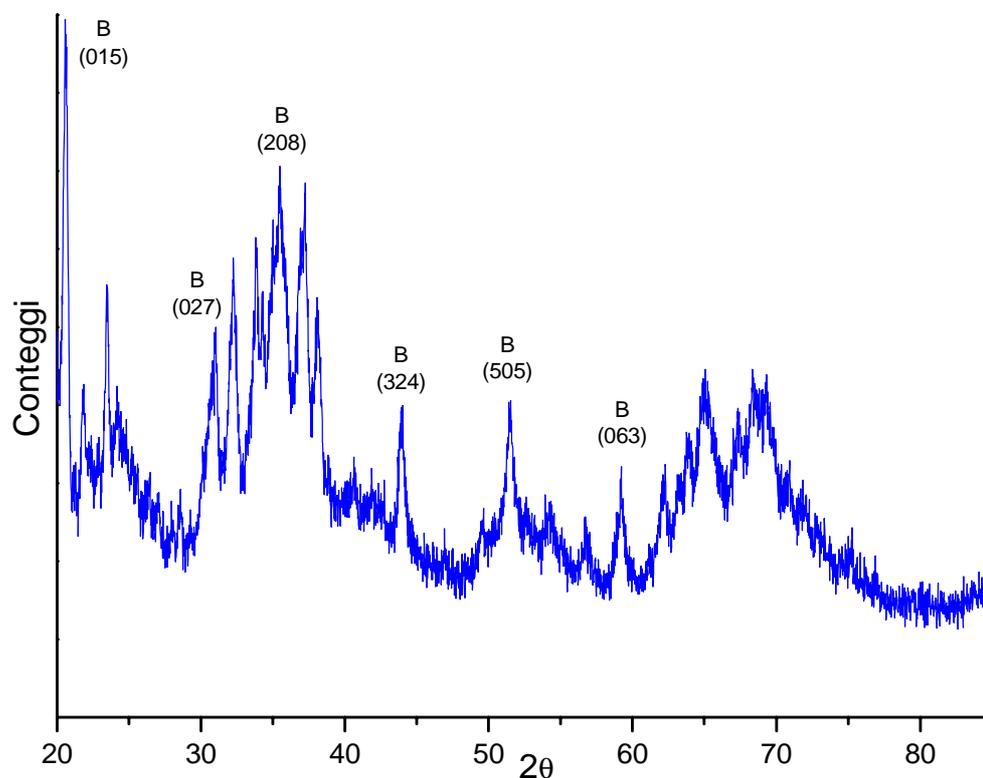


Figura 6.15: Spettro XRD del target **HIP3**, ottenuto da infiltrazione di Mg su preformato di B (lato boro).

Un'analisi diffrattometrica del lato superiore del campione evidenzia, invece, la presenza di diboruro di magnesio e di una piccola quantità di Mg e di MgO. Il magnesio metallico molto probabilmente è rimasto poiché il target necessitava di tempi di reazione maggiori affinché avvenisse la completa infiltrazione dell'Mg sul preformato di boro, mentre la piccola quantità d'ossido di magnesio si è creata poiché parte dell'Mg si è ossidato a contatto con l'ossigeno dell'atmosfera. Il target risulta utilizzabile per alcune deposizioni, anche se bisogna asportare parte del boro non reagito dalla superficie inferiore, in quanto limiterebbe la conducibilità elettrica e termica verso il catodo, e fare attenzione ai due pezzettini che si sono staccati dal bordo.

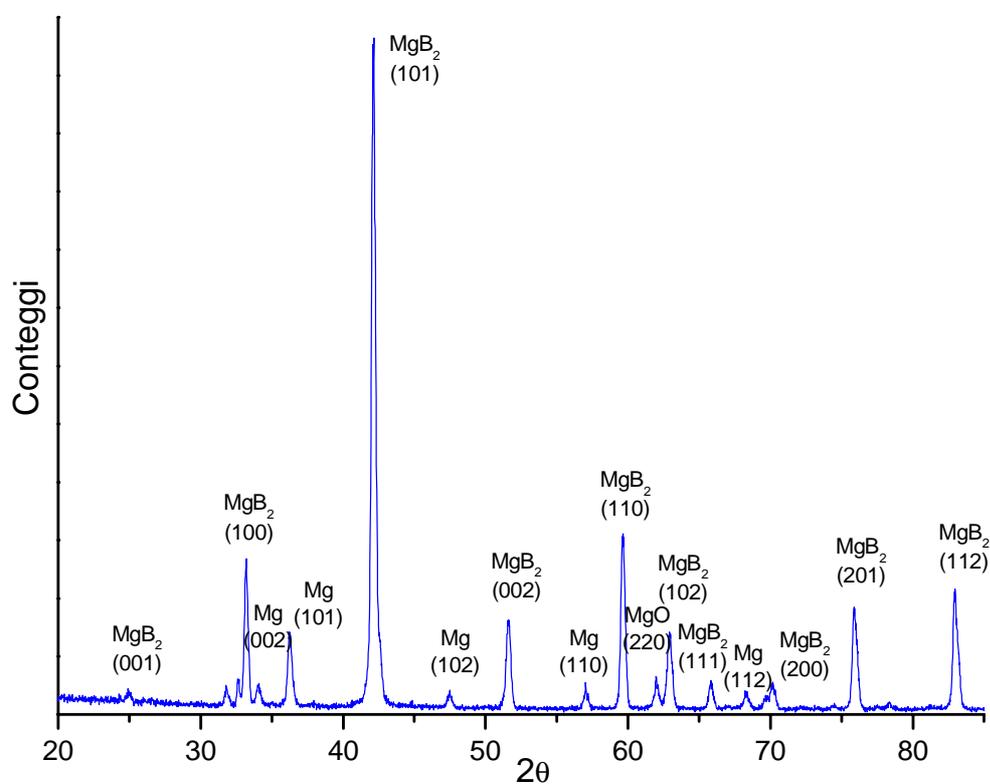


Figura 6.16: Spettro XRD del target **HIP3**, ottenuto da infiltrazione di Mg su preformato di B (lato magnesio).



Figura 6.17: Target **HIP3** sinterizzato per pressatura isostatica a caldo

6.3.3 Risultati ottenuti

I target prodotti sono risultati abbastanza buoni. I più deludenti sono sicuramente quelli sinterizzati tramite pressatura isostatica a caldo. I campioni **HIP1** e **HIP2** risultano, infatti, poco compatti al tatto e piuttosto polverosi (qualità non molto auspicabili se debbono essere posti all'interno di una camera da vuoto). I problemi sono, molto probabilmente, non nella tecnica (che da letteratura promette ottimi risultati), ma causati dalle insufficienti pressioni che la strumentazione può supportare. A favore di questa teoria vi è anche, su due campioni, la presenza di MgB_4 , elemento che compare se le pressioni di sinterizzazione sono insufficienti. Sarebbe interessante continuare a sperimentare questa strada cercando una strumentazione che permetta di arrivare a pressioni maggiori rispetto a 200 GPa.

I target ottenuti tramite pressatura uniassiale risultano, invece, d'ottima qualità, e i risultati migliori in termini di compattezza e porosità dei target si sono ottenuti con l'infiltrazione di magnesio liquido su preformato di boro. Questa tecnica, molto promettente nel caso della pressatura uniassiale, sembra, invece, essere la peggiore nel caso si applichi la pressatura isostatica a caldo, dove la semplice sinterizzazione di MgB_2 sembra dare risultati buoni.

6.4 Deposizione di film sottili di MgB_2

I problemi incontrati durante la deposizione di MgB_2 sono dovuti principalmente all'alta volatilità del magnesio: ad alta temperatura il diboruro di magnesio, infatti, possiede un'alta tensione di vapore di magnesio che desorbe dalla superficie.

Durante la deposizione si ha perdita di magnesio dal target, causata dal riscaldamento locale dovuto all'arco. Questo fenomeno è inoltre accentuato poiché i target sinterizzati da polveri sono spessi e non hanno una buona conducibilità termica, di conseguenza il raffreddamento non avviene in modo efficiente. La composizione dei target cambia di conseguenza durante le varie deposizioni impoverendosi in magnesio. È stato analizzato, per questo motivo, un target esausto al termine delle deposizioni tramite diffrazione a raggi X. Quest'analisi ha evidenziato un'elevata presenza di boro.

6.5 Parametri di deposizione

Per tentare di depositare film sottili di MgB_2 si sono eseguite diverse prove, sia utilizzando l'arco catodico continuo che pulsato. Le deposizioni sono effettuate su dei quarzi dalle dimensioni di 10×10 mm

Tutte le deposizioni sono state effettuate senza un riscaldamento del substrato e a vuoti dell'ordine dei 10^{-8} mbar eseguendo prima un *backing* del sistema di almeno 12 ore. Questo processo è necessario poiché il magnesio possiede un'elevata affinità con l'ossigeno e operando a pressioni maggiori si rischierebbe la formazione di ossido di magnesio.

I target utilizzati sono l'**U1** e **U2**, dalle dimensioni di un pollice e ottenuti per pressatura uniassiale a caldo (6.3.1). Il target **U1** è sintetizzato partendo da polveri premiscelate di Mg e di B, mentre il target **U2** è ottenuto da infiltrazione di magnesio su preformato di boro.

Il primo set di deposizioni si è eseguito utilizzando il target **U1** e sono tutte con arco catodico pulsato, mentre il secondo set è stato eseguito con il target **U2** e arco catodico continuo, esclusa la prima deposizione. La Tabella 6.1 riassume i parametri di tutte le deposizioni effettuate.

Campione	Target Utilizzato	Arco	Corrente (A)	Frequenza (Hz)	Duty Cycle	Tensione Bias (V)
P1	U1	Pulsato	150	1000	50	-200
P2	U1	Pulsato	150	1000	50	-60
P3	U1	Pulsato	250	1000	50	-60
P4	U1	Pulsato	250	1000	80	-60
P5	U2	Pulsato	70	1000	70	-300
P6	U2	Pulsato	80	500	70	-300
DC1	U2	Continuo	40			-200
DC2	U2	Continuo	40			-300
DC3	U2	Continuo	150			-300

Tabella 6.1: Riassunto dei parametri di deposizioni di MgB₂.

Come si può osservare il target **U1** ha richiesto l'impiego di correnti elevate per sostenere l'arco. Molto probabilmente possedeva una conducibilità elettrica piuttosto bassa.

Dalla letteratura sulla *Pulsed Laser Ablation* dell'MgB₂ è noto che dal colore della scarica si può risalire alla specie prevalente nel plasma: una colorazione verde indica la presenza di magnesio, mentre il blu indica la presenza di MgB₂. La maggior parte delle deposizioni mostrava un arco di colore verde, a parte le ultime tre. L'arco catodico continuo sembra di conseguenza il miglior processo da utilizzare per le deposizioni. L'arco pulsato, a causa dell'elevata ionizzazione che produce sugli atomi, molto probabilmente decompone l'MgB₂.

Un'ulteriore fenomeno da osservare è l'aumento di corrente necessario a mantenere la scarica man mano che il target viene utilizzato. Le deposizioni sono riassunte in Tabella 6.1 in ordine temporale. Sia durante l'utilizzo del target **U1** che del target **U2** è evidente questo fenomeno. Esso si manifesta a causa della variazione stechiometrica del target. Come affermato in precedenza il target è soggetto ad un impoverimento in magnesio durante le deposizioni. Questo si riflette nella necessità di aumentare la corrente per sostenere la scarica a causa della diminuzione della conducibilità elettrica.

6.6 Caratterizzazione dei film depositati

I film sottili depositati sono stati tutti caratterizzati al diffrattometro. In questo caso è stato utilizzato in configurazione con fascio incidente radente, mentre a eseguire la scansione è il braccio su cui è montato il rilevatore a raggi X.

Il primo set di campioni ottenuto con arco catodico pulsato mostra la presenza di solo magnesio. Anche visivamente si riscontra un film di color metallico. Sono riportati i diffrattogrammi del campione **P3** (Figura 6.18) e del campione **P5** (Figura 6.19); quelli dei rimanenti campioni, ottenuti in pulsato, sono analoghi.

Questi spettri evidenziano la presenza di solo magnesio, identificato dai picchi a 34.42° e 72.56° che corrispondono alla riflessione dei piani (002) e (004). Il picco con maggiore intensità nel magnesio *bulk* è presente a 36.65° (101), inoltre dovrebbero essere visibili numerosi altri piani di diffrazione. Negli spettri ottenuti sono visibili i piani (002) e (004). Questo fenomeno indica che la crescita dei grani cristallini è fortemente orientata. Tutti quanti crescono con i piani (002) paralleli alla superficie del substrato.

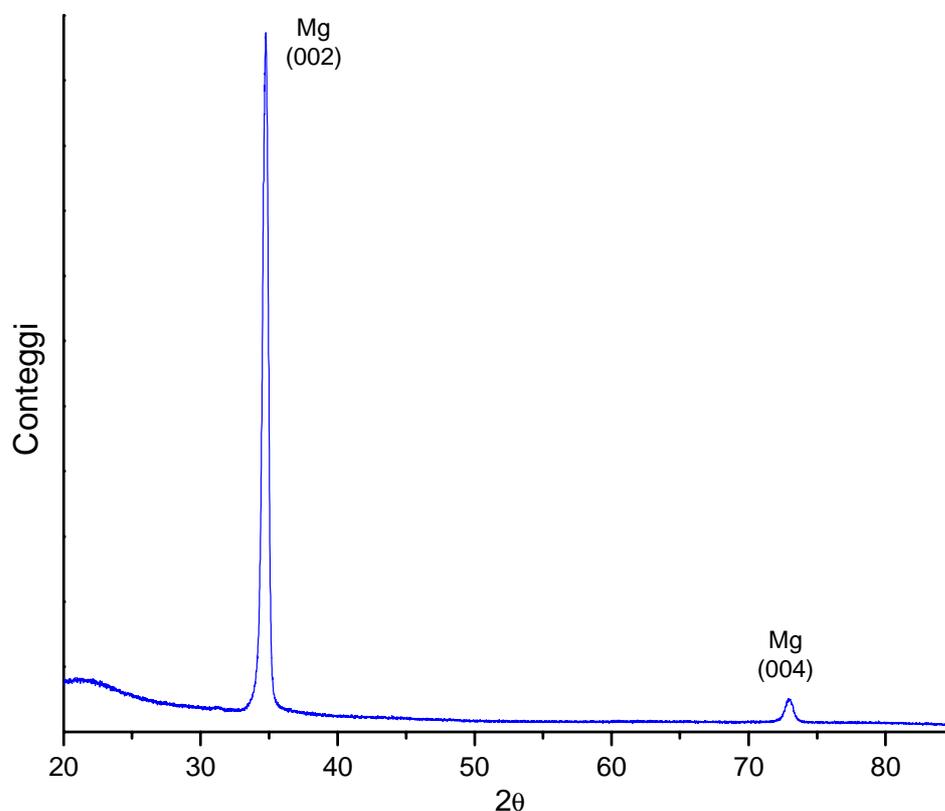


Figura 6.18: Spettro XRD del campione **P3**.

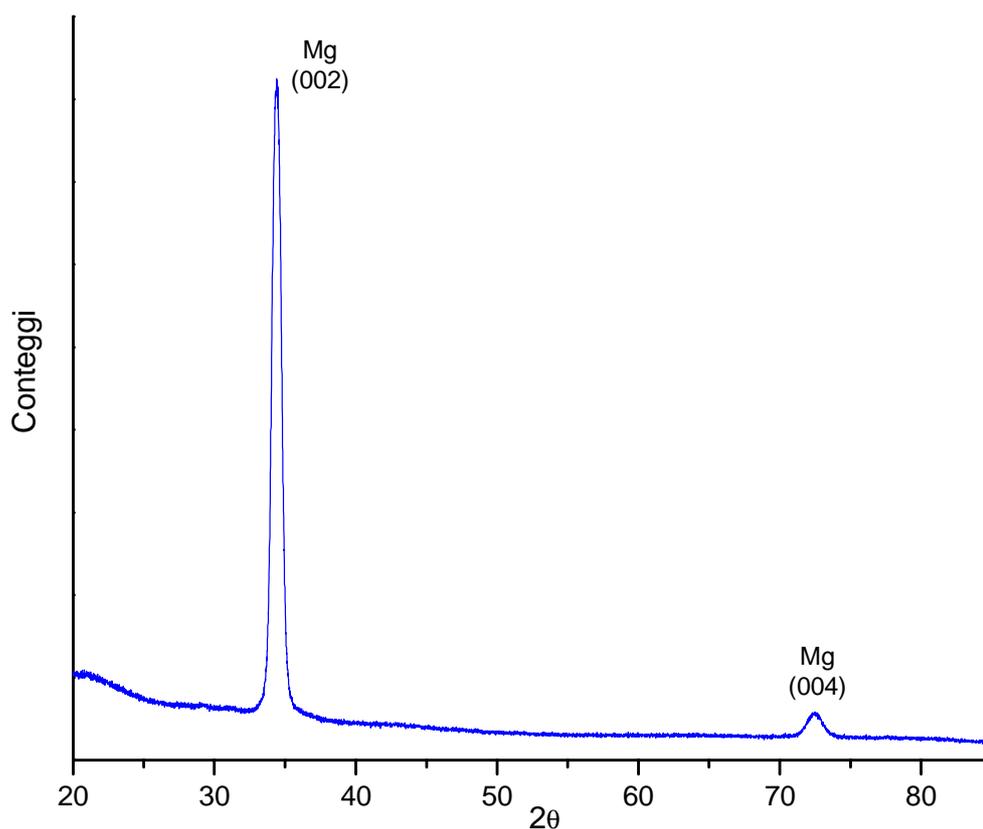


Figura 6.19: Spettro XRD del campione P5.

I campioni depositati con arco catodico continuo mostrano una superficie non metallica come nel caso precedente, ma di colore marrone scuro. I più accentuati sono i campioni **DC1** depositati con una corrente di soli 40 A per 10 minuti e una tensione di bias di -200 V. Un'analisi XRD dei substrati evidenzia anche in questo caso la presenza di solo magnesio (Figura 6.20). È molto probabile che vi sia all'interno dei film del diboruro di magnesio amorfo. È necessario eseguire su questi campioni una ricottura per rendere possibile la cristallizzazione del composto.

È interessante osservare lo spettro di diffrazione ottenuto per il campione **DC1**. Esso presenta numerosi picchi, tutti, tranne due, appartenenti al magnesio, che in questo caso non possiede delle orientazioni preferenziali. I rimanenti due picchi a 42.44° e a 38.27° corrispondono alla diffrazione dei piani (101) e (112) dell' MgB_2 .

Questo fa pensare che la strada intrapresa sia buona, bisogna però operare a correnti d'arco più basse possibili e a tensioni di bias minori. Un bombardamento ionico a energia troppo elevata favorisce l'evaporazione del composto appena depositato.

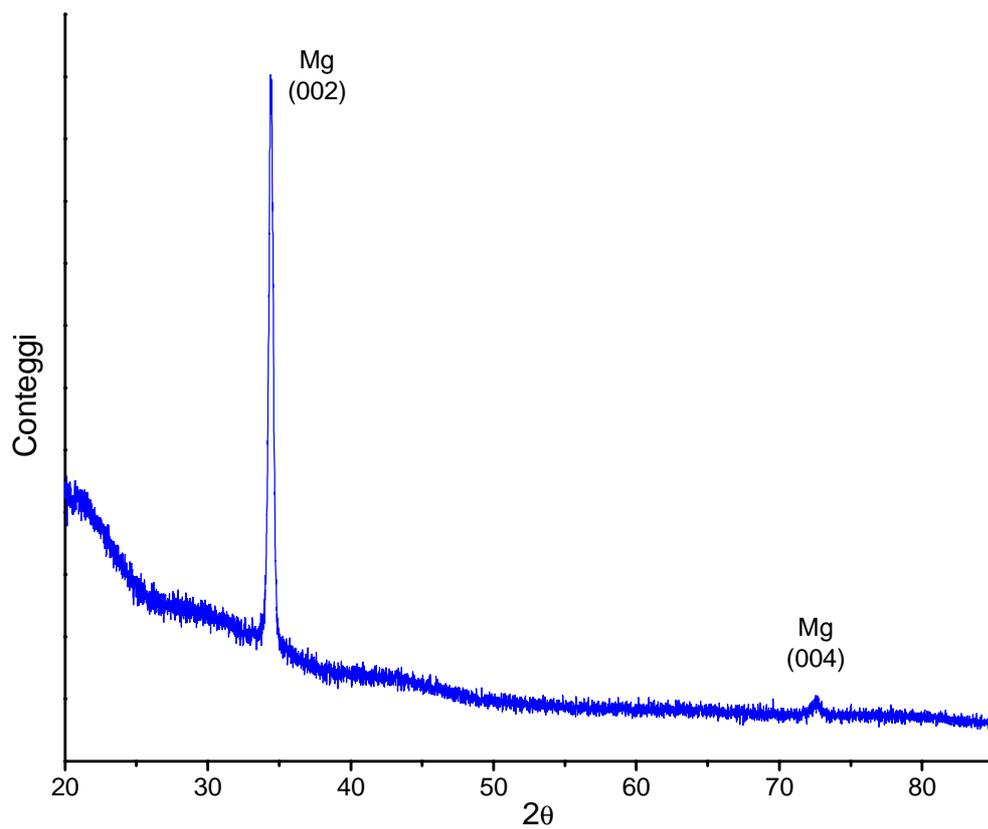


Figura 6.20: Spettro XRD del campione DC3.

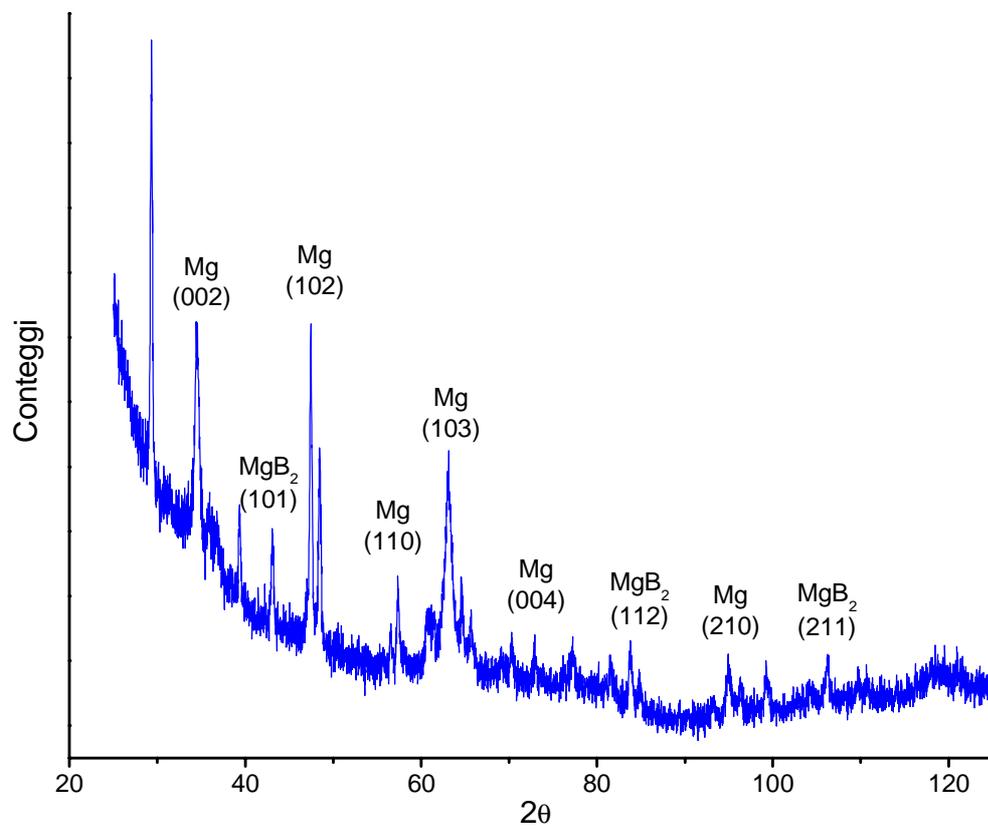


Figura 6.21: Spettro XRD del campione DC1.

In Figura 6.22 è visibile una fotografia ottenuta con il microscopio elettronico a scansione del campione **DC1**. Le numerose microgocce sono con grande probabilità di magnesio.

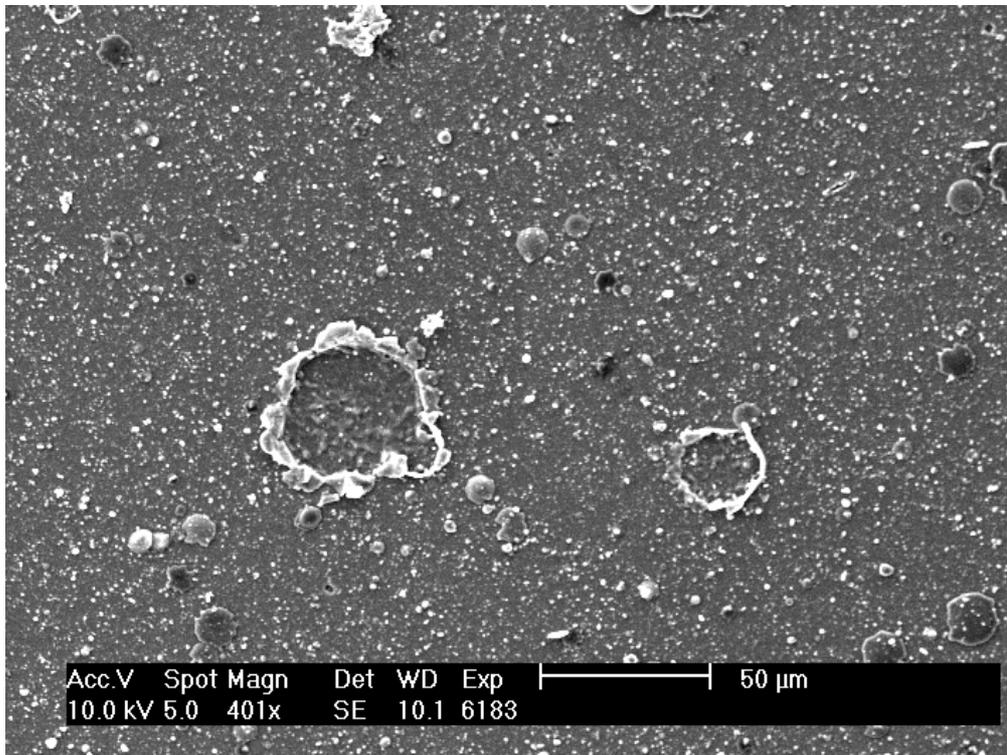


Figura 6.22: Immagine SEM a 400 ingrandimenti della superficie del campione **DC1**.

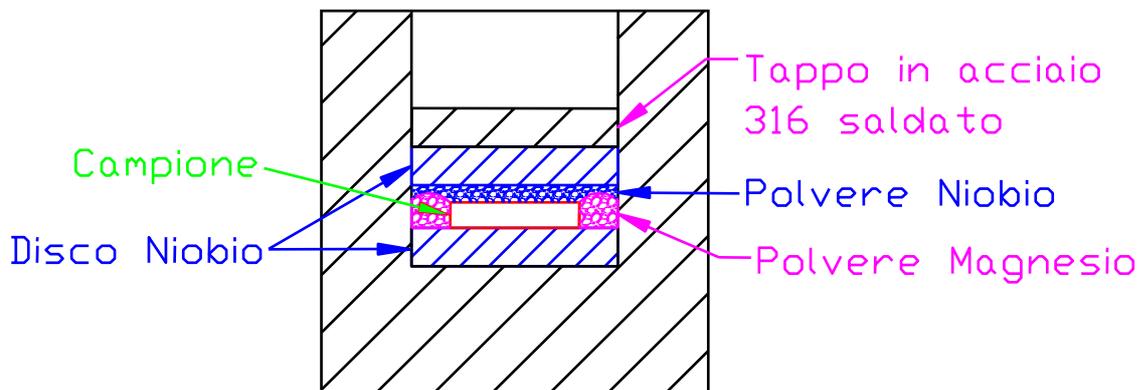


Figura 6.23: Crogiuolo per la ricottura dei campioni.

Due dei campioni ottenuti nella deposizione **DC1** sono stati, inoltre, sottoposti a ricottura. Per eseguire questo processo si è costruito un piccolo crogiuolo in acciaio (Figura 6.23). In fondo ad esso è stato depositato un disco in niobio, in seguito il campione, del magnesio in polvere e sopra ancora del niobio sempre in polvere. Sopra le polveri si è appoggiato un altro disco in niobio, si è tappato con un disco in acciaio e si è saldato

tramite TIG. Il niobio, soprattutto quello in polvere, funge da *getter* per l'ossigeno che rimane intrappolato all'interno. L'Mg in polvere serve ad aumentare la pressione parziale di questo gas all'interno del crogiuolo per evitare che evapori dal film di MgB_2 .

La ricottura del primo campione è effettuata ponendo il crogiuolo all'interno di un forno. La temperatura viene portata fino a 650° e si mantiene per 3 ore. In seguito si è spento il riscaldamento e si è atteso che il tutto raggiungesse temperatura ambiente.

Finito il processo di ricottura si è aperto il crogiuolo tramite tornitura. Il film sottile si è, purtroppo, staccato dal quarzo sul quale era depositato. Il silicio presente nel vetrino ha, infatti, reagito per dare siliciuro di magnesio. Per ovviare a questo problema sono già stati ordinati dei substrati in zaffiro.

Si è tentato comunque di analizzare il film ricotto con il diffrattometro e si è ottenuto lo spettro visibile in Figura 6.24. Lo spettro XRD non è di buona qualità, sono presenti numerosi riflessi dovuti alla forma non perfettamente planare del film (poiché non è più presente il substrato). È evidente comunque la maggior presenza di diboruro di magnesio rispetto allo spettro ottenuto prima della ricottura. Sono presenti numerosi picchi del magnesio: sulla superficie è rimasta attaccata, infatti, della polvere di Mg che, vista la fragilità del film, si è preferito non togliere. I picchi contrassegnati con l'asterisco non sono stati identificati molto probabilmente provengono dalla superficie irregolare del film.

La ricottura del secondo campione è avvenuta in un crogiuolo analogo. Esso è, però, posto sopra un fornello ed avvolto da uno schermo in rame per avere una maggiore uniformità di temperatura. Si è portato il crogiuolo alla temperatura di 650°C (al suo interno vi era una termocoppia) e la si è mantenuta per 10 minuti. Si è scelto un tempo minore per evitare la reazione del quarzo con il magnesio. All'apertura del crogiuolo questa volta si nota che il campione rimane adeso al substrato, anche se però superficialmente il silicio ha reagito con il magnesio. L'analisi XRD (Figura 6.25) evidenzia la presenza di MgB_2 , Mg e Mg_2Si . Il siliciuro sembra presente maggiormente rispetto alla ricottura precedente, ma bisogna sottolineare che in questo caso il fascio di raggi X investe anche il substrato (prima non presente) ed inoltre il tempo di ricottura è stato minore.

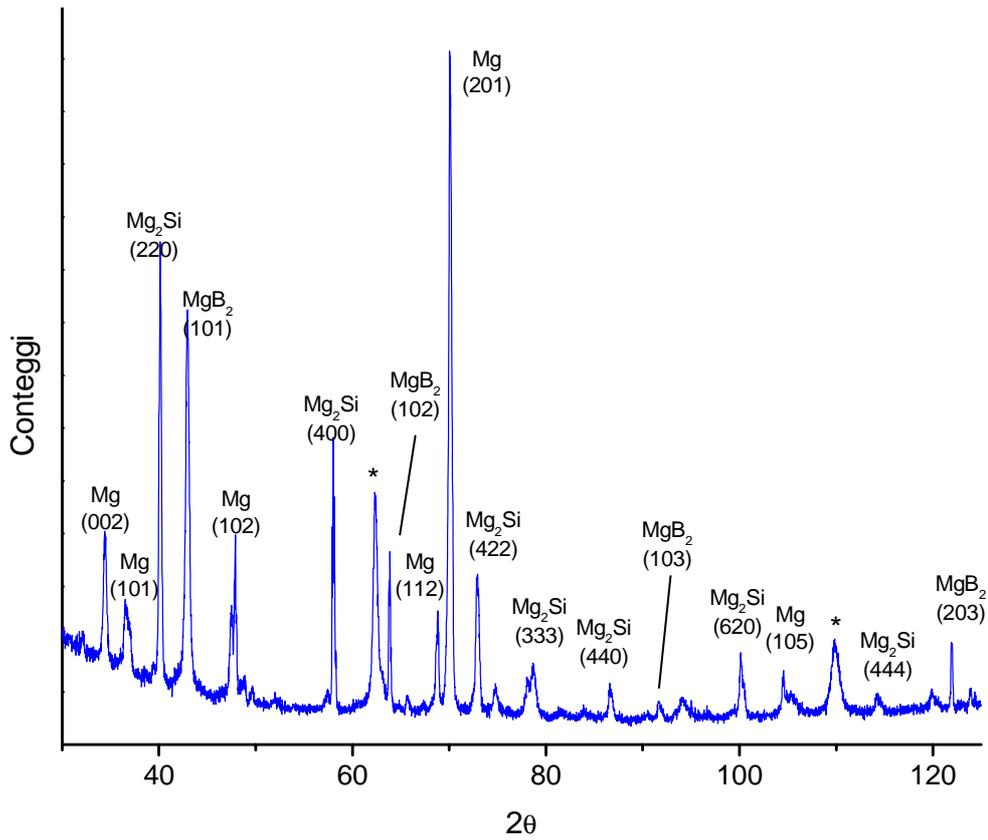


Figura 6.24: Spettro XRD del primo campione DC2 ricotto.

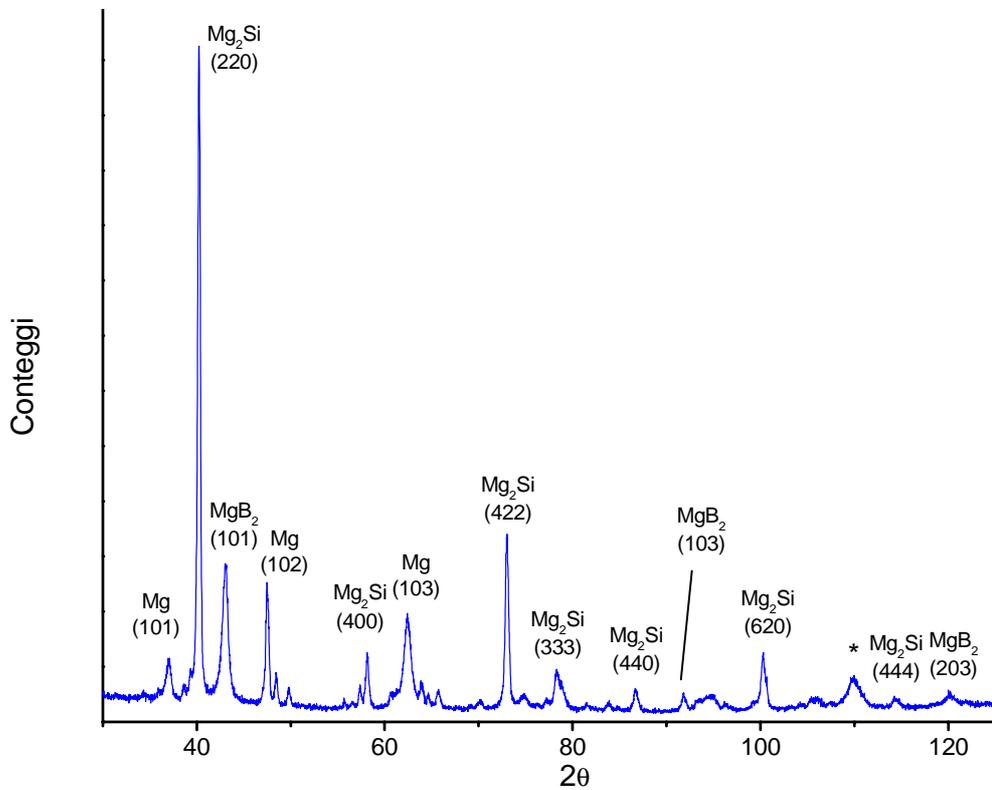


Figura 6.25: Spettro XRD del secondo campione DC2 ricotto.

Capitolo 7

Una possibile applicazione industriale: deposizione di film di elevato spessore

In questo capitolo verrà riportata l'esperienza di deposizione di film di elevato spessore. Ampio spazio è lasciato, inoltre, al processo di elettropulitura e attacco chimico effettuati per rimuovere le bave e le abrasioni superficiali lasciate sui substrati d'acciaio dalle lavorazioni meccaniche.

7.1 Deposizione di film di elevato spessore

Visti gli elevati *deposition rate* generati la tecnica ad arco, è una tecnica PVD che permette di ottenere film con elevati spessori.

Nell'esperimento di gruppo V INFN "Benhur 2", grande importanza è data al trasferimento delle tecnologie di punta di fabbricazione delle cavità superconduttrici al mercato industriale "low-tech".

In tale ambito, la tecnica di deposizione di film sottili trova immediata applicazione nel campo dei cinturini d'orologio in bimetallo oro-acciaio. L'interesse industriale è elevatissimo in quanto veloci applicazioni normali fatte su singolo pezzo possono essere sostituite da, seppur lente, deposizioni automatiche eseguite simultaneamente su migliaia di pezzi.

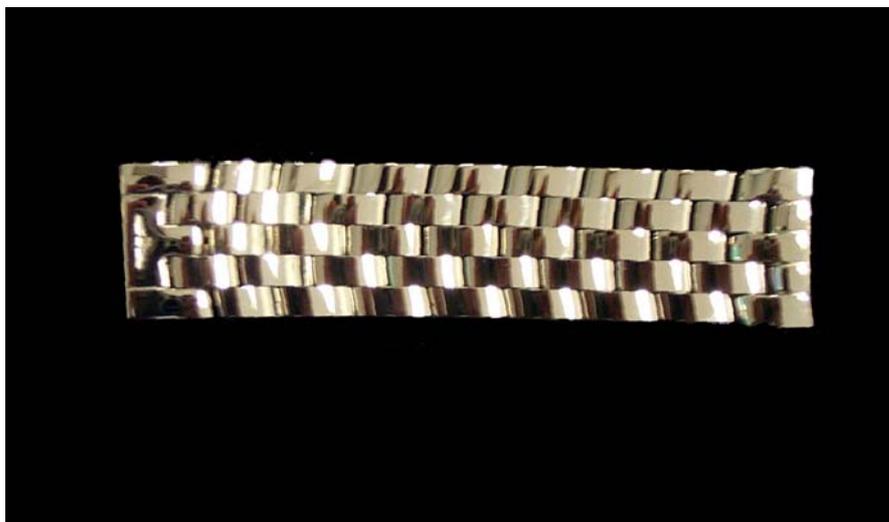


Figura 7.1: Maglia di cinturino da ricoprire tramite tecnica PVD.

Attualmente le ricoperture d'oro sui cinturini vengono effettuate per riporto. Una sottile lamina d'oro è fatta aderire alla superficie. Questo processo ha il grosso svantaggio di una non perfetta adesione dell'oro all'acciaio e, di conseguenza, il frequente problema della delaminazione. Lo sviluppo di una tecnica PVD che permetta la ricopertura dei substrati senza l'utilizzo di lavorazioni manuali porterebbe notevoli vantaggi. Utilizzando l'arco catodico è possibile ricoprire simultaneamente centinaia di pezzi garantendo, inoltre, un'adesione tra substrato e oro quasi perfetta per quest'applicazione.

Per verificare l'eventuale utilizzo di questa tecnica, terminata la taratura del sistema, si sono effettuate deposizioni di film di elevato spessore di rame. Prima di utilizzare oro ci è sembrato opportuno cercare i parametri di deposizione utilizzando un target in rame, metallo che ha un comportamento molto simile all'Au, un punto di fusione quasi uguale, in quanto appartiene al medesimo gruppo, ma dai costi nettamente inferiori.

7.2 Preparazione dei substrati

La deposizione è stata effettuata su due substrati differenti: su quarzi come nel caso precedente e su pezzettini di acciaio AISI 316.

La pulizia dei substrati in quarzo è avvenuta in modo usuale (ultrasuoni, acqua deionizzata e alcool isopropilico) mentre quella dei substrati in acciaio è stata compiuta con diversa procedura.

La finitura superficiale dell'acciaio deve essere perfetta: non devono esservi bave o residui di lavorazione meccanica. Per questo motivo si è pensato di effettuare una elettropulitura dei substrati.

Questo processo permette di ottenere una superficie lucida, livellata e, microscopicamente, elimina eventuali abrasioni della superficie lasciate dagli utensili da taglio e da eventuali pulizie meccaniche.

Il substrato da pulire viene posto in una soluzione commerciale di acidi prodotta dalla Delmet S.r.l. e viene applicata una differenza di potenziale tra anodo (substrato) e un catodo circolare. Il processo si protrae per 20 minuti ad una temperatura della soluzione di 90 °C.

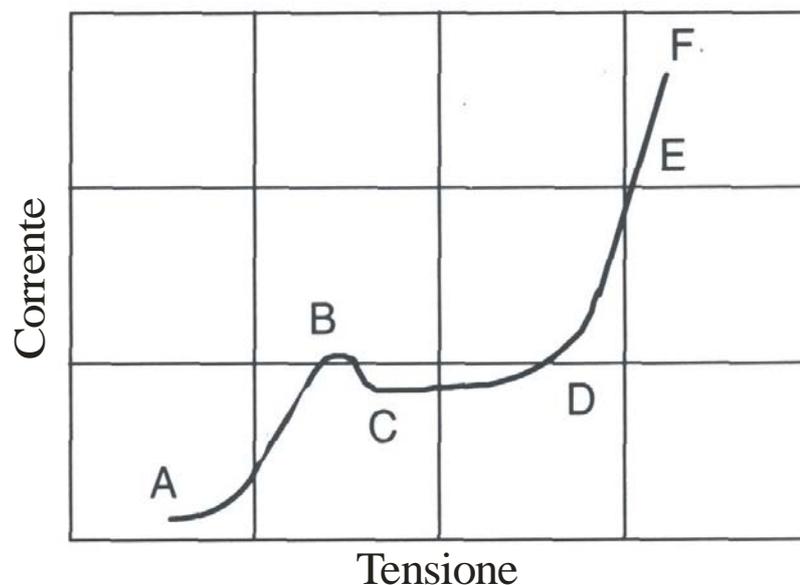


Figura 7.2: Tipica curva V-I che si ottiene in un processo di elettropulitura.

La curva tensione corrente caratteristica per l'elettropulitura (Figura 7.2) mostra la presenza di 3 differenti regioni. Nella prima regione (zona AB) la densità di corrente aumenta all'aumentare del potenziale e si nota una lieve dissoluzione di metallo. In seguito si entra in una regione di stabilità dove l'aumento della tensione non comporta sensibili cambiamenti nella densità di corrente (CD). In questa zona di equilibrio avviene l'elettropulitura; la velocità di crescita del film viscoso anodico è uguale alla velocità di diffusione nell'elettrolita. L'aumento della resistenza al crescere dello spessore del film viscoso spiega la linearità nella curva V-I. Aumentando ulteriormente la tensione si ha generazione di bolle di gas che rompono il film viscoso e causano delle piccole cavità sulla superficie del metallo (DE).

La zona ottimale per eseguire il processo è rappresentata dal *plateau* nella curva tensione corrente.

In Figura 7.3 è visibile un'immagine SEM della maglia del cinturino prima del processo di elettrolucidatura. Sono distinguibili le profonde abrasioni lasciate dagli utensili da taglio durante la lavorazione meccanica. L'immagine successiva (Figura 7.4) rappresenta la superficie dello stesso campione dopo il processo di elettropulitura: le abrasioni sono completamente sparite.

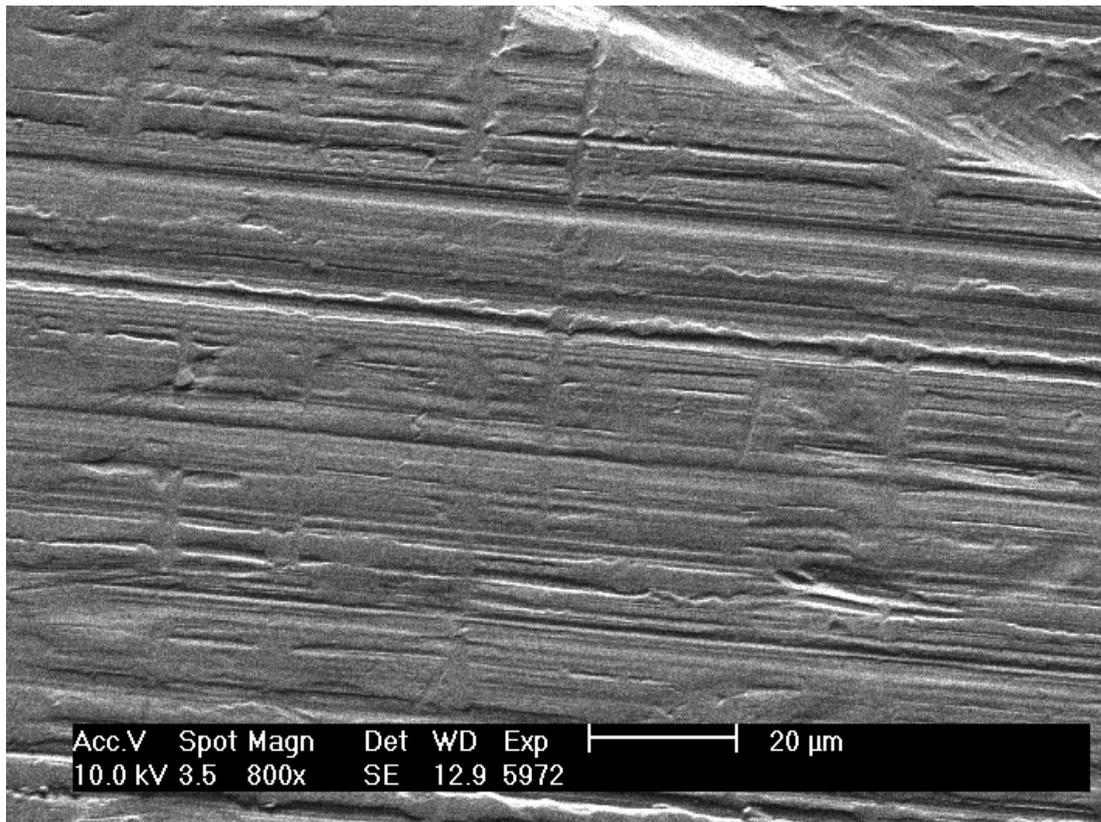


Figura 7.3: Finitura superficiale del substrato in acciaio AISI 316 prima del processo di elettropulitura.

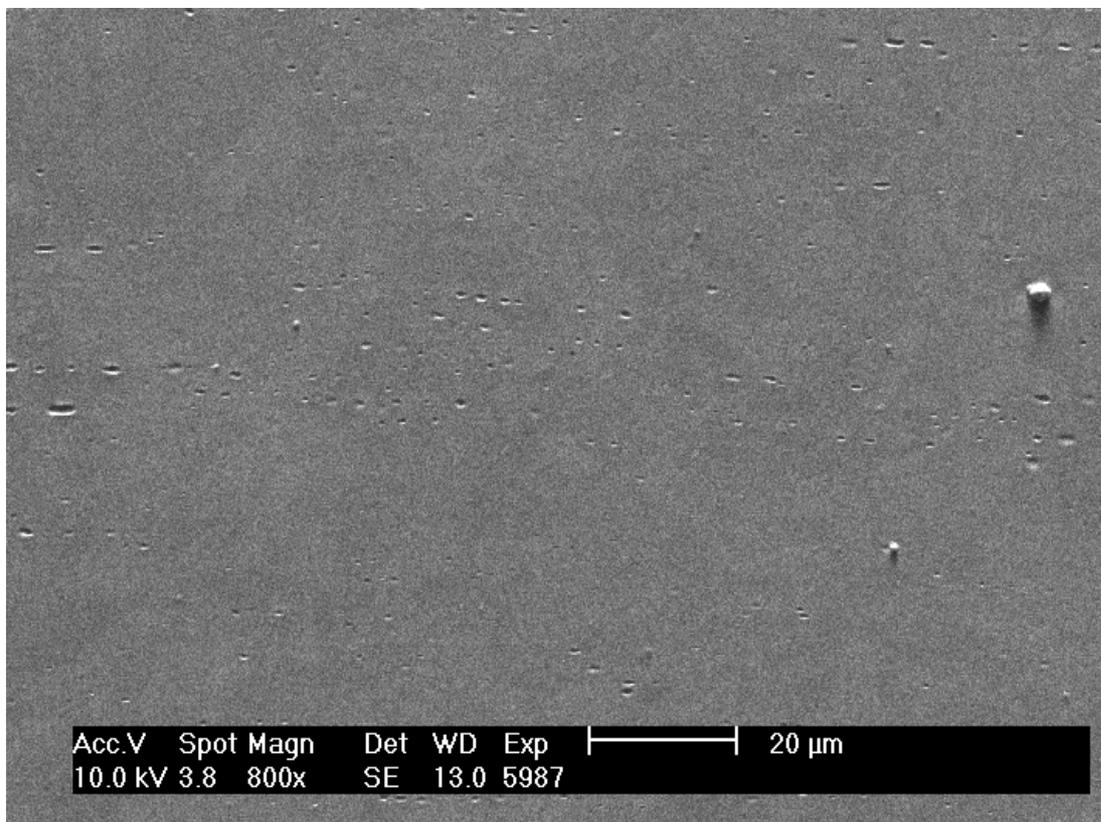


Figura 7.4: Finitura superficiale del substrato in acciaio AISI 316 dopo il processo di elettropulitura.

In questo contesto si inseriscono anche le differenti prove effettuate su campioni di acciaio AISI 316L per eliminare le bave lasciate dalle lavorazioni meccaniche. In questo particolare caso si è utilizzato un bagno chimico che per immersione in soluzione acida elimina i residui di lavorazione. Utilizzando questo processo si riescono ad eliminare le successive lavorazioni meccaniche (burattatura e lucidatura) e si riducono notevolmente i tempi di lavorazione. Nelle due figure che seguono si può confrontare la superficie del campione al termine della lavorazione meccanica (Figura 7.5) e dopo la sbavatura per immersione in un bagno acido (Figura 7.6). Si nota che l'attacco acido ha messo in evidenza la grana cristallina dell'acciaio.

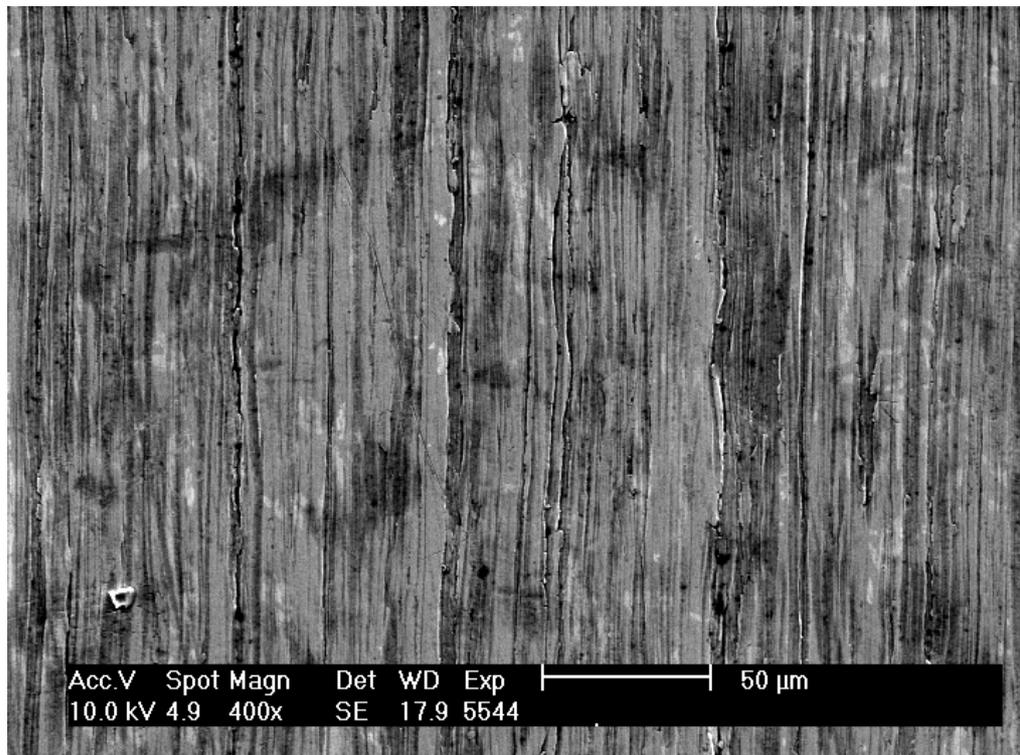


Figura 7.5: : Finitura superficiale del substrato in acciaio AISI 316L prima del processo di sbavatura.



Figura 7.6: : Finitura superficiale del substrato in acciaio AISI 316L dopo il processo di sbavatura

7.3 Deposizione di film spessi

La deposizione di questo film spesso di rame è eseguita sempre in camera da UHV utilizzando la sorgente da un pollice. Il processo ha richiesto un paio di ore di deposizione.

Poiché la camera di processo non dispone ancora di un sistema di raffreddamento adeguato, si sono eseguiti dei cicli di deposizione della durata di 20 minuti, al termine dei quali si è atteso che la camera tornasse a temperatura ambiente. Dopo circa un'ora di deposizione è stato aperto il sistema per eseguire la sostituzione del target in quanto il primo era stato completamente eroso.

Il vuoto iniziale, prima del processo, è di circa 3×10^{-5} mbar.

Il processo di deposizione è avvenuto utilizzando l'arco catodico pulsato con una corrente di 120 A, impostando una frequenza di 1000 Hz ed un *duty cycle* del 60 %. Il vuoto iniziale è di circa 3×10^{-5} mbar.

La tensione di bias applicata inizialmente è stata di -700 V per ottenere una pulizia del substrato e per aumentare l'adesione substrato film. Si è programmata una rampa della durata di 5 minuti che portava la tensione di bias da -700 V a -200 V, valore utilizzato per il rimanente periodo di deposizione. In questo modo si assicura un "impianto" di atomi di rame nei primi strati atomici dell'acciaio e si incrementa notevolmente l'adesione.

Il deposito ottenuto dopo un paio d'ore di processo è di 20 μm . Per avere *deposition rate* più elevati potrebbe essere utile ridurre la distanza substrato-sorgente. I campioni in questa deposizione sono, infatti, posti ad una distanza di 280 mm dalla sorgente per evitare le macroparticelle, ma può essere opportuno ridurla al fine di aumentare la velocità di deposizione.

Le deposizioni di Au tramite tecnica PVD sono fattibili ed è un processo già eseguito nei nostri laboratori.

Capitolo 8

Conclusioni

In questo lavoro di tesi, dopo uno studio preliminare della tecnica ad arco, si è progettato e messo a punto un sistema da ultra alto vuoto ottimizzato per questo tipo di processo.

- Il candidato ha studiato nel dettaglio il comportamento della sorgente da 1 pollice eseguendo numerose deposizioni di taratura e analizzando i film sottili prodotti. In un primo momento si è osservato il comportamento dell'arco catodico continuo e, ricavati i parametri di deposizione ottimali, si è analizzato l'arco catodico pulsato. Si è cercato di correlare i parametri di deposizione variati durante le deposizioni (corrente d'arco, frequenza di pulsazione, durata della scarica, tensione di bias e distanza sorgente-substrato) con le caratteristiche morfologiche e microstrutturali dei film depositati. In particolare si è analizzato lo spessore, la formazione di eventuali orientazioni preferenziali, le dimensioni della grana cristallina e la superficie dei film cresciuti. Durante questo lavoro è stato necessario risolvere dei piccoli problemi di progettazione (configurazione anodica, trigger d'innescio). Si è dimostrata la dipendenza del *deposition rate* in funzione della distanza sorgente-substrato e della tensione di bias applicata. Inoltre si nota una forte correlazione tra orientazione dei grani cristallini e frequenza di pulsazione dell'arco.

Osservando le varie analisi eseguite sui film prodotti si può dedurre che le deposizioni condotte tramite arco catodico pulsato sono di qualità superiore rispetto a quelle condotte per arco catodico continuo. La superficie del film presenta, infatti, una minore contaminazione da macroparticelle (non auspicabili in un film di buona qualità). I *deposition rate* ottenuti con l'arco pulsato sono tre volte inferiori rispetto a quelli ottenuti per arco continuo (a parità di corrente, tensione di bias e distanza substrato-sorgente); questo si ripercuote in tempi di processo maggiori. L'arco pulsato non sembra, inoltre, promettente nelle deposizioni di diboruro di magnesio.

Conosciuto il comportamento della sorgente si sono esplorate tre differenti strade per verificare l'applicabilità di questa tecnica.

- In particolar modo si è studiata la possibilità di depositare film sottili superconduttori in niobio. L'utilizzo di una tecnica PVD che permetta di avere elevati *deposition rate* su superfici estese e con forme particolari (come sono le cavità acceleratrici) è di importanza fondamentale nella fisica nucleare. L'analisi preliminare, effettuata dal candidato, mostra il ruolo chiave che questa tecnica può avere. Esistono ancora dei problemi, come la contaminazione dei film da parte di macroparticelle, ma facilmente risolvibili. I film superconduttori ottenuti mostrano delle ottime proprietà (ΔT_C praticamente inesistente) non presenti nelle deposizioni effettuate con altre tecniche PVD (ad esempio *sputtering*). La possibilità, inoltre, di poter depositare a pressioni dell'ordine dei 10^{-9} mbar eliminando le impurità presenti nei gas di processo e l'intrappolamento del gas stesso nel film non possono che favorire l'utilizzo di questa tecnica. In futuro si proseguirà con le deposizioni di niobio, in particolare per la crescita di questi film è fondamentale la tensione di bias applicata, parametro che influenza notevolmente la qualità dei film in niobio.
- Si sono eseguite, inoltre, delle prove preliminari di deposizione tramite arco di diboruro di magnesio che hanno evidenziato il possibile impiego di questa tecnica. Parallelamente è stata anche avviata la produzione di target di MgB_2 utilizzabili con l'arco. Le prove di sinterizzazione sono effettuate sia con tecnica di pressatura uniassiale, sia tramite pressatura isostatica a caldo. Il primo processo ha generato i target migliori mentre il secondo ha evidenziato delle contaminazioni da MgB_4 . I film sottili prodotti evidenziano la deposizione di diboruro di magnesio, anche se è necessaria una successiva ricottura per permettere la cristallizzazione del film. Purtroppo per problemi amministrativi l'approvvigionamento di substrati di zaffiro è avvenuto con imprevisto ritardo e sono stati utilizzati substrati di quarzo che reagiscono con il magnesio al momento della ricottura. Sono già stati acquistati campioni di Al_2O_3 che verranno utilizzati nelle successive deposizioni. Nel complesso, però, la tecnica ad arco sembra promettente nella produzione di film sottili di diboruro di magnesio. Anche in questo caso è fondamentale il futuro studio della dipendenza tra bias e proprietà chimico fisiche dei film. In particolare sono in programma deposizioni a tensioni di bias molto piccole e con polarità invertita.

-
- Un'ultima strada esplorata consiste nella deposizione di film di elevato spessore. In laboratorio si è eseguita una prova preliminare per verificare lo sviluppo di questa tecnica in sostituzione del riporto manuale di ricoperture d'oro su maglie di cinturini. Il candidato ha prodotto un film di 20 μm . La tecnica risulta ottima (anche grazie agli elevati *deposition rate* che produce) per eseguire queste particolari deposizioni. È però necessario nel caso si intenda intraprendere questa strada, progettare una camera di processo con un adeguato raffreddamento per poter eseguire ininterrottamente i processi dalla durata di svariate ore. La deposizione sulle maglie di cinturini ha permesso lo sviluppo di un processo di elettropulitura che permette di lucidare l'acciaio AISI 316. Le deposizioni d'oro hanno il vantaggio di poter essere eseguite anche con pressioni in camera piuttosto alte (utilizzando solo la pompa rotativa) senza introduzione di gas come l'argon. Questo vantaggio si riflette, però, in una differente adesione tra film sottile e substrato. Nelle deposizioni eseguite in atmosfera d'argon l'adesione è maggiore rispetto alle deposizioni eseguite in aria.

Il problema principale da superare nelle deposizioni di metalli preziosi, generalmente, è la progettazione di un sistema PVD efficiente che eviti lo spreco del materiale. In particolare bisogna far sì che l'oro evaporato dal target si depositi completamente sulle maglie dei cinturini, al fine di evitare che il metallo aderisca agli schermi della camera da vuoto. Per ovviare a questo problema si dovrà utilizzare un planetario rotante ed una sorgente cilindrica. I substrati devono essere posizionati con cura sul planetario per ridurre il numero dei buchi che permetterebbero il passaggio dell'oro verso le pareti della camera. La rotazione del sistema assicura una maggiore uniformità di deposizione.

- Grazie a questo lavoro di tesi ora è possibile utilizzare la sorgente per la deposizione di svariati materiali. In futuro si pensa di proseguire la ricerca sulle deposizioni di niobio e di diboruro di magnesio dato che le prove preliminari sono state soddisfacenti. È programmato, inoltre, l'impiego della sorgente da due pollici che garantisce una maggiore uniformità di deposizione.

- Per eliminare il problema delle macroparticelle si sta attualmente sviluppando un filtro (Figura 8.1) con campi magnetici, che permette di eliminare l'arrivo di queste sul substrato. In questo modo si riuscirebbero a crescere film sottili con ottime qualità, con elevate velocità di deposizione e senza contaminazione superficiale di macroparticelle.

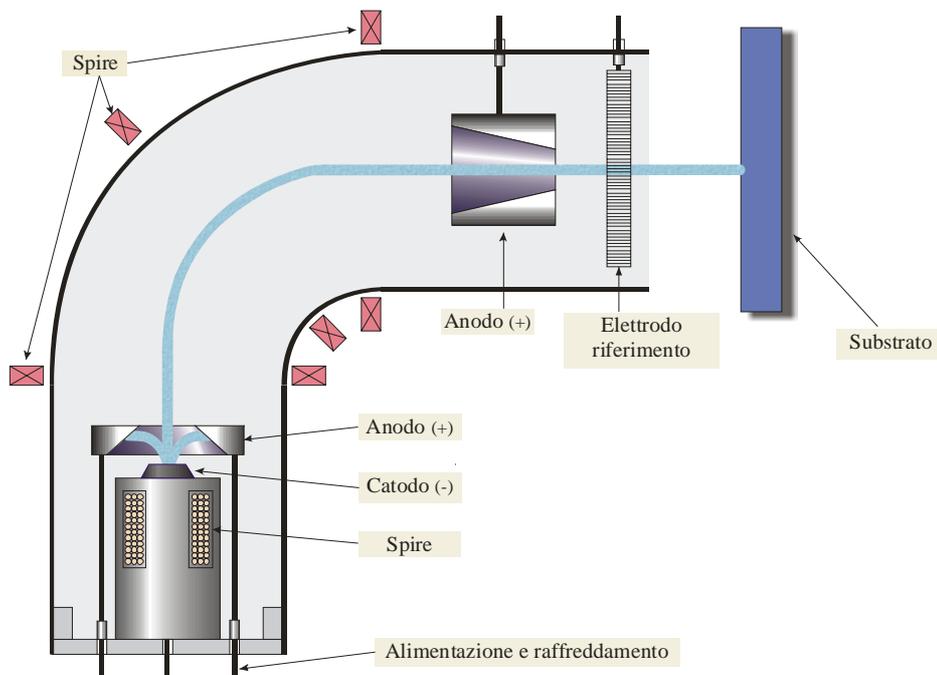


Figura 8.1: Sorgente ad arco catodico con filtro di macroparticelle.

Bibliografia

- ¹ Biörn H. Wiik, *The TESLA Project*, Proceed. of the 8th workshop on RF superconductivity, Abano Terme (Padova), Italy 1997
- ² C. Benvenuti, N. Circelli, M. Hauer and W. Weingarten, *Superconducting 500 MHz accelerating copper cavities sputter-coated with niobium films*, IEEE Trans. Mag. MAG-21 (1985) 153
- ³ C. Benvenuti, N. Circelli, M. Hauer, *Niobium films for superconducting accelerating cavities*, Appl. Phys. Lett. 45 (1984) 583
- ⁴ V. Palmieri, et al, *New Results on Niobium-sputtered Copper Quarter Wave Resonator*, Proceed. of the 6th workshop on RF superconductivity, CEBAF, USA, 1993
- ⁵ Donald M. Matto, *Handbook of Physical Vapour Deposition (PVD) Processing*, 1998, Noyes ed., pp 378-397
- ⁶ Stephen M. Rossnagel, Jerome J. Cuomo, William D. Westwood, *Handbook of Plasma Processing Technology*, 1990 Noyes ed., pp. 419-446
- ⁷ P.J. Martin, *Handbook of Thin Film Process Technology*, 1997, Noyes ed.
- ⁸ B. Juttner, H. Pursch, and V.A. Shilov, *The Influence of Surface Roughness and Surface Temperature on Arc Spot Movement in Vacuum*, J. Phys. D: Appl. Phys, 17, L31-L34 (1984)
- ⁹ D.R.Porto, C.W. Kimblin, and D.T.Tuma, *Experimental Observations of Cathode-Spot Surface Phenomena in the Transition from a Vacuum Metal-Vapor Arc to a Nitrogen Arc*, J. Appl. Phys. 53(7), 4740-4749 (1982)
- ¹⁰ Glen P. Smith, R. Dollinger, Dennis P. Malone and A. S. Gilmour, *Relative Cathode Spot and Cell Areas and Currents in a Copper Cathode in Vacuum Arc*, J. Phys. D: Appl. Phys. 51(7), 3657-3662 (1980)
- ¹¹ John L. Vossen, Werner Kern, *Thin Film Process II*, Academic Press, 1991 pp 209-280
- ¹² B. E. Djakov and R. Holmes, *Cathode Spot Division in Vacuum Arcs with Solid Metal Cathodes*, J. Phys. D: Appl. Phys, 4, 504-509 (1971)
- ¹³ J. E. Daalder, *Random Walk of Cathode Arc Spots in Vacuum*, J. Phys. D: Appl. Phys. 16, 17-27 (1983)
- ¹⁴ A. E. Robson and A. Von Engel, *Origin of Retrograde Motion of Arc Cathode Spots*, Phys. Rev., 93, 1121 (1954)

- ¹⁵ J. C. Scherman, R. Webster, J.E. Jenkins and R.Holmes, *Cathode Spot Motion in High-Current Vacuum Arcs on Copper Electrodes*, J. Phys. D: Appl. Phys., 8, 696-702 (1975)
- ¹⁶ Raymond L. Boxman, David Sanders, Philip J. Martin, *Vacuum Arc Science and Technology*, 1996, Noyes ed., pp 396-453
- ¹⁷ J. E. Daalder, *Erosion and the Origin of Charged and Neutral Species in Vacuum Arcs*, J. Phys. D: Appl. Phys. 8, 1647-1659 (1975)
- ¹⁸ Raymond L. Boxman and S. Goldsmmith, *Excited-State in a Multicathode-Spot Al Vacuum Arc. I. Spectroscopic Measurements*, J. Appl. Phys. 51, 3644-3648 (1980)
- ¹⁹ J. E. Daalder, *Components of Cathode Erosion in Vacuum Arcs*, J. Phys. D: Appl. Phys. 9, 2379-1395 (1976)
- ²⁰ Raymond L. Boxman, David Sanders, Philip J. Martin, *Vacuum Arc Science and Technology*, 1996, Noyes ed., pp 28-71
- ²¹ F. Della Ricca, *Applicabilità della tecnica di sputtering alla deposizione di film sottili di diboruro di magnesio*, Tesi 2002, Università di Padova, Facoltà di Scienze MM. FF. NN., Laurea in Scienza dei Materiali.
- ²² S. S. Indrakanti, V. F. Nesterenko, M. B. Maple, N. A. Frederick, W. M. Yuhasz, Shi Li, *Hot Isostatic Pressing of Magnesium Diboride: Mechanical and Superconducting Properties*, cond-mat/0105485
- ²³ G. Giunchi, *High Density MgB₂ Obtained by Reactive Liquid Mg Infiltration*, cond-mat/0208040
- ²⁴ Zi-Kui Liu, D. G. Schlom, *Thermodynamics of the Mg-B system: Implication for the deposition of MgB₂ thin films*, Appl. Phys. Lett. 78, 3678