

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Facoltà di Scienze MM.FF.NN.

Corso di Laurea in Scienza dei Materiali

TESI DI LAUREA

SUPERCONDUTTIVITA' IN
RADIOFREQUENZA APPLICATA ALLE
CAVITA' ACCELERATRICI:
DEPOSIZIONE PER SPUTTERING DI
FILM SOTTILI DI NIOBIO E RELATIVA
CORRELAZIONE FRA MORFOLOGIA,
MICROSTRUTTURA E PROPRIETA'
ELETTRICHE

Relatore: Prof. V. Palmieri

Candidata: Giulia Lanza

N° matr.: 422338/MT

Anno Accademico 2003/04

Indice

INTRODUZIONE	3
I Contesto scientifico e scopo di questa tesi	3
II Struttura della tesi	4
CAPITOLO 1	3
Proprietà elettriche DC e RF	3
1.1 Cavità acceleratrici in radiofrequenza	3
1.1.1 Principi di funzionamento	3
1.2 I metalli	5
1.2.1 La resistività elettrica dei metalli	5
1.2.2 La resistività elettrica del niobio	6
1.2.3 Effetto Pelle	7
1.3 I superconduttori	9
1.3.1 Cavità acceleratrici superconduttive	9
1.3.2 Cavità acceleratrici superconduttive di niobio su rame	10
1.3.3 Relazione non locale corrente-campo: la lunghezza di coerenza di Pippard	12
1.3.4 Conducibilità con il modello a due fluidi	15
1.3.5 Conducibilità con il modello BCS	18
1.3.6 Impedenza superficiale nel modello BCS	19
1.3.7 McMillan	21
1.4 Il niobio	22
1.5 Letteratura e stato dell'arte	23
CAPITOLO 2	25
Tecnica di deposizione e apparato sperimentale	25
2.1 Sputtering	25
2.1.1 Scarica a bagliore	27
2.1.2 Configurazioni di <i>sputtering</i>	29
2.1.3 Magnetron sputtering	30
2.1.4 Magnetron Cilindrico e Post Magnetron Cilindrico	32
2.1.5 Caratteristiche tensione corrente	33
2.2 Work Breakdown Structure	34
2.3 Apparato Sperimentale	35
2.4 Sistema da vuoto: progettazione e messa a punto	37
2.4.1 Il catodo nelle due configurazioni	43
2.4.2 Sistema di baking: bilanciamento e organizzazione	47
2.4.3 Sistema elettrico	50
2.4.4 Isolamento termico	53
2.5 Portacampioni	53
2.6 Preparazione dei substrati	54
2.7 Protocollo di lavoro: parametri e condizioni di sputtering	56

2.7.1	Preparazione del sistema	56
2.7.2	Pompaggio	56
2.7.3	Baking	56
2.7.4	Deposizione con magnetron cilindrico	57
2.7.5	Deposizione con post-magnetron cilindrico	59
CAPITOLO 3		61
Apparati di misura e caratterizzazione utilizzati		61
3.1	Sistema di misura di proprietà elettriche	61
3.1.1	Generalità	61
3.1.2	Apparato di misura	63
3.1.3	Principio di funzionamento del criostato	64
3.1.4	Procedura di installazione e misura	65
3.1.5	Ottimizzazione dei parametri di misura	67
3.2	Sistema per misure di resistività	68
3.3	Diffrattometro	70
3.4	Microscopio a Forza atomica	73
3.5	Microscopio elettronico a scansione	75
3.6	Profilometro	75
CAPITOLO 4		77
Risultati sperimentali		77
4.1	Disposizione dei substrati	77
4.2	Caratteristiche tensione-corrente	78
4.2.1	Magnetron Cilindrico	79
4.2.2	Post-magnetron Cilindrico	83
4.3	Misure di proprietà elettriche e superconduttive	85
4.3.1	Magnetron Cilindrico	85
4.3.2	Post-magnetron Cilindrico	89
4.4	Misure di resistività	91
4.5	Analisi microstrutturale: diffrattometria a raggi X	92
4.5.1	Magnetron Cilindrico	93
4.5.2	Analisi tessiturale	95
4.5.3	Deposizioni su substrati di rame	98
4.5.4	Post-magnetron Cilindrico	102
4.6	Analisi morfologiche: microscopia a forza atomica	104
4.7	Analisi dello spessore dei film	106
4.7.1	Magnetron Cilindrico	106
4.7.2	Post-magnetron Cilindrico	107
CAPITOLO 5		111
Discussione dei risultati sperimentali		111
5.1	Curva di Testardi	111
5.2	Comportamento della resistenza del niobio al variare della temperatura	113
5.3	Calcolo della resistenza superficiale BCS del niobio	116
5.3.1	La resistenza superficiale BCS per i superconduttori nel <i>dirty limit</i>	117
5.3.2	La resistenza superficiale BCS per il niobio	118

5.4	Simulazione di crescita di film sottili	121
5.4.1	Programma di simulazione	121
5.4.2	Simulazione con sorgente estesa	122
5.4.3	Simulazione con sorgente localizzata	123
CAPITOLO 6		127
Conclusioni		127
Ringraziamenti		131
APPENDICE		133
Sequenza di scansione per misure di resistenza al variare della temperatura con suscettometro PPMS		133
Bibliografia		135

INTRODUZIONE

I Contesto scientifico e scopo di questa tesi

E' ormai assodato per la comunità scientifica che l'utilizzo di cavità acceleratrici superconduttive negli acceleratori di particelle comporta notevoli vantaggi sia in termini di prestazioni che economici. La tecnologia superconduttiva permette di raggiungere campi acceleranti elevati con un dispendio di energia di molti ordini di grandezza inferiore a quello delle cavità di rame. Anche considerando gli apparati di raffreddamento, necessari al raggiungimento della temperatura dell'elio liquido, rimane un guadagno netto di un fattore cento.

Sempre nell'ambito superconduttivo le esperienze dell'acceleratore LEP-II presso il CERN e di ALPI presso i Laboratori Nazionali di Legnaro (INFN) hanno dimostrato che la messa in opera di cavità di niobio su rame è possibile e ulteriormente vantaggioso. Ai benefici della superconduttività, questo tipo di cavità somma i bassi costi del materiale, una migliore stabilità termica dovuta all'alta conducibilità del rame e, a bassi campi acceleranti, un miglioramento del fattore di qualità.

Sfortunatamente questo tipo di cavità possiede un grande limite, cioè la diminuzione dell'efficienza, dovuta ad un incremento della perdita ohmica, all'aumentare del campo accelerante. Questo comportamento è costato al CERN, durante il funzionamento del LEP-II, un miliardo e mezzo di franchi svizzeri per ogni MV/m di campo accelerante.

Il lavoro di questa tesi si propone di studiare il problema delle cavità di niobio su rame, partendo dalla caratterizzazione dettagliata dei film depositati per magnetron sputtering lungo una cavità 1,5GHz per finire studiando l'influenza che l'angolo di deposizione e la porosità hanno sulla degradazione delle proprietà superconduttive. Lo studio è stato condotto in maniera sistematica, effettuando numerose deposizioni su substrati di quarzo e rame, utilizzando i parametri di processo e la procedura standard (CERN-INFN) per il ricoprimento di cavità 1,5GHz. Sono state utilizzate due diverse configurazioni di magnetron e tutti i film ottenuti sono stati analizzati dal punto di vista delle proprietà superconduttive (temperatura critica, resistività e resistenza,), strutturali (diffrazione di raggi X) e morfologiche (microscopio a forza atomica). Lo studio ha comportato la deposizione di un numero elevato di campioni (13 serie per un totale di circa 140 substrati) e la messa a punto delle tecniche di analisi per soddisfare le nostre esigenze.

I risultati ottenuti hanno permesso di valutare la validità delle configurazioni di deposizione utilizzate ed evidenziare le problematiche legate a ciascuna tecnica.

Le configurazioni di sputtering finora adottate per cavità acceleratrici di forma complessa come le cavità 1,5 GHz, sebbene abbiano portato buoni risultati, non consentono di realizzare un film dalle proprietà uniformi lungo tutta la superficie. La correlazione tra le proprietà superconduttive dei film depositati, la morfologia degli stessi e la configurazione di sputtering ha fornito indicazioni sulla strada da intraprendere per sviluppare nuovi set up sperimentali dalle migliori prestazioni.

Infine un breve accenno alle prospettive future: affinché un materiale superconduttore sia utile per gli acceleratori è necessario che abbia un'alta temperatura critica T_c ed un alto campo magnetico critico H_c in radiofrequenza. Tra i materiali elementari la scelta cade sul niobio, ma esplorando la vasta gamma di composti superconduttori esistono candidati come il Nb_3Sn , il MoRe o il V_3Si le cui applicazioni sono in fase di studio. E' opinione diffusa che la soluzione dei problemi delle cavità di niobio/rame legati alla tecnologia di deposizione faciliterà l'introduzione di questi nuovi composti migliorando di gran lunga le prestazioni delle cavità superconduttive.

La tesi è stata svolta presso i Laboratori Nazionali di Legnaro (INFN).

II Struttura della tesi

- La struttura dell'elaborato di tesi è la seguente:
- il capitolo 1 fornisce l' introduzione teorica alle proprietà elettriche dei metalli e dei superconduttori necessaria alla comprensione delle elaborazioni effettuate sui risultati sperimentali. Una parte è dedicata alle caratteristiche del niobio e delle cavità acceleratrici superconduttive su cui lo stesso viene depositato.
- Nel capitolo 2 una prima parte è dedicata alla tecnica di deposizione utilizzata. La seconda parte si sofferma sull'apparato di deposizione sottolineando le modifiche e le ottimizzazioni effettuate. L'ultima parte tratta le configurazioni di sputtering e le procedure di deposizione applicate.
- Il capitolo 3 descrive le tecniche di caratterizzazione utilizzate attraverso una breve introduzione teorica.
- Nel capitolo 4 sono esposti i risultati sperimentali ottenuti suddivisi per tipo di caratterizzazione.

-
- Il capitolo 5 commenta i risultati sperimentali ed espone alcune rielaborazioni effettuate basandosi sulle teorie esposte al capitolo 1. Inoltre tratta l'applicazione di un programma di simulazione di crescita di film sottili alle condizioni di deposizione su cavità 1,5 GHz. I risultati ottenuti vengono commentati e confrontati con i risultati sperimentali.
 - Il capitolo 6 riepiloga i risultati ottenuti e propone due configurazioni di deposizione alternative.

Proprietà elettriche DC e RF

Allo scopo di guidare il lettore nell'intricata modellizzazione delle perdite rf che limitano le prestazioni delle cavità, in questo capitolo sono riportati cenni di teoria riguardanti le proprietà elettriche di metalli e superconduttori. Si intende così gettare le basi per il confronto teorico che la candidata ha discusso nei capitoli seguenti. Vengono inoltre approfondite le caratteristiche del niobio e delle cavità acceleratrici superconduttive su cui lo stesso viene depositato.

1.1 Cavità acceleratrici in radiofrequenza

1.1.1 Principi di funzionamento

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

La soluzione delle equazioni di Maxwell per un risonatore presuppone che siano possibili un infinito numero di diversi stati stazionari, ai quali corrispondono diverse frequenze di risonanza e di configurazioni di campo. Per una particolare geometria della cavità, tutti gli stati stazionari costituiscono l'insieme dei *modi normali*. La posizione di questi modi lungo lo spettro delle frequenze dipende principalmente dalla forma geometrica della cavità stessa. Infine, ogni modo normale ha una caratteristica distribuzione di campi all'interno del volume racchiuso e di correnti circolanti sulle pareti del conduttore.

Il campo elettrico oscillante può essere impiegato per accelerare un fascio di particelle cariche. L'energia immagazzinata nel risonatore è trasferita alle particelle quando queste attraversano la cavità nella stessa direzione del campo elettrico.

La funzione accelerante di una cavità è riassunta dal parametro E_{acc} , detto *campo accelerante*; si tratta del campo responsabile del guadagno di energia potenziale per unità di carica V_{acc} che una particella acquisisce quando attraversa l'asse longitudinale della cavità di lunghezza L .

Allo scopo di descrivere il comportamento di una cavità reale, sono necessarie diverse grandezze fisiche per mezzo delle quali è possibile esprimere in modo quantitativo la qualità del dispositivo come elemento accelerante e la sua efficienza nell'immagazzinare energia.

In una cavità reale, cioè costituita da pareti di materiale conduttivo con resistenza superficiale finita, il campo elettromagnetico induce delle correnti superficiali nella zona di penetrazione, le quali dissipano energia per effetto Joule. La dissipazione è proporzionale alla resistenza superficiale del materiale che sulle pareti dà luogo ad una progressiva diminuzione dell'energia totale immagazzinata: tanto più lento è il decadimento, tanto migliore è il comportamento della cavità.

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

$$Q = 2\pi f \frac{U}{P_d} \quad \text{Eq. 0-1}$$

dove: f è la frequenza di risonanza del modo normale

U è l'energia totale immagazzinata nella cavità

P_d è la potenza complessiva dissipata alle pareti

Il fattore di merito indica l'efficienza nel conservare l'energia immagazzinata. Infatti, il valore di Q è interpretabile come proporzionale al numero di oscillazioni con frequenza f che il sistema risonante compie prima di dissipare $1/e$ dell'energia totale immagazzinata quando non alimentato da fonti esterne.

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

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

$$Q = \frac{G}{R_s} \quad \text{Eq. 0-2}$$

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

Come vedremo nei paragrafi successivi il comportamento di R_s a basse temperature distingue le cavità acceleranti normalconduttive, costituite di rame OFHC (Oxide Free

High Conductivity) dalle cavità acceleratrici superconduttive costituite di niobio, piombo o film di niobio su rame.

1.2 I metalli

La dipendenza dalla temperatura della resistività elettrica nei metalli è un buon indicatore dei meccanismi di scattering degli elettroni di conduzione. La maggior parte dei meccanismi di scattering nei metalli hanno dipendenze dalla temperatura caratteristiche, ben visibili generalmente sotto la temperatura ambiente nel range tra 1 e 100 K. Alle basse temperature c'è solo il rischio che le impurezze mascherino il comportamento intrinseco del materiale.

1.2.1 La resistività elettrica dei metalli

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

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

$$\rho = \rho_L + \rho_i \quad \text{Eq. 0-3}$$

conosciuta come regola di Matthiessen.

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

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

$$\begin{aligned} \rho_L &\propto T && \text{per } T \gg \Theta \\ \rho_L &\propto T^5 && \text{per } T \ll \Theta \end{aligned}$$

Θ è la temperatura di Debye e per il niobio vale 275 K.

La proporzionalità a T ad alte temperature è una conseguenza della probabilità di scattering di un elettrone che è proporzionale al numero di fononi. A basse temperature il

numero di fononi varia come T^3 e lo spettro fononico eccitato consiste di fononi di grande lunghezza d'onda che hanno un piccolo impulso, sufficiente soltanto a deviare di un piccolo angolo gli elettroni. Una piccola deviazione angolare da luogo ad un piccolo contributo di resistività.

La dipendenza termica sperimentale della resistività è descritta molto bene a tutte le temperature dalla formula semiempirica di Grüneisen¹:

$$\rho \propto TG\left(\frac{\Theta}{T}\right)$$

dove

$$G(x) = x^{-4} \int_0^x \frac{s^5 ds}{(e^s - 1)(1 - e^{-s})} \quad \text{Eq. 0-4}$$

che comporta infatti la proporzionalità a T per $T \gg \Theta$ e a T^5 per $T \ll \Theta$.

1.2.2 La resistività elettrica del niobio

Per metalli di transizione come il niobio sono stati proposti alcuni modelli² per spiegare i meccanismi di scattering che influenzano la resistività elettrica del materiale. Le analisi si basano sulla regola di Matthiessen, in particolare sull'assunzione che solo una banda elettronica conduca la corrente e che tutte le altre bande semipiene siano molto sotto il livello di Fermi. E' stato dimostrato che questa approssimazione è in buon accordo con i risultati sperimentali.

Di seguito verranno descritti i diversi meccanismi di scattering e il loro andamento con la temperatura in alcuni casi limite:

1. Scattering da impurezze: ρ_0

A temperature sotto i 10 K la resistenza dei metalli è generalmente dominata dallo scattering dovuto a impurezze e dislocazioni che modificano il potenziale periodico del reticolo. Il suo contributo alla resistenza è indipendente dalla temperature nella maggior parte dei metalli.

2. Scattering elettrone-elettrone: ρ_{e-e}

Se si considera una singola banda di conduzione, lo scattering elettrone-elettrone dà un contributo alla resistività proporzionale a T^2 . Gli elettroni risentono gli uni degli altri tramite un'interazione coulombiana schermata. Premesso che ci saranno elettroni di massa efficace diversa, risulta una perdita netta di velocità lungo la direzione della corrente. La

dipendenza di questo tipo di scattering dal quadrato della temperatura è ben visibile sia a basse temperature che a temperature di circa due volte la temperatura ambiente.

3. Scattering interbanda s-d: ρ_{s-d}

Per questo tipo di effetto è richiesta una banda di conduzione con alta velocità di Fermi, chiamata per semplicità s, ed un'altra banda a bassa velocità di Fermi, detta banda d. Quest'ultima banda può accettare elettroni di conduzione scatterati dalle vibrazioni reticolari, di conseguenza agisce come una sorta di trappola. Assumendo una distribuzione fononica tipo Debye e sia una banda di conduzione che una banda a bassa velocità di Fermi sferiche risulta che:

- Ad alte temperature fino a $T = \frac{1}{2}\Theta_D \approx 137.5\text{K}$ (Θ_D : temperatura di Debye del niobio) ρ_{s-d} è proporzionale a T;
- Per $\Theta_D/5 < T < \Theta_D/40$ ($55\text{K} < T < 6.88\text{K}$) ρ_{s-d} è proporzionale a T^3 ;
- Per temperature inferiori a $\Theta_D/40$ ρ_{s-d} scende esponenzialmente con la temperatura.

In questo modello è richiesto un vettore d'onda fononico minimo per cui avvenga la transizione e di conseguenza è possibile definire una temperatura minima sotto la quale la transizione non avviene.

4. Scattering intrabanda s-s: ρ_{s-s}

Quest'ultimo tipo di scattering è il bene noto termine di Bloch-Grüneisen che deriva dallo scattering degli elettroni all'interno di un'unica banda di conduzione. Il comportamento è quello già descritto al paragrafo 1.2.1.

Assumendo il modello di una singola banda di conduzione si può pensare alla resistività totale del niobio come semplice somma di tutti i termini descritti fin'ora.

1.2.3 Effetto Pelle

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

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

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}$$

\mathbf{J} è la densità di corrente

\mathbf{E} è il campo elettrico

σ è la conducibilità del metallo.

Nel caso di campi variabili nel tempo, la densità di corrente è in ritardo rispetto al cambio di direzione del campo elettrico, a causa dell'inerzia degli elettroni. Si usa dire che **J** e **E** sono *sfasati* nel tempo.

Matematicamente è possibile descrivere questo attraverso l'introduzione della conducibilità complessa di un metallo, espressa dalla:

$$\sigma = \sigma_1 - i\sigma_2$$

σ_1 e σ_2 esprimono rispettivamente la parte resistiva e induttiva della conducibilità.

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

$$Z_n = R_n + iX_n = \frac{E_t(0)}{H_t(0)} \quad \text{Eq. 0-5}$$

dove: $E_t(0)$ e $H_t(0)$ sono rispettivamente la componente tangenziale del campo elettrico e dell'induzione magnetica alla superficie del metallo

R_n è la *resistenza superficiale*, legata alle perdite per effetto Joule per unità di superficie

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

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

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

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

$$\delta = \sqrt{\frac{2}{\mu\omega\sigma}} \quad \text{Eq. 0-6}$$

dove: ω è la pulsazione dell'onda

σ è la conducibilità del metallo

μ è la permeabilità magnetica del metallo

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

$$Z_n = \frac{1}{\sigma\delta} = \sqrt{\frac{\mu\omega}{2\sigma_n}}(1+i) \quad \text{Eq. 0-7}$$

σ_n è la conducibilità del metallo in corrente continua ed è esprimibile come:

$$\sigma_n = \frac{ne^2}{m} \tau \quad \text{Eq. 0-8}$$

m ed e sono la massa e la carica dell'elettrone e n è la densità di elettroni di conduzione nel metallo. Si ricava dall'effetto pelle che la resistenza superficiale di un materiale conduttore aumenta come $\omega^{1/2}$.

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

1.3 I superconduttori

1.3.1 Cavità acceleratrici superconduttive

L'esigenza di contenere le dimensioni dell'acceleratore e le potenze dissipate, al fine di diminuire i costi di fabbricazione e di funzionamento, impone alle cavità la condizione restrittiva di essere in grado di generare elevati campi acceleranti con un'elevata efficienza di conversione dell'energia elettromagnetica. La tecnologia superconduttiva ha dato prova di essere una promettente alternativa alle cavità di rame infatti l'impiego di materiale superconduttivo comporta un considerevole risparmio nei consumi energetici delle cavità.

Alcuni esempi di acceleratori attualmente funzionanti con cavità superconduttive sono ALPI presso i Laboratori Nazionali di Legnaro (INFN), HERA presso i laboratori di DESY, CEBAF presso il Jefferson Lab e il TRISTAN a KEK mentre il LEP del CERN è stato smantellato pochi anni fa. Proprio quest'ultimo esempio è il più grande acceleratore realizzato con cavità superconduttrici di niobio su rame.

La maggior parte delle cavità superconduttive in radiofrequenza sono interamente costituite di niobio massivo. Il niobio combina le tre importanti caratteristiche necessarie per questa applicazione: buona qualità meccanica, conducibilità termica elevata e alta temperatura di transizione (la più alta tra gli elementi naturali).

Come vedremo nei prossimi paragrafi, sebbene i superconduttori non presentino alcuna resistenza al passaggio della corrente continua, nel caso di campi a radiofrequenza per $T > 0$ il materiale dissipa potenza. Tale potenza è sempre comunque di ordini di grandezza inferiori a quella dissipata dallo stato normale. L'uso di cavità superconduttrici in sostituzione dei normali conduttori, offre quindi numerosi vantaggi e prospettive di applicazione:

- Minore resistenza superficiale.

La minore resistenza superficiale consente di avere, a parità di campo elettromagnetico, dissipazioni termiche sulle pareti della cavità molto basse e quindi di incrementare l'efficienza di conversione dell'energia di alimentazione al fascio.

- Elevati gradienti acceleranti a potenza continua

La ridotta potenza dissipata elimina il problema di realizzare elevati gradienti acceleranti ($> 25 \text{ MV/m}$) in condizioni di onda continua (cw), facendo calare la lunghezza dell'acceleratore. Inoltre data la possibilità di accelerare un elevato numero di pacchetti di particelle per unità di tempo, la luminosità di fascio è incrementata.

- Frequenze minori di funzionamento.

L'uso di cavità superconduttrici permette di operare a frequenze minori di quanto non accada con i conduttori normali, riducendo i problemi di gestione del fascio. Infatti, il passaggio delle particelle eccita in cavità dei modi risonanti trasversali e longitudinali di disturbo - *modi pericolosi* - i quali modificano le condizioni di focalizzazione. Per un corretto utilizzo dell'acceleratore occorre ridurre l'ampiezza dei modi pericolosi, la quale aumenta in modo proporzionale alla frequenza di funzionamento delle cavità. Nel caso di conduttori normali, questa esigenza di ridurre la frequenza si scontra con l'opposta necessità di utilizzare frequenze elevate, al fine di ridurre la potenza che, a parità di campo accelerante e di lunghezza, viene dissipata sulla superficie della cavità.

1.3.2 Cavità acceleratrici superconduttive di niobio su rame

Il campo accelerante ottenibile con le cavità superconduttive è spesso limitato da fenomeni di quenching, emissione di campo o instabilità termica globale. Ad alti campi acceleranti, la potenza assorbita da difetti locali è talmente elevata da riuscire a portare le zone superconduttive adiacenti nello stato normale. Il risultato è una dissipazione istantanea dell'energia RF immagazzinata (quench). Per ovviare a questo problema la purezza del niobio è stata notevolmente aumentata in modo da accrescere la sua conducibilità termica alla temperatura dell'elio liquido. Una soluzione alternativa è usare il

rame come materiale di sostegno, ricoprendolo internamente con un film superconduttivo. Il rame OFHC (Oxide Free High Conductivity) ha infatti una conducibilità termica dalle 5 alle 10 volte maggiore di quella del niobio più puro ($RRR^1=300$)

L'esperienza del CERN (LEP II) e dell'INFN di Legnaro (ALPI) con cavità di rame ricoperte per sputtering con niobio ha dato buoni risultati dimostrando che è possibile ottenere elevati fattori di merito Q_0 rispetto alle cavità di niobio massivo; è inoltre ragionevole pensare all'applicazione di altri materiali superconduttori

Le cavità depositate per sputtering mostrano anche l'insensibilità all'intrappolamento del campo magnetico: quando una cavità subisce la transizione superconduttiva in presenza di un campo magnetico esterno, flussi magnetici rimangono intrappolati in frazioni di area superficiale. Quest'area rimane normalconduttiva riducendo il Q_0 fino al 50% del suo valore. Per evitare questo effetto il campo magnetico terrestre deve essere schermato durante il raffreddamento. Cavità ricoperte di niobio sono praticamente insensibili ai campi magnetici esterni.

Inoltre cavità acceleratrici di rame ricoperte di materiale superconduttore permettono di abbattere i costi per una delle parti più costose dell'acceleratore.

Purtroppo queste cavità mostrano una degradazione del Q_0 con l'aumentare del campo accelerante. Si tratta di un limite che caratterizza anche le cavità di niobio massiccio ma se in questo caso si presenta sopra i 40MV m^{-1} nel caso delle cavità di niobio su rame è ben visibile e problematico già a 10MV m^{-1} . La causa di questo comportamento non è chiara. Una motivazione possibile è la rugosità superficiale dovuta sia alla rugosità della superficie sottostante che alla morfologia di crescita del film legata alla configurazione di sputtering utilizzata³.

La rugosità del substrato viene notevolmente ridotta con tecniche di elettropulitura e trattamenti chimici mirati che agiscono rispettivamente a livello di macro e microrugosità. Il substrato di rame adeguatamente trattato espone una finitura superficiale speculare.

La riduzione della rugosità dovuta alla morfologia del film depositato è tutt'ora in fase di elaborazione. Uno studio sistematico dell'influenza dell'angolo di incidenza sulla morfologia del film e sulle sue proprietà superconduttive è stato affrontato in un precedente elaborato di tesi⁴, inoltre è ben noto in letteratura che l'incidenza obliqua degli atomi che si depositano su di un substrato causa l'originarsi di una morfologia particolare

¹ *Il Residual Resistività Ratio (RRR) e il rapporto tra la resistenza a temperatura ambiente (300K) e la resistenza a 10 K del metallo.*

del film in crescita, a causa soprattutto di effetti di ombra generati dalle rugosità del substrato, oppure da nuclei di crescita di atomi del film (auto ombreggiatura)⁵. L'ombreggiatura genera un aumento di rugosità della superficie del film in base a due meccanismi:

1. le depressioni sul substrato ricevono un minor flusso di atomi quando questi arrivano ad angoli di incidenza radenti,
2. la bassa mobilità impedisce agli atomi già depositati di diffondere sulla superficie e ricoprire gli avvallamenti.

Ci si aspetta quindi un aumento di rugosità di un film depositato quanto più la direzione di arrivo degli atomi si allontana dalla normale alla superficie del substrato⁶.

La morfologia del film influisce anche su altre proprietà, in particolare si è osservato che la resistenza residua di un film superconduttore aumenta con la sua rugosità⁷; data la forma complessa di una cavità acceleratrice, scopo di questa tesi sarà dimostrare una forte differenza nella rugosità dello strato di niobio depositato, e quindi una variazione delle proprietà superconduttive, lungo la superficie interna della cavità stessa.

1.3.3 Relazione non locale corrente-campo: la lunghezza di coerenza di Pippard

La trattazione della teoria di Pippard e in seguito della teoria BCS sono alla base della costruzione di un modello per il calcolo della resistenza superficiale illustrato al capitolo 5.

Secondo il modello di London⁸, la risposta di un superconduttore ai campi elettromagnetici è:

$$\mathbf{J} = -\frac{1}{\mu_0 \lambda_L^2} \mathbf{A} \quad \text{Eq. 0-9}$$

dove: \mathbf{J} è la densità di corrente

λ_L è la lunghezza di penetrazione di London

\mathbf{A} è il potenziale vettore

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

Similmente a quanto accade nell'effetto pelle anomalo, ad alte frequenze l'espressione 1-9 è valida solo localmente perché la risposta in corrente di un

superconduttore in un punto dipende da tutti i contributi del potenziale vettore entro la lunghezza di coerenza ξ che rappresenta la dimensione delle coppie di Cooper (Figura 0.1).

La prima trattazione rigorosa dei fenomeni di coerenza fu fatta da Pippard. Egli osservò, da misure di impedenza superficiale sullo stagno, che la lunghezza di penetrazione di London aumentava se il materiale veniva drogato con indio. Interpretando questo fenomeno come l'analogo dell'effetto pelle anomalo nei metalli, Pippard ipotizzò l'esistenza di una relazione non locale tra potenziale vettore e supercorrenti da esso indotte.

In analogia all'espressione di Chambers ⁹ per spiegare l'effetto pelle anomalo, egli postulò che la densità di corrente ha la forma di una convoluzione estesa ad una regione dal raggio pari a ξ la quale risulta:

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}) = -\frac{3}{4\pi\mu_0\lambda_L^2\xi_0} \int_V \mathbf{R} \frac{\mathbf{R} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}') e^{-R/\xi}}{R^4} d\mathbf{R} \quad \text{Eq. 0-10}$$

dove la lunghezza di coerenza soddisfa la seguente relazione empirica:

$$\frac{1}{\xi} = \frac{1}{\xi_0} + \frac{1}{\ell} \quad \text{Eq. 0-11}$$

in cui ξ_0 è la lunghezza di coerenza di Pippard, che dipende da parametri fisici intrinseci del materiale ed ℓ è il cammino libero medio.

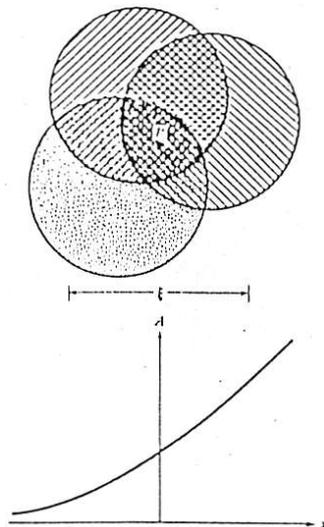


Figura 0.1: Variazione del potenziale vettore intorno al punto P , paragonata con la lunghezza di coerenza ξ . Sopra è mostrato come al punto P tre coppie di Cooper contribuiscano ciascuna in modo diverso alla densità di Corrente.

ξ esprime il range di efficacia del potenziale vettore $A(r)$ intorno al punto r ; dove ξ è ridotto dall'effetto del cammino libero l'equazione 1-10 si riduce nuovamente ad una relazione locale.

L'andamento di λ_L verso ℓ è riprodotto nella Figura 0.2, dove sono indicati anche i due casi limite.

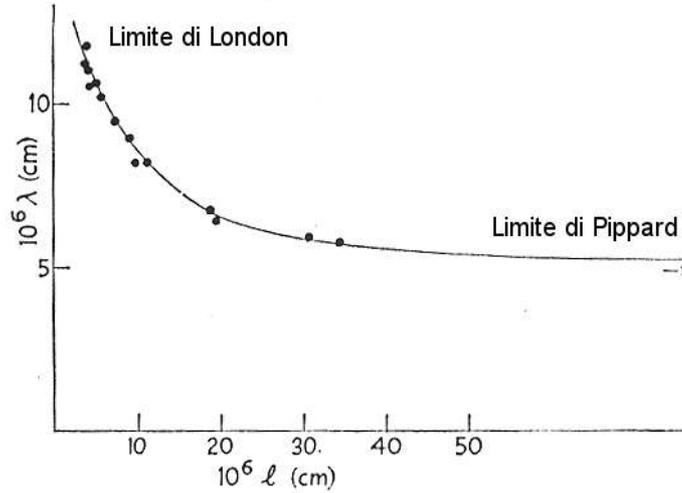


Figura 0.2: Andamento della lunghezza di penetrazione in funzione del libero cammino medio

Materiali puri con una lunghezza di coerenza grande richiedono una trattazione non locale e per questo a volte vengono definiti superconduttori di Pippard. In questa condizione espressa formalmente con la relazione $\xi^3 \gg \xi_0 \lambda_L^2$ e assumendo una riflessione diffusa degli elettroni alla superficie, la lunghezza di penetrazione diventa:

$$\frac{\lambda}{\lambda_L} = 0.65 \left(\frac{\xi}{\lambda_L} \right)^{1/3} \quad \text{Eq. 0-12}$$

In questo caso non c'è una proporzionalità semplice tra J e A per cui il decadimento dell'induzione magnetica dalla superficie piana di un superconduttore non è esponenziale. Si può comunque usare la definizione

$$\lambda \geq \frac{1}{B(0)} \int_0^\infty B(x) dx \quad \text{Eq. 0-13}$$

Dove $B(0)$ è l'induzione alla superficie, come misura del flusso totale nel superconduttore. Quando $B(x)$ è esponenziale la relazione porta alla solita espressione di λ .

Per leghe o materiali non puri, il cammino libero medio degli elettroni (mfp) è molto più piccolo di ξ_0 . Il mfp dipende dalla distribuzione fisica dei difetti e delle impurezze e, in campioni di piccole dimensioni, dai bordi. Questa condizione, nota come limite di London o *dirty limit*, in cui $\xi \rightarrow \ell$ e $\xi \ll \xi_0$, è descritta formalmente dalla relazione $\xi^3 \ll \xi_0 \lambda_L^2$. Se si assume uno scattering casuale di elettroni alla superficie del superconduttore si ottiene la forma locale della relazione J-A:

$$\Lambda \mathbf{J} = \frac{\xi}{\xi_0} \mathbf{A} \quad \text{Eq. 0-14}$$

che è equivalente ad avere una riduzione del numero effettivo di coppie dovuto alla lunghezza di coerenza ridotta. L'espressione della lunghezza di penetrazione diventa:

$$\lambda = \lambda_L \sqrt{\frac{\xi_0}{\xi}} \approx \lambda_L \sqrt{\frac{\xi_0}{\ell}} \quad \text{Eq. 0-15}$$

λ può assumere valori superiori di un ordine di grandezza rispetto alla λ_L del limite puro estremo.

Vi sono comunque anche materiali puri caratterizzati da piccoli valori di ξ_0 . In questo caso la variazione dei campi nella zona di penetrazione è piccola rispetto alla lunghezza di coerenza e si può ritornare al risultato della teoria locale.

1.3.4 Conducibilità con il modello a due fluidi

Uno dei primi modelli teorici sviluppati per spiegare la transizione nello stato superconduttivo fu il *modello a due fluidi di Gorter e Casimir*. Questo modello assume che al di sotto della temperatura di transizione T_c gli elettroni di conduzione possano essere divisi in due gruppi ben distinti: uno superconduttivo ed uno normale, con densità n_n e n_s rispettivamente.

La densità degli elettroni responsabili delle proprietà superconduttive del materiale, decresce al crescere della temperatura, fino ad annullarsi al valore della temperatura critica, dove invece rimangono solo gli elettroni normali. La forma esplicita per $n_n(T)$ e $n_s(T)$ dipende dal particolare modello considerato. Gorter e Casimir nel 1934 trovarono che il miglior accordo con le proprietà termiche dei superconduttori si otteneva quando la frazione n_s/n assumeva la forma

$$\frac{n_s}{n} = 1 - \left(\frac{T}{T_C} \right)^4 \quad \text{Eq. 0-16}$$

Dall'espressione di n_s/n è ricavabile la dipendenza della lunghezza di penetrazione di London dalla temperatura:

$$\lambda_L(T) = \lambda_L(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_C} \right)^4 \right]^{-1/2} \quad \text{Eq. 0-17}$$

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

Per gli elettroni superconduttivi si utilizza la prima equazione di London assumendo che siano immuni alle collisioni. Nell'equazione dinamica degli elettroni normali il secondo termine tiene conto dell'effetto delle collisioni:

$$\begin{aligned} S &\Rightarrow m \frac{d\mathbf{v}_s}{dt} = -e\mathbf{E} \\ N &\Rightarrow m \frac{d\langle \mathbf{v}_s \rangle}{dt} + m \frac{\langle \mathbf{v}_n \rangle}{\tau} = -e\mathbf{E} \end{aligned} \quad \text{Eq. 0-18}$$

v_s e v_n sono rispettivamente le velocità delle particelle nel fluido superconduttivo e in quello normale e τ è il tempo di rilassamento. Da notare che il fattore 2 della coppia elettronica superconduttiva si semplifica nella prima equazione, così m^* ed e^* possono essere sostituite da m e $-e$. Le densità di corrente corrispondenti sono:

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_s &= -n_s e \mathbf{v}_s \\ \mathbf{J}_n &= -n_n e \langle \mathbf{v}_n \rangle \end{aligned}$$

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

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

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

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

$$\mathbf{J} = (\sigma_1 - i\sigma_2)\mathbf{E} = \sigma_{eff}\mathbf{E} \quad \text{Eq. 0-19}$$

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

$$\sigma_1 = \frac{n_n}{m} \frac{e^2 \tau}{(1 + \omega^2 \tau^2)} \quad \text{Eq. 0-20}$$

$$\sigma_2 = \frac{n_s e^2}{m \omega} + \frac{n_n e^2}{m \omega} \frac{(\omega \tau)^2}{(1 + \omega^2 \tau^2)} \quad \text{Eq. 0-21}$$

La parte reale conduttiva coinvolge solo il fluido normale, mentre quella immaginaria porta il contributo di entrambi i fluidi. Il circuito equivalente delle ammettenze è mostrato in Figura 0.3. Dalle equazioni 1-20 e 1-21 si vede che a **frequenza zero la conduttività è infinita**, mentre a **frequenze diverse da zero si ha una dissipazione non nulla in quanto l'effetto di *shunt* della branca induttiva è tanto più debole, quanto più alta è la frequenza.**

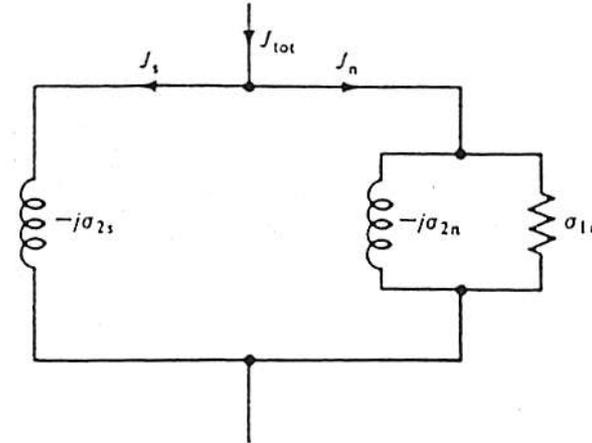


Figura 0.3: Circuito equivalente per le ammettenze di un superconduttore nell'ambito del modello a due fluidi.

Sotto l'usuale condizione $\omega\tau \ll 1$ le espressioni diventano:

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_n} = \frac{n_n}{n}$$

$$\frac{\sigma_2}{\sigma_n} = \frac{1}{\mu_0 \lambda_L^2 \omega}$$

dove la lunghezza di penetrazione è assunta essere pari a quella di London, con espressione:

$$\lambda_L^2 = \varepsilon_0 \frac{mc^2}{n_s e^2}$$

I risultati ottenuti nell'ambito del modello a due fluidi hanno il pregio di offrire una rappresentazione intuitiva dei fenomeni che regolano il comportamento in radiofrequenza

dei superconduttori, ma falliscono nella spiegazione quantitativa dei risultati sperimentali. Il modello a due fluidi di Gorter e Casimir che assume un andamento di n_n che va come la quarta potenza della temperatura differisce da quello sperimentale, di tipo esponenziale secondo una distribuzione di Boltzmann. Tuttavia, inserendo la dipendenza corretta dalla temperatura, la teoria predice con buon accordo l'andamento sperimentale.

Anche l'uso della relazione non locale 1-10 non porta ad un completo accordo con i dati sperimentali, perché il modello prevede ancora che la dipendenza dalla temperatura della frazione di elettroni e di superelettroni sia quella fenomenologica.

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

1.3.5 Conducibilità con il modello BCS

Secondo la teoria BCS ¹⁰ esiste per i superconduttori un gap energetico pari a 2Δ nella densità degli stati degli elettroni di conduzione in un superconduttore al di sotto della temperatura di transizione. La dipendenza di Δ dalla temperatura è un'espressione integrale implicita ben approssimata dalla formula empirica:

$$\Delta(T) = \Delta(0) \sqrt{\cos\left(\frac{\pi T^2}{2T_c^2}\right)} \quad \text{Eq. 0-22}$$

Questa espressione è legata all'equazione di validità generale:

$$\frac{2\Delta(0)}{k_B T_c} = s \quad \text{Eq. 0-23}$$

dove: T_c è la temperatura critica

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

s è il fattore di *strong coupling* e per il niobio s vale 3,8.

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

A $T = 0$, in assenza di fotoni con energia $\hbar\omega > 2\Delta$ non è possibile rompere alcuna coppia (per il niobio ad esempio la frequenza minima corrisponde a circa 700GHz); viceversa a temperatura finita, esiste sempre una probabilità che alcuni elettroni vengano

eccitati sopra al gap. Queste *quasi particelle* corrispondono agli elettroni normali del modello a due fluidi infatti producono dissipazione al trasporto di corrente.

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

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

Eq. 0-24

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

Eq.0-25

$f(E)$ è la funzione di Fermi-Dirac:

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

e $g(E)$:

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

Il primo integrale della 1-24 tiene conto delle particelle eccitate termicamente (elettroni nello stato normale), mentre il secondo integrale rappresenta il contributo delle particelle eccitate dai fononi ed è zero per $\hbar\omega < 2\Delta$. Il termine inerziale (Eq. 1-25) include solo l'effetto delle coppie elettroniche e il suo limite inferiore è $-\Delta$ se $\hbar\omega > 2\Delta$.

1.3.6 Impedenza superficiale nel modello BCS

Il calcolo dell'impedenza superficiale dei superconduttori per temperature diverse da zero necessita della risoluzione numerica degli integrali 1-24 e 1-25, mentre a $T=0$ essi possono essere espressi mediante integrali ellittici. La resistenza superficiale per $T < T_c/2$ risulta tuttavia essere ben approssimata dalla:

$$R_s \approx \frac{A\omega^2}{T} e^{-\frac{sT_c}{2T}} \quad \text{Eq. 0-26}$$

dove il fattore A dipende dai parametri fisici del superconduttore ($\lambda_L \xi_0, \ell, T_c, \Delta, \sigma_n$).

In termini di coppie di Cooper, nonostante esse si muovano nel materiale senza frizione, esposte alla radiofrequenza rivelano il loro comportamento inerziale. Perché correnti superconduttive riescano a scorrere a frequenze elevate deve essere applicata una forza tale da rendere alternata la direzione di scorrimento e nello strato superficiale del materiale sarà presente un campo elettrico che accelera e decelera i portatori normali generando una dissipazione proporzionale alla radice quadrata della frequenza RF.

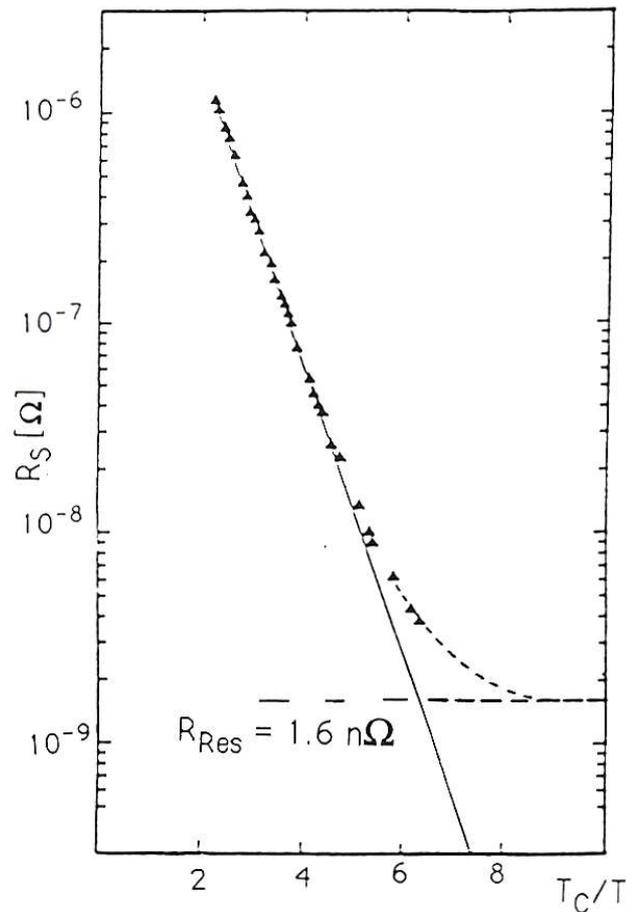


Figura 0.4: Andamento tipico della resistenza superficiale di un superconduttore. La linea continua è la sola resistenza BCS, mentre quella tratteggiata comprende il termine residuo.

Un tipico andamento di R_s in funzione di T è mostrato in Figura 0.4. La linea continua rappresenta il calcolo teorico secondo il modello BCS. Il modello è in accordo con tutti i dati se al termine teorico $R_{BCS}(T)$ viene aggiunto anche un secondo - detto *resistenza residua superficiale* e indicato con R_{res} - indipendente dalla temperatura.

L'espressione generale per la resistenza diventa:

$$R_s(T, \omega) = R_{BCS}(T, \omega) + R_{res}(\omega) \quad \text{Eq. 0-27}$$

La resistenza residua tiene conto in maniera mediata delle perdite superficiali che non sono descritte dalla teoria microscopica. Le sue origini fisiche non sono ben comprese, data la difficoltà di isolare le cause intrinseche e microscopiche del materiale da quelle tecnologiche, come ad esempio, la cattiva pulizia della superficie o presenza di difetti.

Il vantaggio dell'utilizzare i materiali superconduttori nel campo della radiofrequenza sta proprio nella bassa resistenza superficiale. Infatti, dalla tabella 1.1¹¹ confrontando i valori approssimativi di R_s per il rame e per il niobio a diverse temperature si nota come per il secondo materiale la transizione superconduttiva faccia crollare la resistenza superficiale di 5 ordini di grandezza.

freq. = 1GHz	R_s
Cu (300K)	5 m Ω
Cu (4.2K)	1m Ω
Nb (300K)	25 m Ω
Nb (4.2K)	10n Ω

Tabella 0-1: Valori indicativi di resistenza superficiale per rame e niobio a diverse temperature, ipotizzando una frequenza di 1GHz. ¹¹

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

1.3.7 McMillan

Per completezza è utile accennare anche alla teoria di Mc Millan per poterla utilizzare nell'interpretazione dei dati sperimentali.

Secondo la teoria microscopica della superconduttività BCS, esiste una relazione tra la temperatura critica T_c , una tipica energia fononica $\langle\omega\rangle$, e l'interazione forte $N(E_F)\cdot V$,

$$T_c = 1.14 \langle \omega \rangle \exp \left[- \frac{1}{N(E_F) V} \right] \quad \text{Eq. 0-28}$$

dove $N(E_F)$ è la densità degli stati elettronici alla superficie di Fermi e V è il potenziale di accoppiamento dell'interazione elettrone fonone.

All'interno della teoria di accoppiamento forte (Strong Coupling) un'espressione simile è stata derivata da Mc Millan per predire la temperatura di transizione di un superconduttore:

$$T_c = \frac{\Theta}{1.45} \exp \left[- \frac{1.04(1 + \lambda)}{\lambda - \mu^* (1 + 0.62\lambda)} \right] \quad \text{Eq. 0-29}$$

$$\lambda = N(E_F) V$$

Nella formula la temperatura di Debye Θ è utilizzata come frequenza caratteristica dei fononi, λ è la costante di accoppiamento elettrone-fonone e μ^* è la costante di accoppiamento elettrone-elettrone (Coulomb).

1.4 Il niobio

Il niobio è un metallo di transizione del gruppo V B e periodo 5. Allo stato puro si presenta come un metallo di colore grigio azzurro, tenero e duttile. Tra gli elementi superconduttori è quello con la più alta temperatura critica; le sue caratteristiche sono elencate in Tabella 0-2.

Le proprietà superconduttive del niobio sono estremamente sensibili alle impurezze e ai trattamenti subiti dal materiale. Gli studi di DeSorbo¹² sull'influenza delle concentrazioni di ossigeno o azoto su T_c e resistività del niobio massivo evidenziano che concentrazioni sotto il limite di solubilità di questi due elementi comportano una diminuzione della T_c e un aumento della resistività. A basse concentrazioni il niobio forma soluzioni solide interstiziali sia con l'ossigeno che con l'azoto. La deformazione della struttura cristallina, confermata dall'aumento del parametro reticolare, è alla base della variazione delle proprietà elettriche del superconduttore.

Gli ossidi di niobio sono molteplici e si stratificano sulla superficie del materiale massivo¹³. Più in superficie si trova Nb_2O_5 , scendendo di pochi nm si passa attraverso uno strato di NbO_2 per arrivare allo strato più interno di NbO . E' verificato che la presenza di

questi ossidi sulla superficie delle cavità risonanti di niobio causi un'elevata resistenza superficiale.

Generali	
Numero atomico	41
Peso atomico	92,90 g/mole
raggio atomico	2.08 Å
densità	8570 kg m ⁻³
Struttura cristallina	
Struttura cristallina	b.c.c.
Gruppo spaziale	Im3m
a	3,3033 Å
Proprietà fisiche	
Resistività elettrica (300K)	14.9 μΩ·cm
Conducibilità termica a 300 K	53.7 W m ⁻¹ K ⁻¹
Temperatura di Debye	275 K
Temperatura di fusione	2741 K
Proprietà superconduttive	
Temperatura critica	9,26 K

Tabella 0-2: riepilogo delle caratteristiche del niobio

1.5 Letteratura e stato dell'arte

Presso i laboratori del CERN, dopo un esteso programma per determinare il miglior trattamento del rame e il più efficace metodo di deposizione del niobio, circa 300 cavità a quattro celle di niobio su rame sono state prodotte per l'acceleratore LEP. Attualmente la tecnica di deposizione migliore applicata alle cavità tipo 1,5 GHz è lo sputtering con magnetron cilindrico: dopo il trattamento chimico del rame, la cavità subisce un baking a 150°C per più di 24h e poi viene ricoperta di un film di niobio dello spessore di circa 2 μm.

Le cavità prodotte con questa tecnica raggiungono fattori di qualità di 10¹⁰ a bassi campi e 1,6K, ma a campi acceleranti di 14 MV/m il Q diminuisce di un ordine di grandezza. Le alte prestazioni di questa tecnica sono garantite da lavaggi con flussi di

acqua ad alta pressione che permettono di rimuovere efficacemente polvere e particolato dalla superficie della cavità sia prima che dopo la deposizione¹⁴.

Presso i Laboratori Nazionali di Legnaro è attualmente in funzione l'acceleratore lineare ALPI in cui sono installate 54 cavità a quarto d'onda superconduttive di niobio su rame. La tecnica di deposizione applicata a queste cavità è *DC biased diode sputtering*¹⁵: l'applicazione del bias promuove il bombardamento ionico del film e contemporaneamente rimuove le impurezze legate debolmente al reticolo. L'ottimizzazione di questa tecnica ha permesso di raggiungere campi acceleranti medi di 4,6 MV/m ottenendo un miglioramento del 75% rispetto all'efficienza delle cavità di piombo su rame installate inizialmente.

Tecnica di deposizione e apparato sperimentale

Questo capitolo, dopo una prima parte dedicata alla tecnica di deposizione utilizzata, separa la sezione della teoria alla base della problematica, dal lavoro effettivamente svolto dal candidato. La seconda parte si sofferma sull'apparato di deposizione sottolineando le modifiche e le ottimizzazioni effettuate. L'ultima parte tratta le configurazioni di sputtering e le procedure di processo applicate.

1.6 Sputtering

Lo *sputtering* è un processo in cui atomi di un materiale sono emessi dalla superficie di un solido (o di un liquido) attraverso il trasferimento di momento causato dal bombardamento di particelle energetiche, solitamente ioni positivi di un gas inerte¹⁶.

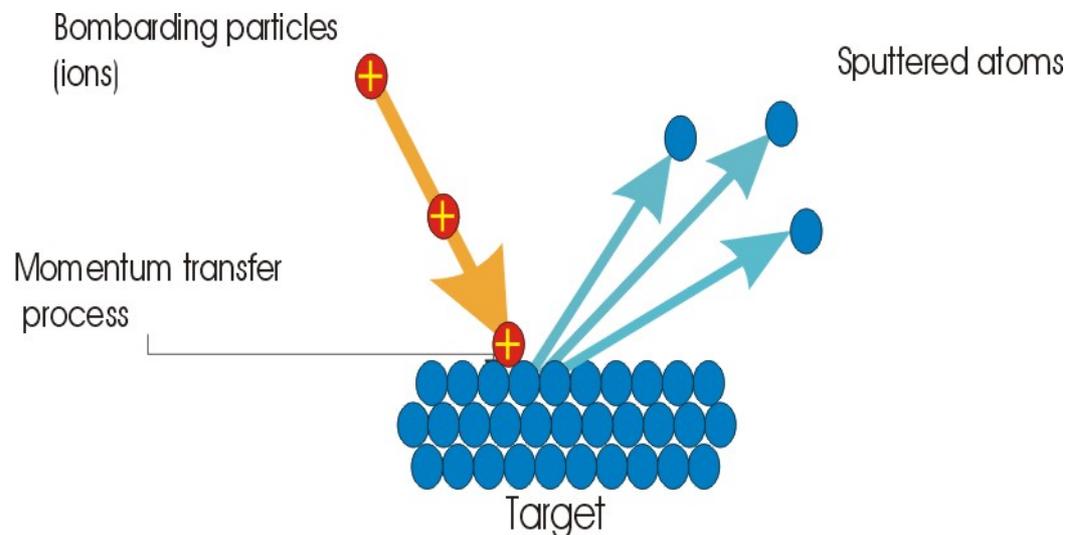


Figura 0.1 visione schematica del processo di sputtering

I fenomeni che avvengono sulla superficie di un materiale soggetto a bombardamento dipendono largamente dall'energia cinetica delle particelle incidenti e quando questa supera l'energia di legame degli atomi del solido, hanno luogo processi di riarrangiamento delle posizioni reticolari e di danneggiamento della superficie. Ad energie più elevate di $4H$, dove H è il calore di sublimazione del materiale bersaglio, si assiste ad

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

L'emissione di un atomo per *sputtering* è il risultato di una catena di urti binari che trasferiscono momento dalla particella bombardante all'atomo emesso. Il materiale passa in fase gassosa attraverso un processo meccanico invece che termico o chimico come in altre tecniche di deposizione di film sottili. Ciò rende possibile depositare per *sputtering* virtualmente qualsiasi tipo di materiale con rese molto simili fra loro¹⁷.

Come si può vedere dalla *Figura 0.1*, lo *sputtering* è un processo che coinvolge energie relativamente alte rispetto ad altri fenomeni superficiali.

PROCESSO FISICO	ENERGIE COINVOLTE
Bombardamento ionico	100 – 1000 eV
Energia di sublimazione degli atomi del target	2 – 10 eV
Energia cinetica degli atomi emessi per <i>sputtering</i>	10 – 40 eV
Energia cinetica degli atomi evaporati	0.2 – 0.3 eV
Energia di legame di atomi chemisorbiti	1 – 10 eV
Energia di legame di atomi fisisorbiti	0.1 – 0.5 eV

Tabella.0-1 energie coinvolte in alcuni processi superficiali⁸

Il bombardamento di ioni sulla superficie causa anche emissione di elettroni secondari, attraverso due meccanismi:

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

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

1.6.1 Scarica a bagliore

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

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

Il meccanismo alla base della formazione della scarica rimane comunque lo stesso.

In generale se si applica un potenziale DC tra due elettrodi posti ad una distanza d in un gas a bassa pressione, la corrente che fluisce è trascurabile finché non si supera una tensione di soglia detta **potenziale di scarica**; se però il catodo emette elettroni, la corrente tra gli elettrodi assume un valore finito. Si osserva che tale corrente aumenta con la distanza fra i due elettrodi se il potenziale applicato supera il valore necessario per la ionizzazione del gas a causa del fatto che gli elettroni, muovendosi dal catodo all'anodo, effettuano un numero fissato di collisioni ionizzanti per unità di lunghezza, e quindi il numero totale di ioni prodotti aumenta con la distanza percorsa dagli elettroni stessi. Gli ioni risultanti da questi urti vengono a loro volta accelerati verso il catodo dal campo elettrico e, quando il potenziale è sufficientemente elevato, possono produrre elettroni secondari collidendo con la superficie dell'elettrodo positivo. I due processi di ionizzazione ed emissione di elettroni secondari controllano la corrente totale che fluisce nel sistema secondo l'equazione¹⁸:

$$I = \frac{I_0 \exp(\alpha d)}{1 - \gamma [\exp(\alpha d) - 1]}$$

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

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

d è la distanza tra gli elettrodi,

γ è il coefficiente di emissione di elettroni secondari.

Questa formula, detta **equazione di Townsend** descrive il comportamento della corrente attraverso un gas per tensioni al di sotto del potenziale di scarica; quando la

tensione aumenta, sia α che γ crescono rapidamente, annullando il denominatore e facendo tendere ad infinito la corrente totale; a questo punto l'equazione non ha più validità e si è raggiunto il potenziale di scarica.

Una volta avvenuta la scarica, il numero di elettroni secondari prodotti al catodo è sufficiente a generare abbastanza ioni da bilanciare quelli perduti e **la scarica si auto sostiene**; il potenziale a cui questo avviene dipende dal prodotto fra la pressione del gas e la distanza tra gli elettrodi.

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

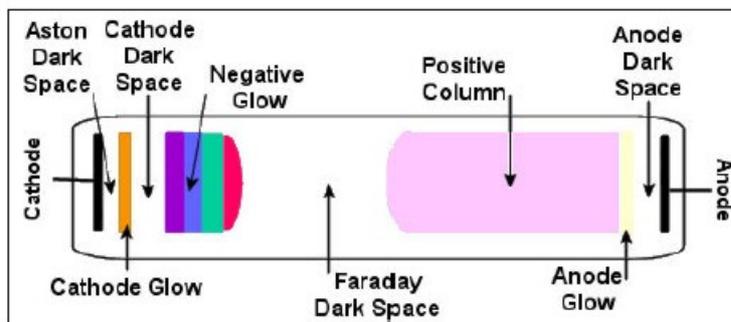


Figura.0.2 visione in sezione della struttura di una scarica a bagliore

Di particolare importanza è la zona chiamata *spazio oscuro catodico* dove gli ioni positivi si accumulano per formare una distribuzione di carica spaziale; la sua ampiezza è approssimativamente la distanza media percorsa da un elettrone prima di effettuare una collisione ionizzante e vale all'incirca 5-10 volte il libero cammino medio elettronico λ . A causa dell'elevato campo elettrico presente in questa regione gli elettroni la attraversano velocemente senza effettuare collisioni e quindi non viene emessa luce. Una volta raggiunto il limite di questa zona, gli elettroni iniziano a produrre collisioni ionizzanti generando una regione globalmente neutra in cui il numero di ioni e il numero di elettroni si bilanciano, ovvero generando un *plasma*; questa zona (*negative glow*) è luminosa a causa dell'energia rilasciata sotto forma di radiazione durante gli urti. Una volta perduta la loro energia nelle collisioni, gli elettroni percorrono la regione successiva senza causare ionizzazione o eccitazione degli atomi, perciò non viene emessa luce visibile (*spazio oscuro di Faraday*); in questa zona non sono prodotti ioni negativi e quindi si forma una carica spaziale positiva. Gli elettroni che oltrepassano per diffusione lo spazio oscuro di

Faraday vengono accelerati verso l'anodo ed hanno sufficiente energia per effettuare altre collisioni ionizzanti originando una regione luminosa detta *colonna positiva*.

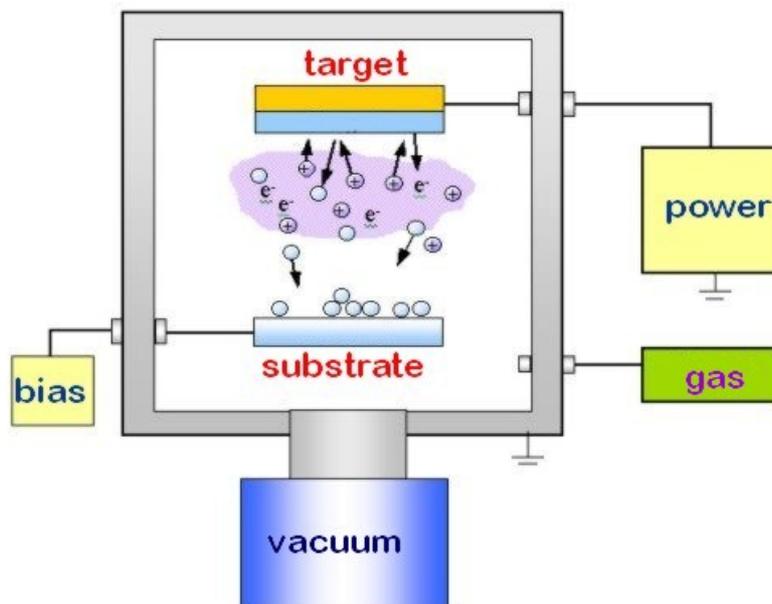


Figura.0.3 schema del processo di biased sputtering

Nei processi di *sputtering* solitamente la separazione tra gli elettrodi è piccola e l'anodo si trova all'interno della *negative glow*, perciò la colonna positiva e lo spazio oscuro di Faraday non esistono, *scarica anormale*.

1.6.2 Configurazioni di *sputtering*

Il più semplice sistema da *sputtering* consiste in due elettrodi posti in una camera da vuoto ai quali viene applicata una differenza di potenziale tale da creare una scarica anormale tra i due. Il substrato da ricoprire viene posto sull'anodo, mentre il materiale da depositare rappresenta il catodo, cioè l'elettrodo negativo sul quale collidono gli ioni positivi del plasma causando l'emissione di atomi da depositare. Le qualità del film ottenuto dipendono fortemente dalla pulizia della camera da *sputtering*, perciò, soprattutto per il niobio, le cui proprietà superconduttive decadono drammaticamente in presenza di impurità, è necessario eliminare il più possibile i gas contaminanti dalla camera da vuoto pompando fino a raggiungere pressioni molto basse (*UHV*, $P \approx 10^{-8}$ mbar); una volta fatto ciò, lo *sputtering* viene condotto in atmosfera controllata, riempiendo la camera con la pressione voluta di gas inerte (solitamente Argon).

Il numero di atomi emessi dal target per ione incidente è detto *sputtering yield* e dipende da vari fattori:

1. Energia cinetica degli ioni incidenti

La resa di sputtering aumenta con l'energia degli ioni fino a raggiungere un valore di saturazione attorno a 10 KeV, poi un ulteriore incremento di energia diminuisce lo yield a causa della comparsa di fenomeni di impianto ionico. È da notare inoltre che esiste un valore di soglia al di sotto del quale non è possibile effettuare lo sputtering.

2. Massa atomica degli atomi interessati

Il trasferimento di energia tra ioni e atomi del materiale bersaglio è dato da:

$$E = \frac{4mM}{(m + M)^2}$$

con M massa degli ioni del plasma e m massa degli atomi del target. Si vede quindi che la massima resa si ha quando le due masse sono all'incirca le stesse.

3. Gas nobili

I gas inerti non hanno la tendenza a catturare elettroni liberi per completare la shell più esterna, quindi non li sottraggono ai processi di ionizzazione per urto.

4. Angolo di incidenza degli ioni

La resa aumenta quando è necessario un piccolo cambiamento di direzione del momento per scalzare un atomo dalla superficie del target, cioè per incidenze ad angolo radente.

È possibile applicare un potenziale negativo minore di quello applicato al target anche al substrato (biased sputtering) in modo da causare un bombardamento ionico sulla superficie del film in crescita e modificarne così la morfologia.

1.6.3 Magnetron sputtering

Lo *sputtering* a diodo non è un processo molto efficiente perché gli elettroni riescono ad effettuare un numero limitato di collisioni ionizzanti prima di venire persi sul catodo, perciò per ottenere velocità di deposizione ragionevoli è necessario impiegare molta potenza oppure innalzare di molto la pressione del gas di processo in camera. È possibile ottenere una resa migliore aumentando il numero di ioni prodotti da un singolo elettrone, cioè aumentando la lunghezza del percorso che questo compie prima di collidere con l'elettrodo positivo del sistema; un metodo per realizzare questo è applicare un campo magnetico di confinamento parallelo alla superficie del catodo.

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

- induce gli elettroni ad un movimento ad elica attorno alle linee di forza aumentando drasticamente la lunghezza del loro percorso e quindi il numero di collisioni ionizzanti;
- impedisce la diffusione degli elettroni al di fuori del plasma riducendo fortemente le perdite (*bottiglia magnetica*).

Quando un elettrone è immerso in un campo magnetico uniforme, orbita attorno alle linee di \mathbf{B} con la sua frequenza di ciclotrone

$$\omega_c = \frac{eB}{m_e}$$

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

In presenza di campo elettrico l'elettrone si muove anche lungo una direzione perpendicolare alle direzioni dei due campi (*deriva $E \times B$*).

L'effetto netto dell'applicazione di un campo magnetico è quello di effettuare lo *sputtering* a pressioni più basse o, analogamente, di ottenere correnti più elevate (e quindi *deposition rate* maggiori) a parità di pressione rispetto ad un sistema a diodo. Per contro questo causa un forte riscaldamento del target che deve essere scrupolosamente raffreddato, anche per evitare il superamento della temperatura di Curie che renderebbe inefficaci i magneti.

È possibile disegnare sistemi di *magnetron sputtering* virtualmente di qualsiasi geometria, ma i più utilizzati sono i *magnetron* planari di forma circolare oppure i *magnetron* cilindrici; per il lavoro di questa tesi sono stati impiegati due *magnetron* cilindrici di cui uno in configurazione post-magnetron.

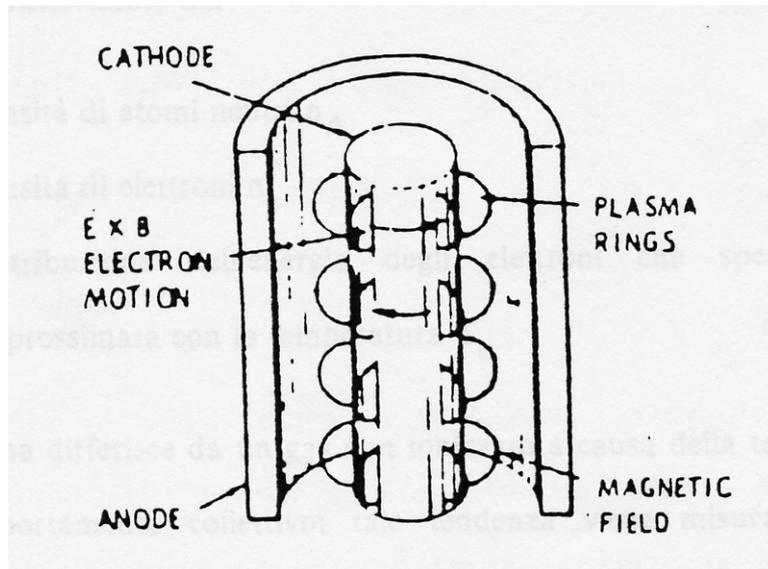


Figura.0.4: configurazione cilindrica per magnetron sputtering

1.6.4 Magnetron Cilindrico e Post Magnetron Cilindrico

La configurazione chiamata magnetron cilindrico è costituita da un catodo cilindrico centrale di materiale da depositare e da un arrangiamento di magneti interni o esterni al catodo tale da produrre un intenso campo in direzione assiale. In tal modo il moto degli elettroni è confinato lungo il catodo centrale dove si forma un plasma che si estende in direzione radiale. A differenza del post-magnetron cilindrico nella configurazione cilindrica semplice l'estensione dei magneti è inferiore a quella del catodo (Figura.0.4)

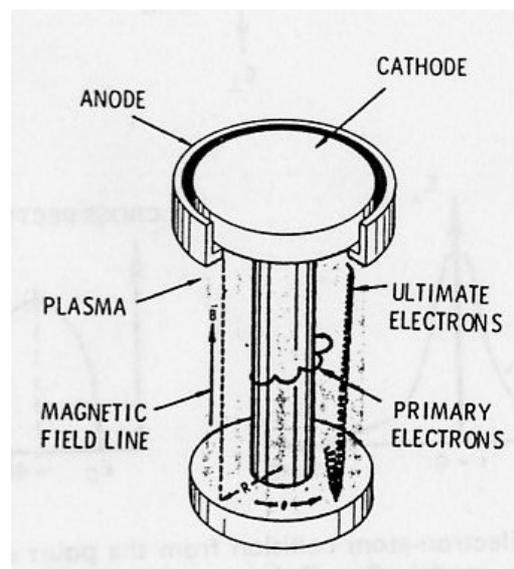


Figura 0.5: Catodo per sputtering in configurazione post-magnetron cilindrico

Per evitare che gli elettroni, liberi di muoversi lungo le linee di campo parallele al catodo, vengano persi agli estremi del sistema, il catodo nella configurazione post-

magnetron possiede due alette in corrispondenza delle basi che, essendo a potenziale negativo, fungono da schermo elettrostatico riflettendo gli elettroni avanti e indietro. In questo modo l'efficienza di ionizzazione lungo l'estensione del catodo viene ulteriormente aumentata¹⁹.

1.6.5 Caratteristiche tensione corrente

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

il primo – dovuto a Thornton¹⁶ – prevede un andamento del tipo:

$$I = aV^n$$

dove l'esponente n (compreso tra 5 e 10) è tanto maggiore quanto più efficace è il confinamento da parte del campo magnetico.

Un secondo modello prevede invece una curva caratteristica del tipo:

$$I = a(V - V_0)^2$$

dove V_0 rappresenta il potenziale di innesco del plasma.

1.7 Work Breakdown Structure

La WBS è una struttura orientata ai risultati che raggruppa gli elementi di progetto al fine di organizzare e definire il campo d'azione complessivo: il lavoro non inserito nella Wbs è escluso dal progetto. Ogni livello di scomposizione rappresenta un ulteriore grado di dettaglio dell'elemento di progetto. La Wbs è spesso utilizzata per sviluppare o confermare la comune comprensione del campo d'azione; in questo caso è un metodo per visualizzare e far meglio comprendere il lavoro svolto durante questo anno di internato di tesi.

1.8 Apparato Sperimentale

Il sistema, interamente ricostruito e ottimizzato durante l'internato di tesi, all'inizio si presentava come in Figura 0.6. Per prima cosa è stato completamente smontato; la camera è stata spazzolata per ripulirla dai residui di sputtering precedenti e lavata ad ultrasuoni assieme all'intera componentistica. Ove non era possibile (ad esempio per l'isolatore di allumina) per la pulizia sono stati usati in successione, tricloroetilene, acetone ed infine alcool isopropilico. Il sistema di pompaggio e la configurazioni da sputtering sono stati riprogettati, ottimizzati e sostituiti ed il tutto è stato montato su una struttura mobile, più solida e funzionale (Figura 0.7). Il sistema elettrico è stato riorganizzato costruendo una scatola di derivazione da cui è possibile controllare l'erogazione di corrente a tutte le apparecchiature.

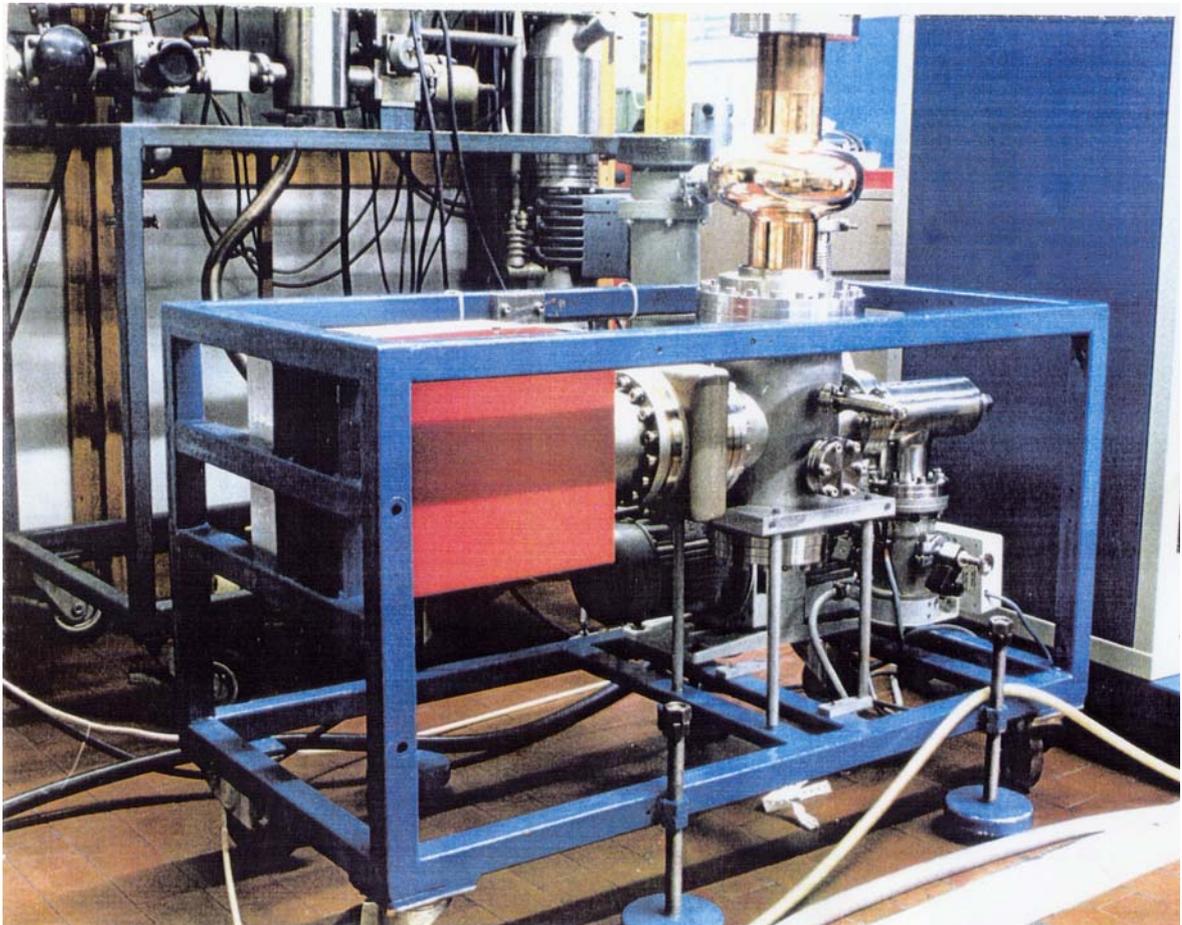


Figura 0.6: Come si presentava il sistema da sputtering all'inizio della tesi

Il sistema si può pensare suddiviso in tre parti:

- sistema da vuoto,

- sistema di baking e
- sistema elettrico.

Tutte tre queste parti verranno trattate in dettaglio nei successivi paragrafi sottolineando il motivo delle soluzioni utilizzate.



Figura 0.7: Il sistema da sputtering utilizzato per le deposizioni

1.9 Sistema da vuoto: progettazione e messa a punto

Partendo dallo scarico, il sistema è composto da una pompa rotativa (RP) a doppio stadio Edwards E2M18 che lavora come pompa primaria

Il vuoto massimo che questa pompa riesce a raggiungere è di 10^{-3} mbar.

La pompa usa l'olio TW Edwards a bassa tensione di vapore per ridurre il problema del backstreaming, cioè del riflusso di olio e aria dalla zona a basso vuoto verso la camera.

Tutto il sistema è progettato in modo da evitare questo problema con soluzioni e accorgimenti che vedremo lungo la descrizione dell'apparato.

Dopo la rotativa troviamo una valvola elettropneumatica (V1) che si apre all'accensione della pompa e si chiude con il suo spegnimento; in caso di interruzione della corrente la valvola si chiude e isola la pompa rotativa dal resto del sistema in vuoto. Per proteggere ulteriormente la zona di alto vuoto dal backstreaming, la valvola è seguita da una trappola di assorbimento (ZT) riempita di granelli di zeolite. Alla trappola

segue un'altra valvola ad angolo VAT (V2) che permette di isolare la rotativa dal sistema; viene utilizzata durante il leak test, quando è necessario pompare il sistema attraverso il rivelatore di fughe.

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

La pompa turbomolecolare Seiko Seiki TP300 (TP) è a levitazione magnetica per cui non utilizza olio, il pannello di controllo della pompa è relativamente semplice e non prevede una riduzione automatica dei giri della pompa (Stand-by) tipico di altre pompe classiche, come ad esempio Balzers. Questo inconveniente è stato superato dotando il sistema di un by-pass (BP) che collega la pompa direttamente alla camera tramite un tombak avente una conduttanza molto bassa. Questo permette di raggiungere in camera pressioni di 10^{-3} - 10^{-1} durante lo sputtering mantenendo la pompa al massimo dei giri senza danneggiarla o affaticarla.

La pompa turbo non riparte se c'è un'interruzione di corrente per un tempo superiore ai 50ms, in questo caso il pannello della pompa è dotato di batterie che alimentano le bobine dei cuscinetti magnetici per far rallentare le palette. L'arresto della pompa in caso di black out rappresenta un grave problema perché il pompaggio si ferma e, nonostante il sistema rimanga sigillato e non ci siano problemi di contaminazione, rimane

bloccato fino a quando la pompa non viene riattivata. L'inconveniente sarebbe risolvibile con un controllo in remoto della pompa.

Il pannello della pompa turbo è collegato ad un pannello di controllo TCV103 Balzers da cui è possibile comandare l'apertura e chiusura della gate. Questo pannello è programmato in modo tale che la gate si apra solo quando la pompa ha raggiunto il massimo dei giri. Questo non risulta un problema se si raggiunge un vuoto preliminare in camera utilizzando il bypass. L'accorgimento è pericoloso solo nel caso in cui la camera non venga svuotata prima dell'apertura della gate per cui all'avvio del pompaggio il bypass deve sempre essere aperto. La gate rimane chiusa durante le rime fasi di pompaggio e l'accelerazione della turbo perché una buona evacuazione del sistema da sputtering per cavità acceleratrici deve avvenire molto lentamente soprattutto nella fase di flusso viscoso ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) quando è molto facile sollevare polvere o particolato nel sistema.

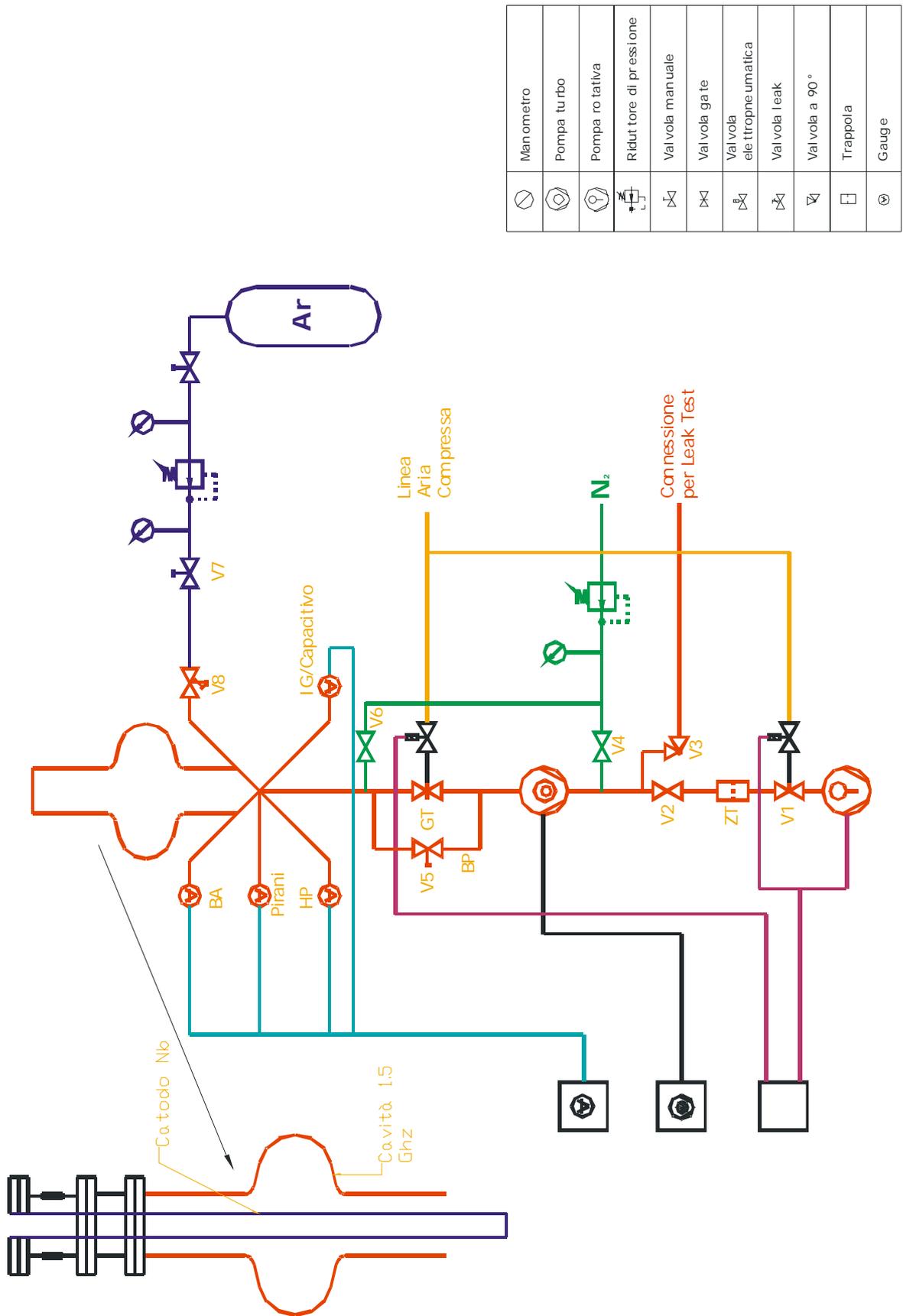
E' stata realizzata una configurazione di pompaggio per cui la gate si apre solo se vengono premuti in successione sul TCV103 il pulsante di interlock e poi quello di apertura; se il pulsante di apertura non viene premuto la gate non si apre automaticamente alla fine dell'accelerazione della turbo. La gate è inoltre programmata per chiudersi nell'eventualità che la pompa rallenti a causa di un rientro improvviso o di un'interruzione della corrente.

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

La camera da sputtering è stata idealmente divisa in tre zone: la base, la cavità e il catodo.

La base è connessa al sistema di pompaggio tramite la valvola gate ed è dotata di un oblò tramite cui è possibile monitorare visivamente il plasma. Alla base sono collegate tutte le seguenti gauge per la misura di pressione:

1. Bayard-Alpert IMR112 Balzers (10^{-3} - 10^{-8} mbar) BA,
2. Ion Gauge IMR 132 Balzers(10^{-6} - 10^{-13} mbar) IG,
3. Pirani TPR018 (10^3 - 10^{-3} mbar) PG,
4. Capacitivo CMR264 Pfeiffer(10^1 - 10^{-4} mbar) CG,
5. HP IMR132 Balzers(10^{-1} - 10^{-6} mbar).



	Manometro
	Pompa turbo
	Pompa rotativa
	Riduttore di pressione
	Valvola manuale
	Valvola gate
	Valvola elettropneumatica
	Valvola leak
	Valvola a 90°
	Trappola
	Gauge

Figura 0.8: Schema del sistema da sputtering.

Alla base arrivano due linee di gas, quella di azoto per di servizio il venting e quella di argon puro per lo sputtering. La linea di azoto consiste in tubi di polipropilene che si diramano in due direzioni: la prima, già citata, serve la zona dietro la gate, mentre la seconda entra in camera passando per un filtro (FN) ed una valvola (V6)UHV All-Metal Bakeable Varian. La pressione dell'azoto viene controllata all'inizio della linea tramite un regolatore di pressione a doppio stadio DACC121 AirLiquid.

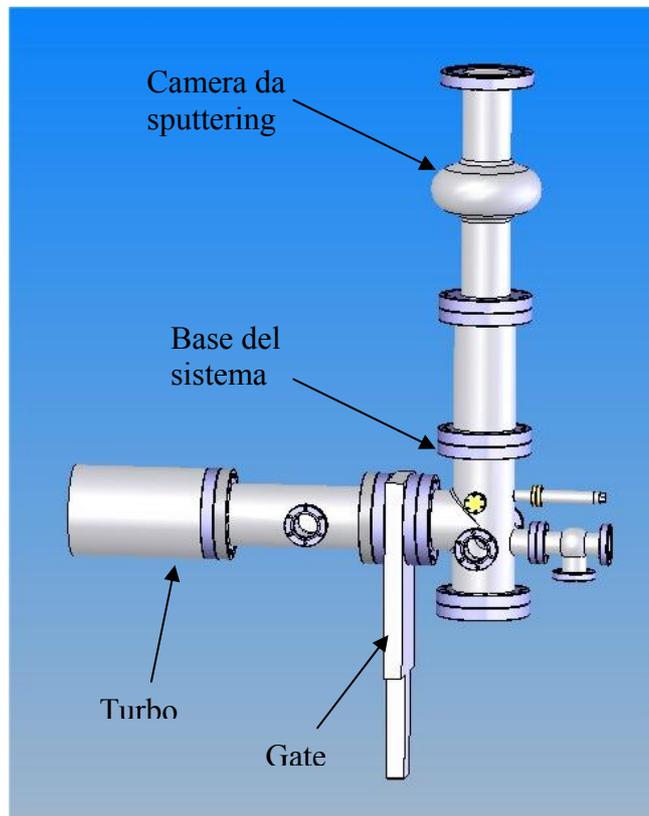


Figura 0.9: Disegno parziale del sistema da vuoto.

L'argon N60 (purezza 99,9999%) è "stoccato" in una bombola da 50 l fissata al sistema in modo da evitare il minimo movimento o sollecitazione ai tubi di acciaio inossidabile della linea. La connessione tra la bombola e la linea utilizza un sistema di Cajon, seguito da una valvola ad angolo all-metal (V7) e da una valvola di precisione all-metal dosing valve UDV140 Balzers (V8). La sequenza è necessaria perché la valvola di precisione non può essere chiusa completamente senza rischiare di danneggiarla nonostante quest'ultima abbia una conduttanza molto bassa che rende difficile l'evacuazione del tubo che la collega alla valvola V7. Per questo durante il pompaggio ed il baking la valvola di precisione rimane sempre aperta mentre la valvola all metal che la precede si apre solo per lo sputtering. Mettere una valvola di precisione per regolare il flusso di argon alla base della camera significa che la maggior parte del gas viene

immediatamente pompato e solo una piccola frazione di gas viene scambiata con la camera. In questo modo la pressione in camera è più stabile ed inoltre viene ridotta la contaminazione del film dovuta al gas.

La deposizione non avviene direttamente nella cavità di rame ma si utilizza una cavità di prova in acciaio, interamente tappezzata di campioni. Solo quando tutti i campioni mostreranno valori di T_c simili a quelli del bulk e RRR^1 superiore a 10, allora si passerà allo sputtering su rame.

La cavità in acciaio ha dimensioni standard per una cavità 1,5 GHz monocella, alle estremità sono state saldate due flangie CF100 per connetterla al sistema da vuoto. A livello dell'equatore la cavità è dotata di una flangia CF35 solitamente chiusa con un oblò utile a monitorare il plasma di questa zona, che è la più importante del sistema. All'interno della cavità vengono posti i portacampioni. Sopra e sotto la cavità sono state inserite due camere di altezza 25 cm che la separano dalla base e dal sistema del catodo. Questo accorgimento serve ad evitare che, durante lo sputtering, atomi si depositino su valvola e gauge e permette di usare un catodo di lunghezza superiore a quella della cavità in modo da poter depositare lungo tutta la sua superficie.

Il sistema del catodo è costituito da un isolatore CF100 e dall'assemblato del catodo di cui al paragrafo 2.3.2. In entrambe le configurazioni di sputtering il catodo è un tubo di niobio con una RRR ($R(300K)/R(10K)$: rapporto tra la resistenza a 300K e la resistenza residua a basse temperature:) superiore a 250. L'alta purezza è necessaria per ridurre le contaminazioni del film dovute al catodo. Durante lo sputtering il catodo è soggetto a bombardamento ionico e può arrivare a temperature di 1000-1500°C in funzione della potenza. Per evitare il superamento della temperatura di Curie del magnete che scorre nel catodo è sempre presente un sistema di raffreddamento ad acqua o ad aria.

Tutte le flangie della zona ad alto vuoto sono di tipo Conflat o Cajon con guarnizioni rispettivamente in rame e argento.

A sistema assemblato si è provveduto a determinare che non vi fossero eventuali fughe eseguendo un test da vuoto e si è provato a verificare il tasso di degasaggio delle superfici interne dopo dopo 18 h di baking.

Ricordiamo che ogni superficie a contatto con il vuoto mostra un'emissione di gas dovuta essenzialmente a quattro fattori²⁰:

Permeazione, cioè passaggio di gas attraverso la parete di separazione tra un ambiente a pressione maggiore ed uno a pressione più bassa,

Diffusione dalla massa interna del solido, che può essere di tipo interstiziale o attraverso le vacanze,

Desorbimento di molecole precedentemente adsorbite

Tensione di vapore del materiale componente la superficie stessa.

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

La velocità specifica di degassamento di un sistema viene espressa in termini di quantità di gas emesso per unità di tempo e di superficie, cioè in $(\text{Pa}\cdot\text{m}^3)/(\text{s}\cdot\text{m}^2)$ o in $(\text{mbar}\cdot\text{l})/(\text{s}\cdot\text{cm}^2)$ e dipende dal tipo di materiale considerato oltre che dalla sua storia. A titolo di confronto in Tabella 0-2 sono elencati i tassi di degassamento di camere da vuoto dopo alcuni tipi di trattamento termico.

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

Tabella 0-2: tasso di degassamento di camere da vuoto dopo alcuni tipi di trattamento termico (le unità di misura sono in $\text{mbar}\cdot\text{l}/(\text{cm}^2\cdot\text{s})^{21}$)

Per avere una stima del tasso di degassaggio del sistema completamente assemblato è stata adoperata la seguente procedura: si chiude la gate, in modo da sigillare la camera, e si misura l'andamento della pressione in camera con il passare del tempo). La pressione base è $1.7\cdot 10^{-9}$ mbar. Stimando una superficie interna pari a circa 0.4 m² ed un volume di 8.3 lt, si è calcolato il tasso di degassaggio come

$$\frac{dP}{dt} \times \frac{V}{A}$$

Il valore dP/dt è la velocità di risalita della pressione in camera ricavata interpolando linearmente la variazione di pressione con il passare del tempo (Figura 0.10). Dopo un baking di 35h a 150°C si è ottenuto un tasso di degassaggio pari a $8.4\cdot 10^{-14}$ $\text{mbar}\cdot\text{lt}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$. Il valore è buono per ottenere film superconduttivi di niobio.

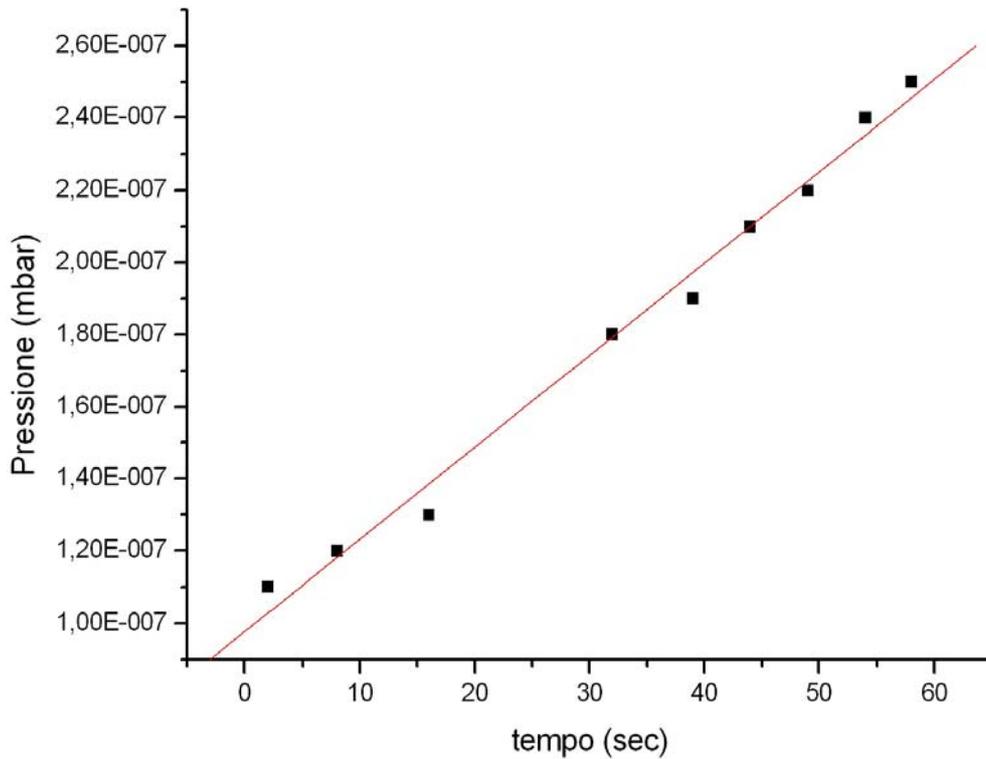


Figura 0.10: Calcolo del tasso di degasaggio del sistema dopo un baking di 35h.

1.9.1 Il catodo nelle due configurazioni

1.9.1.1 Magnetron Cilindrico

L'assemblato del catodo per lo sputtering con magnetron cilindrico è mostrato in

Figura 0.11. Il tubo di acciaio inossidabile, saldato ad una flangia CF100 e chiuso alla base tramite saldatura TIG, serve a sostenere il catodo di niobio e lo schermo di quarzo. Il contatto elettrico tra il catodo di niobio e il tubo di acciaio avviene attraverso punti di saldatura alla base del tubo, che ne aumentano il diametro esterno senza compromettere l'inserimento di un pezzo nell'altro. Un disco di niobio, fissato con una vite al tubo di acciaio previene la caduta del catodo.

Lo schermo di quarzo evita che l'isolatore venga metallizzato. Se non utilizzato, tutto il sistema del catodo viene lasciato in una clean room classe 1000 per mantenerlo pulito ed evitare che vi si depositi polvere.

All'interno del tubo di acciaio scorre un magnete permanente di Nd-Fe-B (Figura 0.12) fissato su un tubo di acciaio e isolato dal catodo tramite spaziatori di teflon che

fungono anche da centratori assieme ad un cappello forato in delrin posto all'estremità superiore del tubo. Attraverso il tubo che sorregge il magnete viene forzato un flusso di aria compressa a 7 bar per garantire un raffreddamento efficiente del magnete durante lo sputtering.

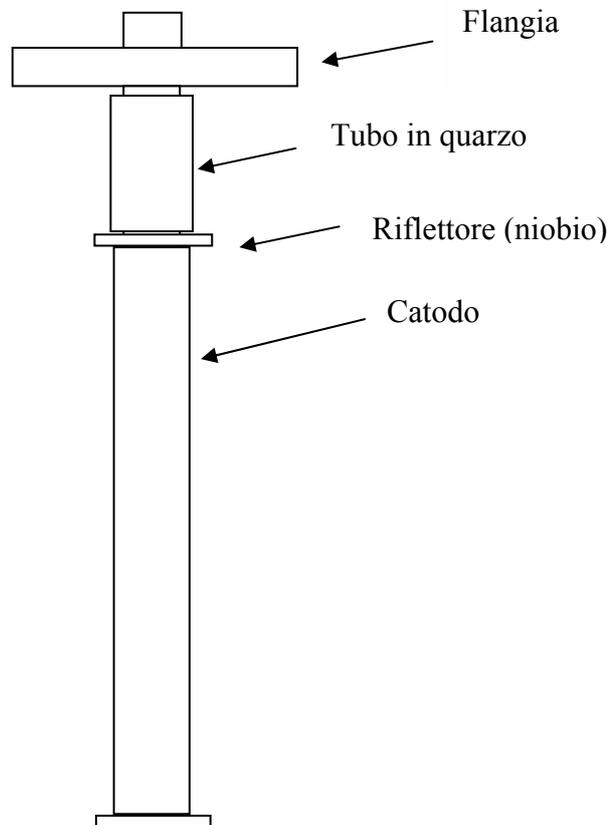


Figura 0.11: Assemblato del catodo nella configurazione magnetron cilindrico semplice

La movimentazione del magnete lungo tutto il catodo avviene tramite un pistone montato a lato della camera da sputtering e collegato al tubo del magnete tramite un'asta di alluminio. Il pistone si muove su e giù, comandato da una pulsantiera, ad una velocità regolabile dall'utente. L'asta di alluminio è collegata al pistone e al tubo del magnete con dei fori asolati per consentire una perfetta coassialità durante la discesa del magnete. Per conoscere in ogni istante la posizione del magnete si utilizza un pannello che riproduce la sagoma della cavità. L'asta che sorregge il magnete scorre il pannello con un indicatore.

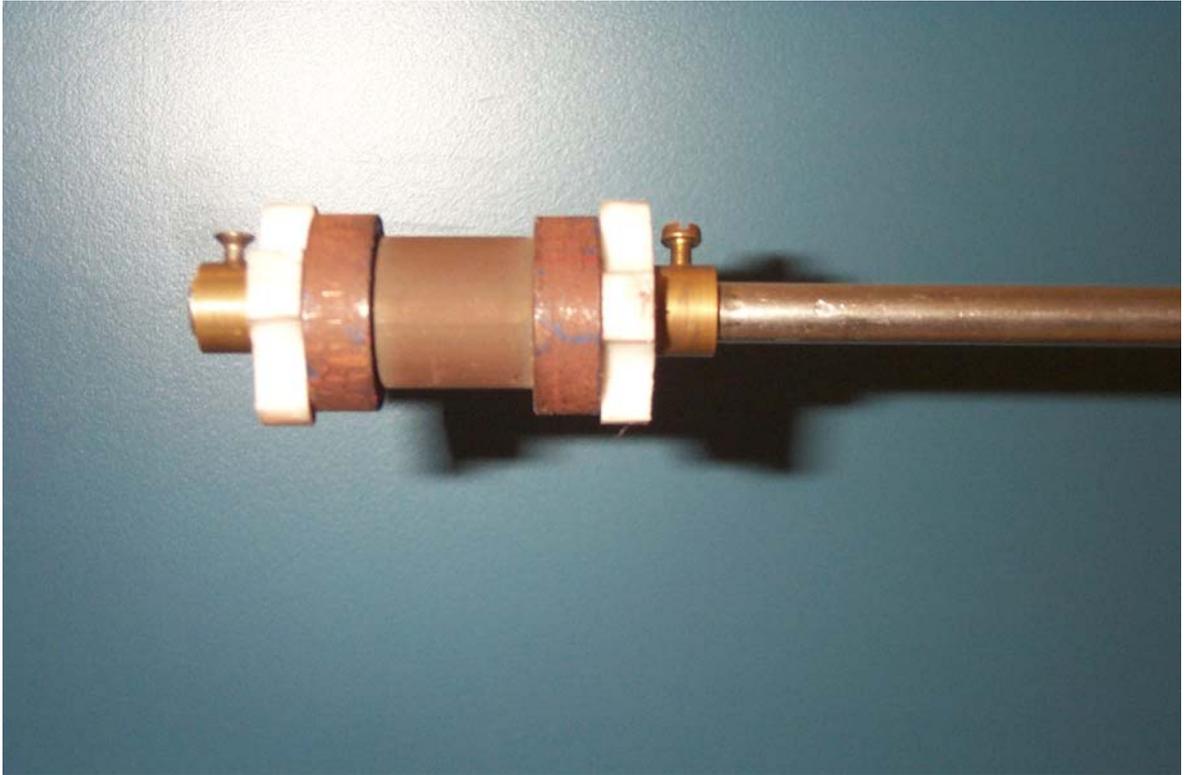


Figura 0.12: Foto del magnete utilizzato nella configurazione magnetron cilindrico. Il magnete è stretto tra due tondini di ferro per minimizzare la dispersione delle linee di campo.

1.9.1.2 Post Magnetron Cilindrico²²

Nella configurazione post magnetron cilindrico il sistema da vuoto è lo stesso, ma il campo magnetico è generato da quattro bobine esterne posizionate come in Figura 0.13. La distanza tra le due bobine centrali è detta gap.

Le due bobine più lunghe servono per il confinamento del plasma mentre le due bobine più corte fungono da specchio magnetostatico.

Durante la progettazione del magnetron si è utilizzata l'equazione empirica:

$$W = \frac{10 \cdot \sqrt{V}}{B}$$

V [V], B [G], W [cm]

che permette di calcolare le dimensioni delle alette W in funzione del campo magnetico e della tensione operativa¹⁶. W risulta poi essere l'estensione radiale del plasma intorno al catodo.

La camera viene ricoperta da lastre di ferro dello spessore di 1.2 mm modellate ad assumere la forma della cavità e fissate con delle fascette metalliche. L'idea alla base di questa configurazione è quella di far assumere al plasma la forma della cavità, forzando il campo magnetico a seguire il profilo della stessa.

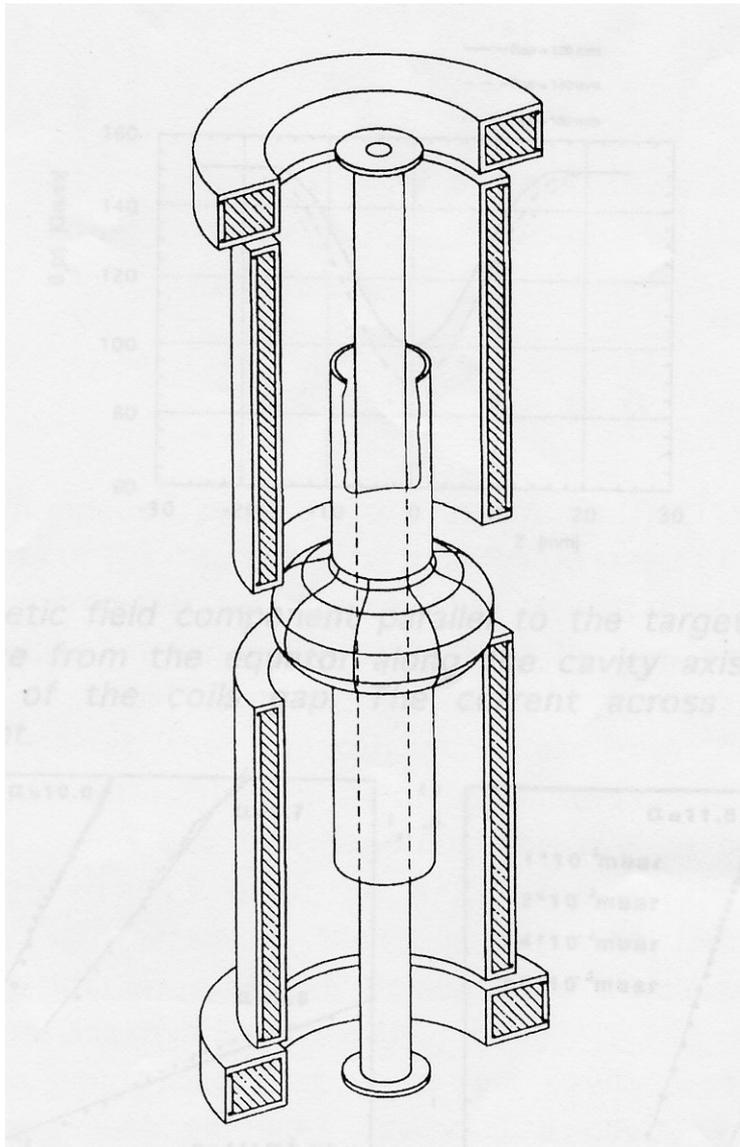


Figura 0.13: Assemblato del catodo e delle bobine nella configurazione post-magnetron cilindrico

Il plasma è strettamente confinato sulla superficie del target nella porzione parallela ai cut-off mentre non lo è a livello dell'equatore dove gli elettroni di ionizzazione vengono confinati dalle linee del campo magnetico. Lo sputtering dalle ali del catodo è trascurabile mentre la ionizzazione massima ha luogo al centro del magnetron. La distribuzione delle particelle emesse dal catodo è cosinusoidale (dipende dal coseno dell'angolo di emissione) e a basse pressioni gli ioni seguono traiettorie praticamente dritte. Lo sputtering avviene simultaneamente lungo tutto il catodo.

Cambiando la corrente di alimentazione delle bobine e la distanza tra le stesse è possibile far variare l'intensità e la forma del campo magnetico, il gap diventa così un parametro importante che influenza la qualità della deposizione perché determina l'entità

della penetrazione del plasma nella cella, la distribuzione dello spessore e l'effetto dello sbilanciamento del plasma.

Il catodo raggiunge temperature elevatissime durante lo sputtering per cui è necessario un raffreddamento ad acqua. Dato che il niobio tende ad ossidarsi, il flusso di acqua ha luogo solo nel tubo di acciaio e il catodo si raffredda per irraggiamento e non per conduzione. Lo scambio di calore tra i due tubi non è efficiente, poiché vengono a contatto in pochi punti, di conseguenza il catodo diventa incandescente e irradia la cavità aumentando in maniera incontrollata la temperatura del substrato.

1.9.2 Sistema di baking: bilanciamento e organizzazione

Per raggiungere livelli di vuoto ottimali per la deposizione di niobio è necessario effettuare un baking di tutto il sistema da vuoto. Il trattamento dura almeno 30h più il tempo necessario perché il sistema torni a temperatura ambiente, ma il vuoto migliora di due ordini di grandezza e passa da 10^{-7} mbar a 10^{-9} mbar.

Il trattamento di *baking* del sistema viene eseguito applicandovi all'esterno delle fasce riscaldanti o degli anelli riscaldanti stretti attorno alle flangie, alimentati a 220V e controllati in temperatura da termoresistenze. Gli elementi riscaldanti sono collegati a due unità UHV BAKING CONTROL in grado di attuare la regolazione e il controllo della temperatura. La scatola è in grado di regolare la temperatura di tre zone ed è dotata di un timer digitale con cui è possibile temporizzare il processo di riscaldamento.

La massima potenza ammissibile che ogni circuito è in grado di controllare è di 3,3 kW, ad una tensione pari a 230 VAC. La potenza elettrica massima assorbita dall'unità a pieno regime è di 10kVA trifasi.

L'unità permette di impostare una temperatura di baking per ciascuna zona ed è dotata di sistema di protezione automatico che interviene interrompendo l'alimentazione elettrica delle fasce riscaldanti al superamento di una temperatura di soglia, detta ALLARME, definita dall'utente; in tal modo è stato possibile effettuare trattamenti di *baking* notturni o comunque in momenti di assenza dell'operatore senza il timore di danni al sistema dovuti a guasti negli elementi riscaldanti.

Le connessioni tra le uscite controllate e gli elementi riscaldanti, le connessioni ai sensori di temperatura ed al sistema di protezione in caso di ALLARME (interlock), sono effettuabili dal pannello posteriore. La temperatura viene controllata attraverso sensori a

termoresistenza collegati alla scatola di controllo, da posizionare in corrispondenza dei riscaldatori

Il sistema è suddiviso in sette zone, sei delle quali collegate a due unità UHV BAKING CONTROL ed una autonoma. La suddivisione è stata effettuata tenendo conto di tre parametri:

- potenza dissipata dagli elementi riscaldanti,
- disposizione spaziale e dimensione delle componenti riscaldanti,
- temperatura che la zona può sopportare.

L'unità UHV BAKING CONTROL ha tre uscite che ammettono una potenza massima dissipata di 3.3kW per cui ciascuna zona va organizzata in modo da non superare tale potenza. Gli elementi riscaldanti sono localizzati su alcuni punti del sistema come le flangie o attorno alla camera per cui la maggior parte del riscaldamento avviene per conduzione. Per omogeneizzare la temperatura in tutte le zone e ridurre la dissipazione di calore si ricopre il sistema di fogli di alluminio riflettenti. La temperatura è controllata da una sola termoresistenza posta in un punto "strategico" della zona. Le componenti da riscaldare devono quindi essere vicine alla termocoppia e tutte di dimensioni simili in modo che il riscaldamento avvenga in maniera omogenea.

La maggior parte degli elementi da riscaldare è di acciaio inossidabile e sopporta temperature fino a 200°C ma ci sono anche zone in cui la temperatura è più critica, ad esempio la



Figura 0.14: durante il baking la cavità viene avvolta in cappotti riscaldanti

gate utilizzata ha un o-ring di viton per cui il riscaldamento non può superare i 120°C e anche l'isolatore ceramico va trattato a temperature inferiori ai 150°C.

Le sette zone di baking del sistema sono:

Zona 1: flangie del catodo e dell'isolatore ceramico

Zona 2: cavità lungo tutta la sua lunghezza e relative flangie

Zona 3: flangie della gate

Zona 4: flangie CF 35 delle gauges e CF16 delle valvole all-metal

Zona 5: la camera tra gate e cavità

Zona 6: la camera a cui si collega il by-pass, il tombak e le relative flangie

Zona 7: pompa turbomolecolare

Il riscaldamento della pompa turbomolecolare è autonomo e viene gestito con un interruttore della scatola di derivazione; il collare riscaldante funziona in coppia con un ventilatore che raffredda le componenti elettriche della pompa.

In tabella 2-3 sono elencate le temperature standard impostate per ciascuna zona.

Zona		Temperatura (°C)
1	Catodo	140
2	Cavità	160
3	Gate	100
4	Gauges e CF35	150
5	Precamera	150
6	By-pass	150
7	Pompa turbomolecolare	120

Tabella 0-3: Temperature di baking standard impostate per ciascuna zona

1.9.3 Sistema elettrico



Il sistema necessita di svariate apparecchiature alimentate a corrente, soprattutto pannelli di controllo della pompa turbomolecolare, lettori di gauges, e il pannello di apertura, chiusura e interlock della gate. Per una questione di praticità, ma soprattutto di sicurezza, si è pensato di convogliare tutte le prese degli strumenti ad un'unica scatola di derivazione.

Alla scatola arriva un cavo di alimentazione trifase (380) che viene convogliato ad una serie di prese poste sul pannello posteriore. La distribuzione della corrente è stata studiata in modo da suddividere equamente la potenza nelle tre fasi.



Figura 0.15: Interno della scatola di derivazione

Nella tabella sono elencate tutte le apparecchiature elettriche del sistema, a fianco sono annotate la potenza massima assorbita, il voltaggio e le simultaneità di funzionamento. In base a queste informazioni si è potuto stabilire la potenza massima di utilizzo del sistema e di conseguenza dimensionare la scatola di derivazione

	Watt	Volt	Ampere per fase	Simultaneità di funzionamento		
				Pompaggio	Baking	Sputtering
POMPE						
Rotativa	750	220	3.5	X	X	X
Turbo	550	220	2.3	X	X	X
BAKING						
Scatola 1	4000	380	12		X	
Scatola 2	4000	380	12		X	
Baking Turbo	200	220	1		X	
Ventilatore turbo	30	220	0.1		X	
GAUGE E VALVOLE						
Bayard-Alpert	70	220	0.3	X		
Ion Gauge	150	220	0.7	X		
Pirani	60	220	0.3	X		X
Gate	300	220	1.4	X		X
VENTILATORI						
6 ventilatori cavità	165	220	0.75			X
MOVIMENTAZIONE						
Motore	264	220	1.2			X
AUSILIARIE						
Omron	10	220	0.045			X
Fascie di baking	270	220	1.2		X	
Leak detector	1800	220	8	X		
Phon	2000	220	9			

Tabella 0-4: Apparecchiature elettriche del sistema, relativa potenza massima assorbita e simultaneità di funzionamento.

Nella fase di progettazione ho provveduto a suddividere il pannello frontale della scatola in otto zone:

1. magnetotermico quadrupolare 4x16A curva C che controlla l'alimentazione di tutta la scatola
2. fungo di protezione utile in caso di emergenza per togliere corrente a tutto il sistema. E' collegato al magnetotermico tramite uno sganciatore.
3. zona pompaggio
4. zona baking
5. zona gauge e gate (misurazione a apertura valvole pneumatiche)
6. zona ventilazione
7. zona movimentazione magneti
8. zona prese ausiliarie

All'accensione della scatola la corrente passa subito verso le scatole di baking e il pannello di controllo della pompa turbomolecolare, già dotati di un interruttore. La corrente fornita alle altre zone è gestita da sei interruttori.

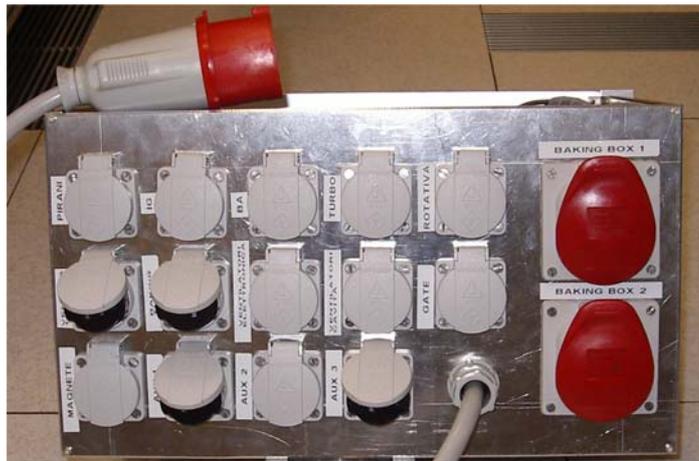


Figura 0.16: Pannello posteriore scatola di derivazione

La zona di pompaggio è controllata da un interruttore 16 A quadrupolare a due elementi che accende e spegne la pompa rotativa. Le altre cinque zone sono controllate interruttori luminosi 10 A a due elementi. A protezione dell'interruttore che controlla la zona ausiliaria è stato aggiunto un relè a bobina tra l'interruttore e le prese in modo che, se inavvertitamente si attacchi alla presa ausiliaria uno strumento che richieda una corrente troppo elevata non si bruci l'interruttore.

1.9.4 Isolamento termico

La coibentazione termica della camera durante il baking è mantenuta chiudendo il sistema con dei pannelli di spessore 10mm in policarbonato. Le temperature di baking arrivano intorno ai 200°C sull'acciaio per cui la temperatura intorno alla camera, nonostante la schermatura con fogli di alluminio è abbastanza elevata; il policarbonato è stato preferito al PVC perché ha una temperatura di massimo impiego continuo superiore (115°C). I pannelli servono anche per evitare che qualcuno o qualcosa si avvicini e tocchi il sistema durante il baking.

1.10 Portacampioni



Figura 0.17: Particolare dei portacampioni

I due portacampioni utilizzati sono strisce di larghezza 120 mm di acciaio inossidabile modellate ad assumere la forma interna della cavità. Vengono agganciati ciascuno a due vite saldate sulle pareti del cut off superiore e inferiore. Sono forati lungo tutta la loro lunghezza e ad ogni buco corrisponde una posizione del substrato.

I substrati su cui depositare vengono fissati con una rondella e agganciati con viti a brugola a testa conica e bullone come è visibile in Figura 0.17. La testa conica della vite fa sì che niente sporga dal portacampioni in modo che possa aderire perfettamente alle pareti della cavità. I campioni vengono etichettati in base alla posizione sul substrato e alla posizione rispetto al foro (U e D stanno per up and down, sopra e sotto il buco) es. 4D è un campione posizionato sul cut off superiore della cavità sotto il quarto foro.



Figura 0.18: I due portacampioni realizzati per sostenere i campioni di quarzo da ricoprire

La rondella scherma una parte del substrato in modo da poter misurare lo spessore del film depositato per differenza con la parte mascherata. Nelle zone superiori e inferiori della cella (tra l'iride e l'equatore) ad ogni vite corrispondono due campioni ma quello più lontano dal catodo è schermato dalla vite durante lo sputtering e non viene considerato attendibile.

1.11 Preparazione dei substrati

La scelta del substrato è fondamentale per la buona riuscita della deposizione. Il film depositato risente della morfologia del substrato e in qualche modo la riproduce seguendone la rugosità, i bordi di grano e i difetti. La crescita del film è inizialmente epitassiale e man mano che lo spessore aumenta il film adatta i propri parametri reticolari a quelli della sua struttura cristallina. Il risultato sono una serie di tensioni interne e una deformazione del reticolo del film rispetto a quello del materiale massivo. Queste deformazioni influiscono sulle caratteristiche del film, nel caso del niobio la questione verrà trattata approfonditamente nel paragrafo dedicato al commento dei risultati sperimentali. Oltre al mismatch reticolare, un altro parametro da considerare è la differenza di deformazione termica tra substrato e film. Eccessive differenze possono portare alla delaminazione del deposito qualora si sottopongano i campioni a riscaldamenti o raffreddamenti elevati.

Durante questo lavoro di tesi si è scelto di lavorare su tre tipi di substrati:

- Quarzo: vetrini 9x9 mm o 5x10 mm
- rame OFHC elettropulito: 5x10x1 mm
- rame OFHC elettropulito, trattato chimicamente e passivato: 5x10x1 mm.

La pulizia dei substrati è essenziale per la buona adesione del film per cui in seguito verranno descritti i trattamenti effettuati sui diversi tipi di substrati utilizzati

La maggior parte delle deposizioni è stata effettuata sui vetri di quarzo. La procedura di pulizia dei vetri è la seguente:

- lavaggio con acqua deionizzata e sapone neutro in vasca ad ultrasuoni,
- risciacquo con acqua deionizzata,
- lavaggio con acqua deionizzata in vasca ad ultrasuoni,
- risciacquo con alcol etilico,
- “stoccaggio” in alcol etilico in contenitori di polietilene.

Due deposizioni sono state effettuate sui campioni di rame. Sei substrati per tipo sono stati ricoperti durante lo stesso run in modo da poter confrontare film formati nelle stesse condizioni. Depositare su rame ha lo scopo di riprodurre le condizioni di deposizione utilizzate per le cavità niobio-rame. In realtà la temperatura di deposizione non è la stessa perché non è possibile raffreddare i campioni all'interno della cavità e la dispersione termica dovuta al contatto con la parete di acciaio della camera è estremamente bassa in vuoto.

Purtroppo le proprietà elettriche di film di niobio su rame non sono misurabili con i metodi di tipo resistivo per cui sono stati caratterizzati solamente tramite analisi diffrattografiche e foto SEM.

Ciascun pezzo è ricavato dalla stessa lastra di rame. Dopo il taglio i pezzi vengono lavati ad ultrasuoni per rimuovere i residui di lavorazione e spazzolati con mole Scotch-Brite per una prima finitura meccanica della superficie.

L'elettropulitura avviene in una soluzione di acido fosforico e butanolo, a freddo e senza agitazione. I pezzi vengono legati con del filo di rame ad una placca sempre di rame OFHC, il catodo è dello stesso materiale della placca.

Il trattamento chimico effettuato su metà dei campioni elettropuliti avviene in una soluzione di acqua deionizzata, acido sulfamico, acqua ossigenata, butanolo e citrato d'ammonio. Le superfici trattate chimicamente sono talmente reattive che una repentina passivazione in una soluzione di acido sulfamico è necessaria perché non si contaminino immediatamente appena estratti dal bagno.

1.12 Protocollo di lavoro: parametri e condizioni di sputtering

Dopo numerose discussioni e un'attenta documentazione a riguardo²³, si è deciso di applicare il protocollo di lavoro descritto in dettaglio nei prossimi paragrafi: la cella centrale e i cut-off vengono ricoperti durante un unico run ma con parametri di deposizione (pressione, corrente) differenti, prima dello sputtering un trattamento di baking è necessario per raggiungere vuoti molto spinti

1.12.1 Preparazione del sistema

Inseriti i portacampioni nella cavità si chiude il sistema introducendo il catodo. L'operazione è molto delicata e va evitato che durante l'inserimento il catodo strisci sulle pareti della cavità o sulle viti sporgenti dei portacampioni. Il catodo viene sollevato con un carro ponte e inserito lentamente dopo essere stato centrato sopra la cavità. L'apertura e chiusura del sistema avviene esclusivamente per inserire ed estrarre i campioni per ridurre al minimo la contaminazione della camera e del catodo.

1.12.2 Pompaggio

Una volta montato il catodo e effettuato il serraggio da vuoto, si può iniziare il pompaggio. Si accende la pompa rotativa e si fa partire la turbomolecolare che impiega circa 20 minuti per arrivare a regime. Durante la prima fase di pompaggio è facile che la polvere presente nel sistema si sollevi perché si è ancora in regime viscoso. Il pompaggio deve avvenire lentamente attraverso il by-pass in modo che il sistema impieghi almeno un'ora per raggiungere la pressione di 10^{-3} mbar. A questo punto la pompa turbomolecolare è sicuramente a regime ed è possibile aprire la gate e chiudere il by-pass. La pressione passa immediatamente a 10^{-6} mbar e raggiunge 10^{-7} mbar in tre ore.

1.12.3 Baking

Si è visto che un baking efficace deve durare più di 30 ore e successivamente il sistema viene lasciato raffreddare almeno 15 ore. Le termocoppie vengono fissate ciascuna alla propria zona; solitamente sono incastrate tra il collare o la fascia riscaldante e la camera e, se possibile, vengono strette tra due fogli di rame per favorire la conduzione

termica e l'omogeneità della temperatura. Durante questa fase la valvola leak è completamente aperta.

Se la procedura è avvenuta correttamente il sistema raffreddato arriva sempre ad un vuoto non superiore a 2×10^{-9} mbar.

1.12.4 Deposizione con magnetron cilindrico

L'alimentatore è controllato in corrente, il gas utilizzato è Argon puro al 99,9999%. La deposizione avviene in più step. Il flusso di Argon viene regolato tramite la leak valve e la pressione in camera si controlla con la gauge capacitiva. Durante tutto il processo il plasma viene monitorato attraverso gli oblò della camera. L'aria compressa viene forzata nel tubo di acciaio che sorregge il catodo ad una pressione di 7 bar.

Per rimuovere lo strato di ossido formatosi sulla superficie del catodo durante l'esposizione all'aria viene effettuato un pre-cleaning scorrendo il magnete lungo tutta la lunghezza del catodo salendo e scendendo una volta per la durata di 6 minuti e mezzo. I parametri di deposizione sono pressione 1×10^{-2} mbar e corrente di 1 A. Lo spessore corrispondente a questa fase è di circa 0.2 μm . Questo film molto sottile oltre a ripulire il catodo funge da getter per i gas residui in camera, si tratta sicuramente di un film sporco ma influenzerà poco le proprietà elettriche dell'intero film depositato perché verrà coperto da uno strato almeno otto volte più spesso.

Un'altra fase del pre-cleaning riguarda la deposizione di film-getter nelle camere sopra e sotto le flangie della cavità, questi film servono a ripulire ulteriormente la camera di gas residui. Si localizza il magnete prima sopra poi sotto le flangie della cavità, la pressione è mantenuta costante ma si aumenta la corrente a 1,6 A in modo da aumentare il rate di deposizione. Le due deposizioni durano 2 minuti poi il plasma viene spento.

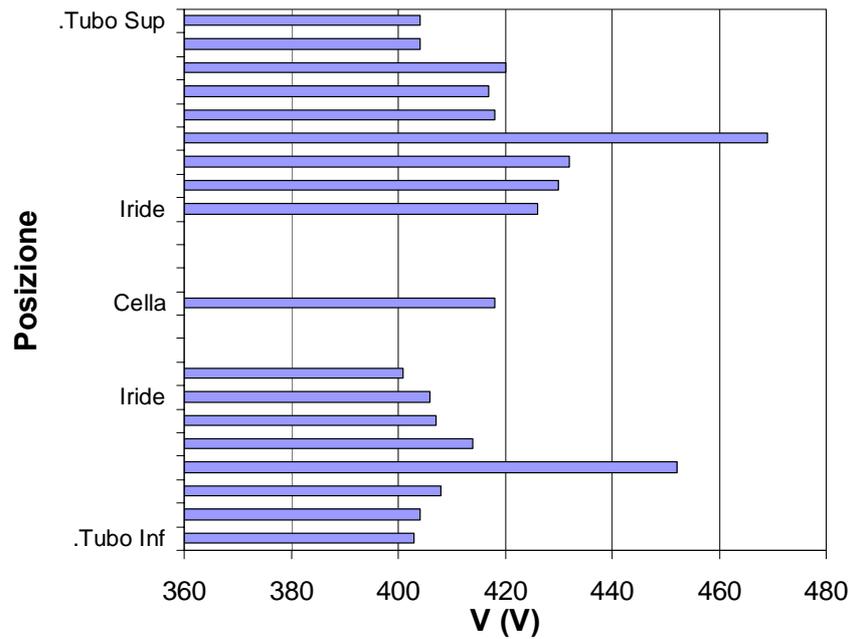


Figura 0.19: Andamento del voltaggio durante lo sputtering

La deposizione effettiva inizia dalla flangia superiore, il magnete si muove lungo il tubo in nove posizioni equidistanti. I parametri di sputtering per i beam-tube sono: pressione 10^{-2} mbar, Corrente 1 A, tempo per ogni step 1 min e 45 sec. Il voltaggio oscilla tra 400 V e 440 V come si vede in Figura 0.19 e aumenta visibilmente in due punti che corrispondono alle saldature dei tubi di acciaio della camera.

La stessa procedura viene ripetuta nel beam-tube inferiore, sempre partendo dalla flangia e muovendo il magnete verso la cella.

Spenta la scarica il magnete viene posizionato al centro della cella. I parametri di sputtering in questa posizione sono: pressione $1,5 \times 10^{-3}$ mbar, corrente 3 A, tempo 15 min. Senza raffreddamento la temperatura della camera raggiunge i 250°C per la camera di acciaio non è comunque un problema.

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

Posizione	Numero di Step	Tempo per ogni step	Pressione di Argon	Corrente
Beam-tube superiore	9	1 min 45 sec	1×10^{-2} mbar	1 A

Cella	1	15 min	1.5×10^{-3} mbar	3 A
Beam-tube inferiore	9	1 min 45 sec	1×10^{-2} mbar	1 A

Tabella 0-5: Riepilogo parametri di deposizione

1.12.5 Deposizione con post-magnetron cilindrico

In un unico step è possibile ricoprire interamente la cavità. Le bobine vengono alimentate a due a due in serie. Le bobine centrali 2-3 (Figura 0.20) sono alimentate ad 1A mentre quelle esterne 1-4 a $2A^{24}$.

Il sistema di bobine è sostenuto con il carroponete e viene centrato rispetto alla camera prendendo come riferimento l'equatore della cavità. Il gap tra le bobine centrali è $G=115\text{mm}$. Le bobine si scaldano durante il funzionamento per cui vengono accese appena prima di far partire il plasma e solo per il tempo della deposizione. E' in previsione l'installazione di ventilatori per il raffreddamento sia della camera che delle bobine.

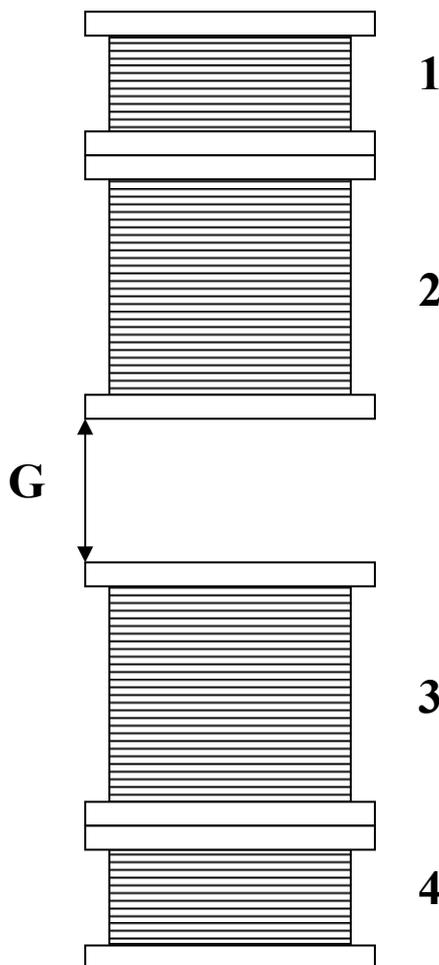


Figura 0.20: Disegno schematico del sistema di bobine per configurazione post-magnetron cilindrico

La pressione di argon viene controllata tramite la valvola leak, i parametri di processo sono: pressione di argon 3.5×10^{-2} mbar, corrente al catodo 7 A. Il plasma è controllato in corrente. La deposizione dura 15 minuti. Il raffreddamento ad acqua è costante e viene spento mezz'ora dopo la fine della deposizione. Il sistema impiega almeno un giorno per raffreddarsi completamente

Apparati di misura e caratterizzazione utilizzati

Questo terzo capitolo descrive le tecniche di caratterizzazione utilizzate durante il lavoro di tesi.

1.13 Sistema di misura di proprietà elettriche

1.13.1 Generalità

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

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

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

Come già accennato al paragrafo 1.2.1, la resistenza elettrica al di sopra della temperatura di transizione è composta dalla somma di due termini²⁵:

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

dove $R_{ph}(T)$ è la resistenza causata da collisioni elettrone–fonone e decresce con la temperatura in quanto le vibrazioni reticolari vengono progressivamente inibite;

R_{res} è la resistenza residua indipendente dalla temperatura.

Il Rapporto di Resistività Residua (RRR) è definito come:

$$\begin{aligned} RRR &= \frac{R(300\text{ K})}{R(10\text{ K})} = \frac{R_{ph}(300\text{ K}) + R_{res}}{R_{ph}(10\text{ K}) + R_{res}} \approx \frac{R_{ph}(300\text{ K}) + R_{res}}{R_{res}} = \\ &= 1 + \frac{R_{ph}(300\text{ K})}{R_{res}} = 1 + \frac{\rho_{ph}(300\text{ K})}{\rho_{res}} \end{aligned} \quad \text{Eq. 0-1}$$

$\rho_{ph}(300K)$ è costante e vale $15 \mu\Omega\cdot\text{cm}$. Il terzo passaggio è giustificato dal fatto che a 10K la resistività fononica è trascurabile.

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

La temperatura di transizione $T_c \pm \Delta T_c$ viene calcolata, dopo aver ottenuto tutta la curva di resistenza, attraverso la formula:

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

definendo $T_{(90\%)}$ come la temperatura alla quale la resistenza ha un valore pari al 90% di quella prima dell’inizio della transizione,

$T_{(10\%)}$ come la temperatura alla qual la resistenza è il 10% di quella sopra la transizione.

ΔT_c rappresenta l’incertezza sulla stima della temperatura critica.

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

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

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

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

1.13.2 Apparato di misura

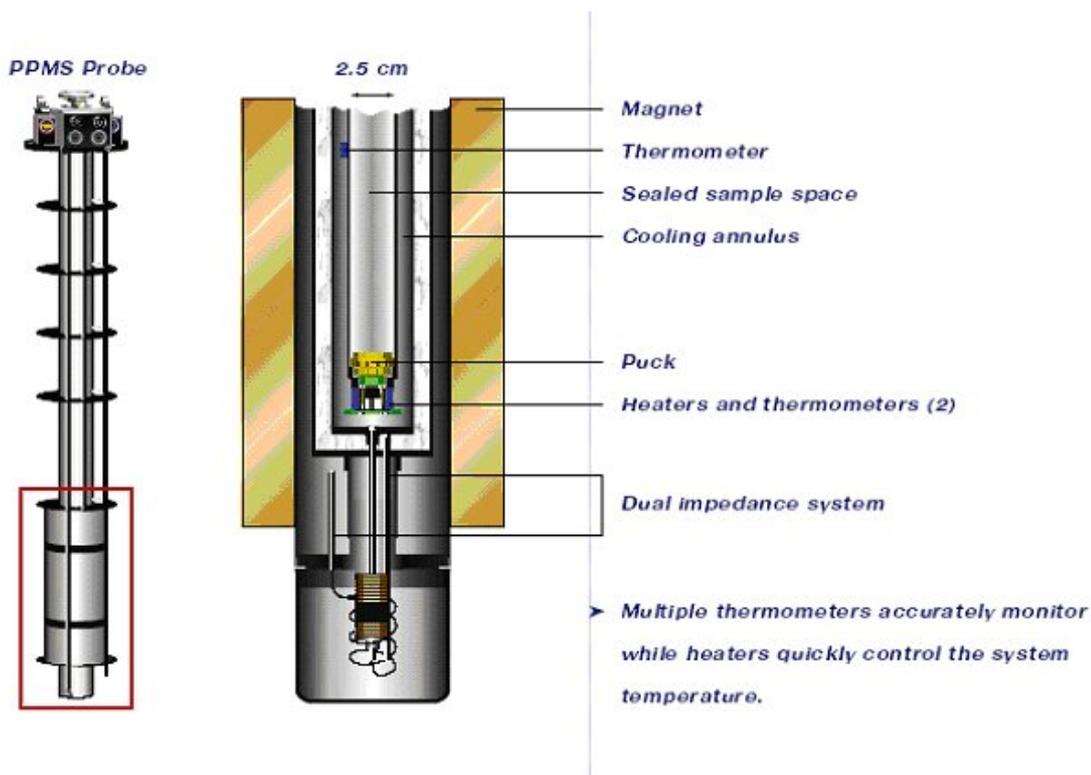


Figura 0.1: Struttura interna del sistema PPMS

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

La temperatura è riportata con un'accuratezza del $\pm 0.5\%$ ed ha una stabilità minore dello 0.2% per temperature inferiori ai 10 K e 0.02% per temperature superiori ai 10 K. La velocità di variazione della temperatura può variare tra 0.01 e 12 K/min.

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

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

Per effettuare le misure i campioni vengono fissati su un portacampioni di rame OFHC (Figura 0.3) di 2,3 cm di diametro che permette di mantenere un'alta uniformità termica. I contatti sono placcati in oro per evitare l'ossidazione.

Le proprietà elettriche misurate sono: temperatura critica del film superconduttivo T_c , Residual Resistivity Ratio (RRR) e l'andamento della resistenza o della resistività con la temperatura tra 300 K e 9 K.

La scansione lungo il range di temperatura impostato avviene automaticamente tramite una sequenza di istruzioni definita dall'utente. La tipica sequenza di scansione utilizzate è riportata in Appendice ed è stata ottimizzata in collaborazione con Silvia DeAmbrosio durante il lavoro di tesi.

1.13.3 Principio di funzionamento del criostato

Nel criostato il controllo della temperatura del campione avviene attraverso un anello di raffreddamento (cooling annulus) che comunica con il bagno di elio tramite un capillare (*impedance tube*, Figura 0.2).

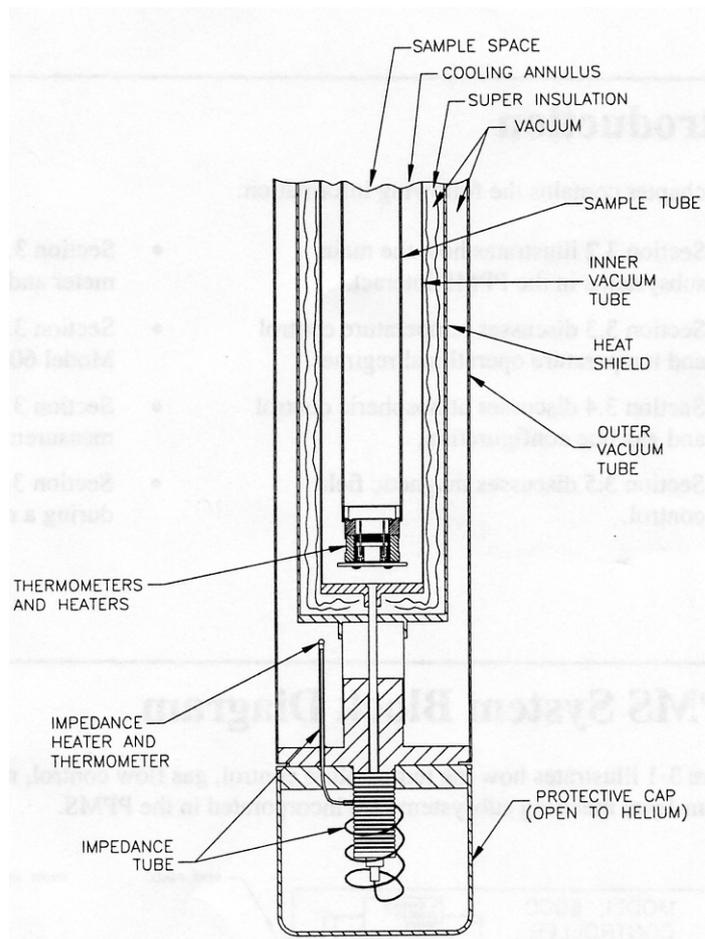


Figura 0.2: Componenti per il controllo della temperatura nella camera PPMS

Il campione è collegato termicamente all'anello di raffreddamento attraverso le pareti della camera e il portacampioni; la sua temperatura viene costantemente monitorata da un termometro al platino e un termometro NTC (Negative Temperature Coefficient) montati sotto i connettori elettrici del portacampione.

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

Temperature fino a 4,2 K vengono raggiunte, con rate variabili, pompando gas freddi di elio dal criostato verso l'anello di raffreddamento e tutto intorno la camera del campione. Per garantire un rapido controllo termico le valvole di controllo del flusso e le resistenze utilizzano le letture dei termometri come segnali di feedback.

1.13.4 Procedura di installazione e misura

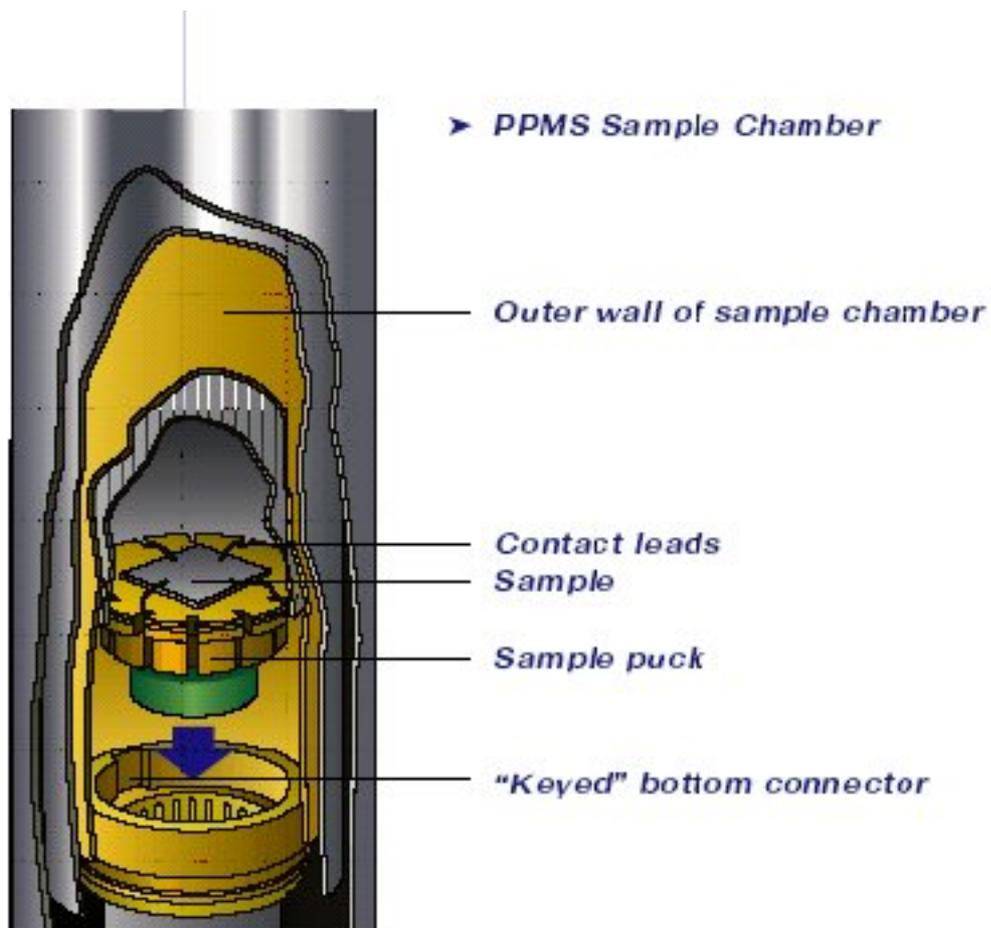


Figura 0.3: Inserimento del pannello

1. Sul film vengono saldati quattro punti di indio e lo stesso sui contatti del puck. La punta del saldatore è mantenuta sotto i 200 °C. Nello spazio riservato al campione si posiziona un quadrato 10x10 mm di carta da sigarette, in modo tale da garantire l'isolamento elettrico nel caso il campione sia metallizzato sui bordi. Questo accorgimento introduce un isolamento termico trascurabile. Il campione viene fissato con una goccia di Apiezon N-Grease per favorire la conduzione termica e collegato ai contatti del puck saldando con indio sui rispettivi punti di saldatura sul campione.
2. Per verificare che i contatti funzionino si utilizza una test station che permette la misura di resistenza a temperatura ambiente tramite un tester o in remoto tramite computer.
3. Prima di riportare la camera a pressione atmosferica si attende che la temperatura raggiunga i 300 K e si stabilizzi. All'apertura un flusso di elio gassoso esce dalla camera evitando che aria ed umidità ristagnino all'interno.
4. Il portacampioni viene inserito con l'asta in dotazione allo strumento che permette l'aggancio e sgancio rapido del puck.

1.13.5 Ottimizzazione dei parametri di misura

Per ottimizzare i parametri di misura e ottenere la curva di resistenza migliore si è

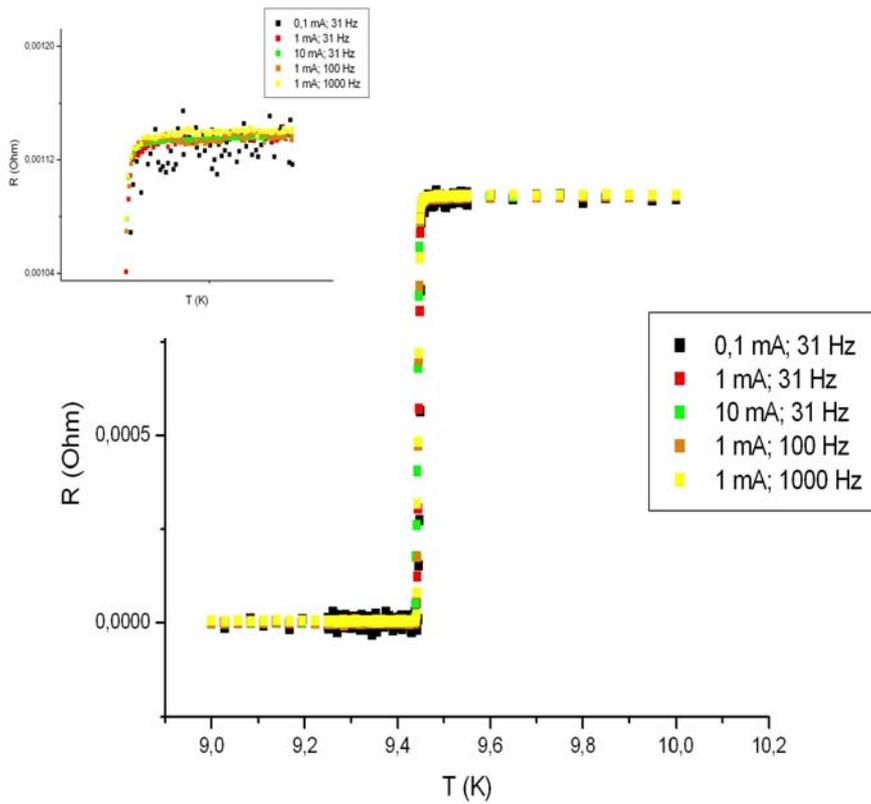


Figura 0.4: Misure di resistenza verso temperatura a correnti e frequenze diverse

provato a confrontare misure sullo stesso campione effettuate con impulsi e frequenze di valori diversi.

I parametri utilizzati per le misure sui film di niobio depositati per questo lavoro sono:

- corrente: 1mA
- frequenza 100 Hz

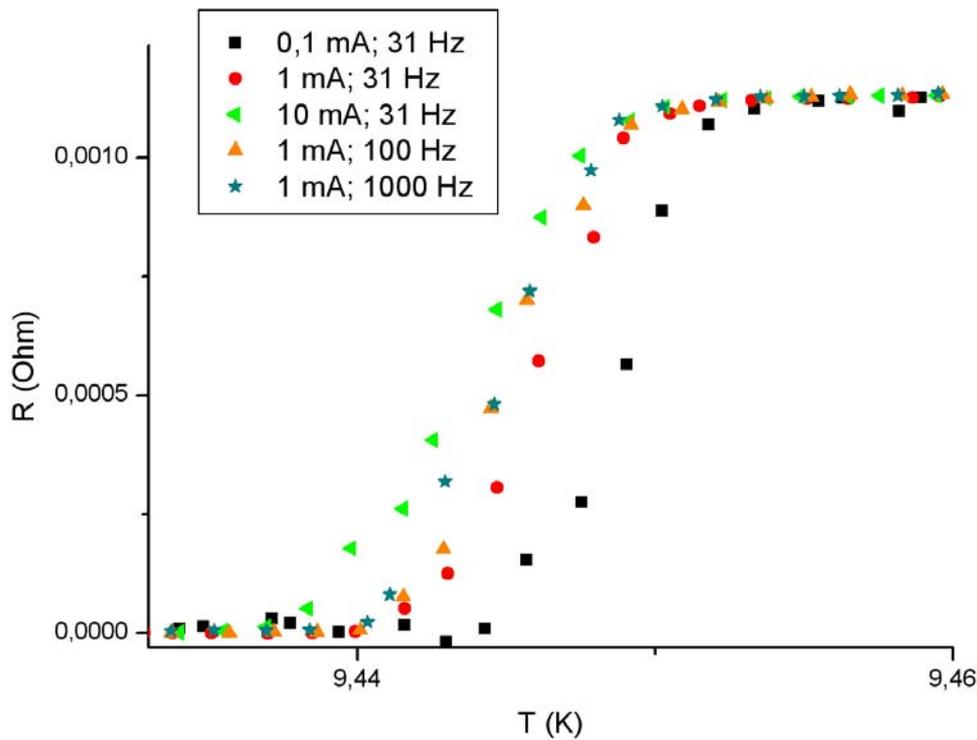


Figura 0.5: Particolare della transizione misurata a correnti e frequenza diverse

Per diversi parametri di misura la T_c varia sensibilmente ma sempre all'interno della larghezza della transizione (Figura 0.5). Si nota invece che i valori di resistenza sono molto più stabili per correnti di impulso superiori a 1mA (Figura 0.4).

Purtroppo per valori così alti di corrente, necessari per ottenere una misura stabile a temperature sopra la transizione si è registrato un leggero riscaldamento del campione che sposta la transizione verso valori più bassi introducendo un errore massimo di 0,005 K.

1.14 Sistema per misure di resistività

La preparazione del campione per misure di resistività rende il campione inutilizzabile per successive analisi; non è inoltre necessaria per la caratterizzazione dei film di niobio tramite T_c e RRR per cui la procedura è stata effettuata su pochi campioni. Lo scopo è quello di misurare la resistività a temperatura ambiente e verificare il valore della componente fononica a 300 K.

Per le misure di resistività è necessario conoscere il percorso della corrente e più precisamente la sua lunghezza e sezione. La prerogativa di tale misura è perciò quella di

creare un percorso obbligato per la corrente togliendo per attacco chimico il resto del niobio.

Per mascherare una porzione sottile, circa 20 μm , di film viene utilizzato del fotoresist reso più viscoso lasciandolo all'aria per una giornata. La viscosità permette di creare fili sottilissimi delle dimensioni di decine di micrometri. Questi fili, appoggiati delicatamente sul campione, aderiscono perfettamente al niobio e lo mascherano durante l'attacco chimico.

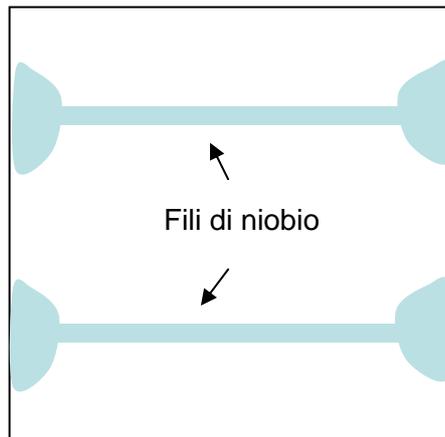


Figura 0.6: Schema esemplificativo di come si presenta un campione dopo la preparazione per misure di resistività

L'etching del niobio si effettua con una soluzione di acido fosforico, nitrico e fluoridrico. Il risultato è schematizzato in Figura 0.6, le gocce ai lati di ciascun filo sono le zone in cui verranno saldati i quattro contatti. Su ogni campione sono state mascherati due percorsi alcuni ma alcuni si sono spezzati durante il trattamento chimico(Figura 0.7).

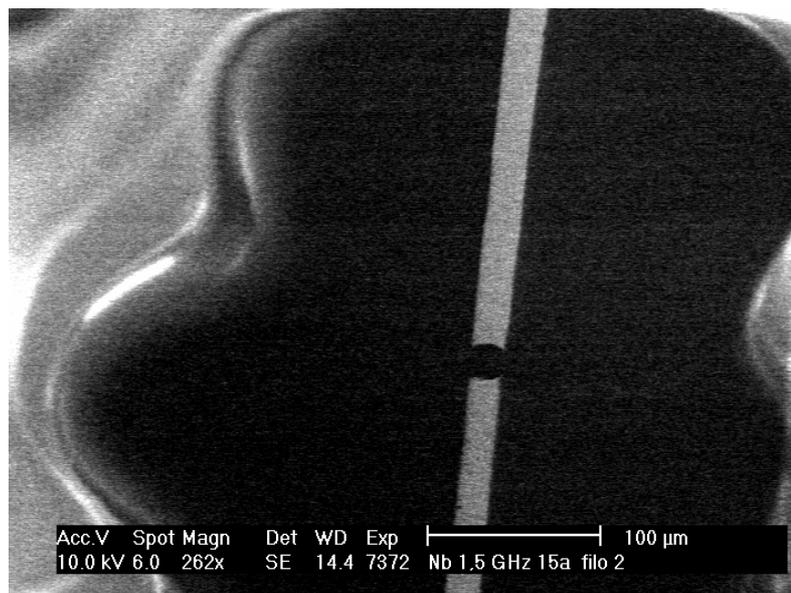


Figura 0.7: Interruzione di un filo di niobio (foto SEM)

In alternativa ai fili di fotoresist è stata utilizzata un'altra tecnica ancora più artigianale: un capello molto fine viene intinto di fotoresist e, tenuto ben teso, viene appoggiato delicatamente alla superficie del campione. Ne risulta un ricoprimento della larghezza di circa cento micrometri ma molto resistente all'etching successivo.

La larghezza e la lunghezza del percorso sono state misurate con un proiettore di profilo V-128 Nikon utilizzando ingrandimenti 20x e 50x. Sono state effettuate più misure di larghezza lungo il filo, poi mediate per ottenere il valore da utilizzare nel calcolo della resistività. Lo spessore è stato misurato con il profilometro di cui al paragrafo 3.6.

La misura di resistività procede poi come una normale misura ai 4 contatti già descritta al paragrafo 3.1.1.

1.15 Diffrattometro

Per identificare e caratterizzare i film 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.

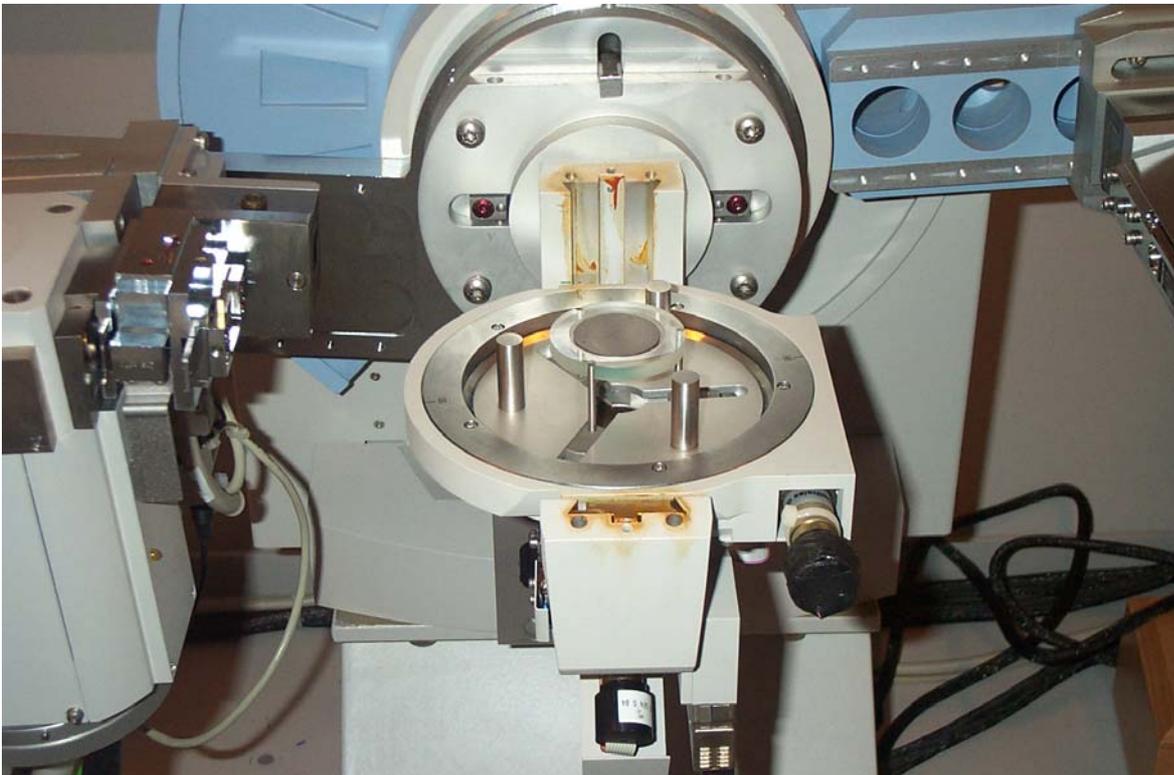


Figura 0.8: Culla di Eulero per misure di tessiture.

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.

I film di niobio depositati per *sputtering*, sono generalmente costituite da un elevato numero di cristalliti. L'ipotesi che i cristalli che compongono un materiale siano orientati con distribuzione casuale è un'approssimazione troppo restrigente, in quanto numerose cause fisiche contribuiscono ad impartire orientazioni preferenziali dei piani cristallini, che comunemente vengono indicate con il termine *tessiture*²⁶. Per verificare l'esistenza di orientamenti preferenziali dei film rispetto al substrato e determinare la loro dipendenza dalla posizione occupata nella cavità sono state effettuate analisi di tessiture utilizzando il diffrattometro con una culla portacampioni che possa esplorare lo spazio di Eulero²⁷.

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

una rotazione Ψ attorno all'asse OZ

una rotazione ϑ attorno al nuovo asse OY₁ definito dalla prima rotazione

una rotazione Φ attorno al all'asse OZ₂ definito dalle due rotazioni precedenti.

Gli angoli Ψ , ϑ , Φ sono detti *angoli di Eulero*²⁸.

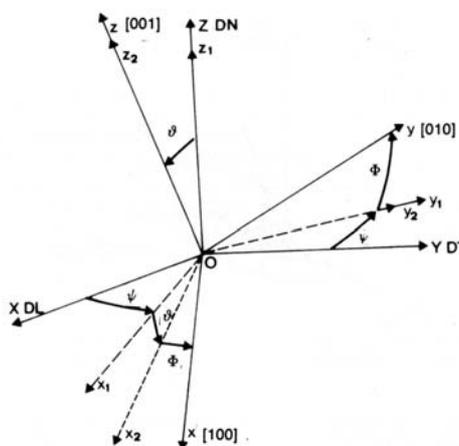


Figura 0.9 definizione degli angoli di Eulero in un cristallo rispetto alla terna di assi di riferimento solidali con il campione

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

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

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

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

4. Dopo una rotazione completa di Φ , il campione viene inclinato di $\Psi = 5^\circ$ e si effettua una nuova scansione completa di Φ .
5. La misura procede in questo modo finché Ψ non vale 90° , a questo punto l'analisi è completa.

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

1.16 Microscopio a Forza atomica

Un microscopio con sonda a scansione (Scanning Probe Microscope – SPM) è uno strumento capace di fornire informazioni fedeli sulla topografia tridimensionale del campione, cioè sul rilievo altimetrico della superficie, espresso come deviazione punto per punto da una superficie piana ideale²⁹. Tutti i tipi di SPM hanno in comune il fatto che utilizzano un dispositivo piezoelettrico per variare la posizione (x,y) di un sensore a punta sulla superficie del campione da analizzare e la distanza (z) tra la punta e la superficie; il segnale generato dal sensore viene poi utilizzato per costruire un'immagine tridimensionale attraverso un computer interfacciato al microscopio.

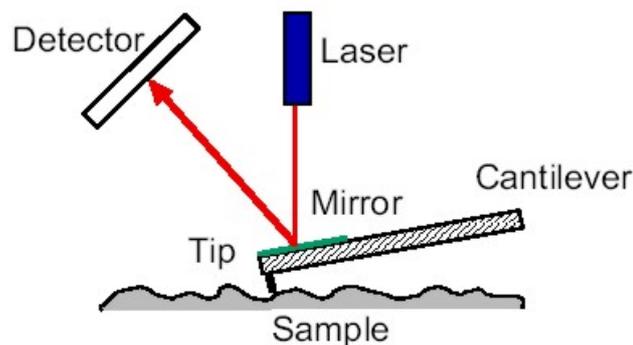


Figura 0.10: principio di funzionamento di un microscopio a forza atomica (modalità in contatto).

In un Microscopio a Forza Atomica (AFM) il segnale che genera l'immagine del campione è prodotto dalla forza di interazione tra gli atomi superficiali del campione stesso e della punta. Comunemente, il sensore utilizzato consiste in una microleva estremamente flessibile, detta *cantilever*, su cui viene fissata ad un'estremità una punta molto sottile e in un raggio laser che colpisce una superficie riflettente posta sul retro del *cantilever* stesso;

durante la scansione, la punta viene traslata sopra la superficie del campione e, se esiste una forza di interazione, la leva si flette facendo deviare il raggio laser riflesso. Il sensore di forza è costituito da un fotodiode a due o quattro quadranti, quando la punta si muove sopra le asperità del campione il punto di incidenza del raggio riflesso sul sensore cambia posizione generando un segnale di sbilanciamento tra un quadrante e l'altro in funzione della forza con cui la punta interagisce con il campione.

In Figura 0.10 è mostrato uno schema del funzionamento del microscopio a forza atomica: la punta scorrendo sul campione si flette e il movimento si ripercuote sul raggio riflesso dallo specchio posto sul retro del *cantilever*.

L'acquisizione dell'immagine può avvenire misurando semplicemente la tensione del fotodiode senza intervenire sulla coordinata z (modo ad *altezza costante*) oppure utilizzando il segnale stesso come retroazione per controllare l'altezza della punta rispetto al campione in modo da mantenere sempre costante la forza di deflessione sulla leva (modo a *forza costante*). Questa seconda modalità è preferibile perché si ottiene una migliore linearità del segnale.

Approssimando il potenziale di interazione fra due atomi nella usuale forma di *Lennard-Jones*¹:

$$U(R) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right]$$

si nota che esiste una zona a bassa distanza R in cui il potenziale è repulsivo, mentre una zona a distanze maggiori in cui questo è attrattivo, di conseguenza è possibile utilizzare il microscopio a forza atomica in due diverse modalità: *contatto*, quando si sfrutta il potenziale repulsivo tra atomi della punta e del campione e quindi la leva tende a flettersi allontanandosi dalla superficie; *non contatto* nella situazione opposta. Nell'acquisizione in non contatto le forze in gioco sono diversi ordini di grandezza minori rispetto a quella in contatto, perciò anche la sensibilità dello strumento è molto più bassa, di conseguenza la modalità in contatto è preferibile a meno che non si misurino campioni molto delicati che rischiano di danneggiarsi nei contatti con la punta.

Nel caso dei film di niobio le immagini sono state ottenute con il microscopio che lavorava *in contatto e a forza costante*, in quanto la superficie è abbastanza resistente da non venire rigata dalla punta.

1.17 Microscopio elettronico a scansione

Per vedere la superficie dei film depositati si è utilizzato un microscopio elettronico a scansione (SEM). Alcuni parametri di misura sono elencati in tabella:

Filamento	Tungsteno
Potenziale di bias	300 V
Potenziale di accelerazione	10 kV
Scansione	60 ms/linea

1.18 Profilometro

Per verificare lo spessore dei film depositati è stato utilizzato un profilometro della Tencor Instrument: Alpha-Step 200. Lo strumento è costituito da una punta di diamante che scorre sul campione da misurare premendo su di esso con una forza costante (7 mg), le asperità della superficie si riflettono in un movimento verticale della punta, che viene misurato e mostrato su un grafico. Il campione da misurare deve essere piano e sufficientemente duro da non venire scalfito dalla punta, inoltre deve avere una zona non depositata in modo tale da poter misurare la differenza di altezza tra questa e la zona rivestita dal film. La scansione va sempre effettuata passando dalla zona depositata a quella senza film perché nella direzione opposta la punta può incidere il ricoprimento danneggiandolo e falsando la misura.

Risultati sperimentali

In questo capitolo vengono analizzate le curve caratteristiche I-V dei magnetron e dalle relative analisi risulta una cattiva efficienza di raffreddamento. Le analisi effettuate sui 140 campioni depositati sono esposte suddivise per tipo di caratterizzazione

1.19 Disposizione dei substrati

Per questa tesi sono stati effettuati 13 run di sputtering su substrati di quarzo e rame per un totale di 140 campioni. Durante ogni run la cavità è stata mappata con campioni disposti in verticale lungo tutta la superficie.

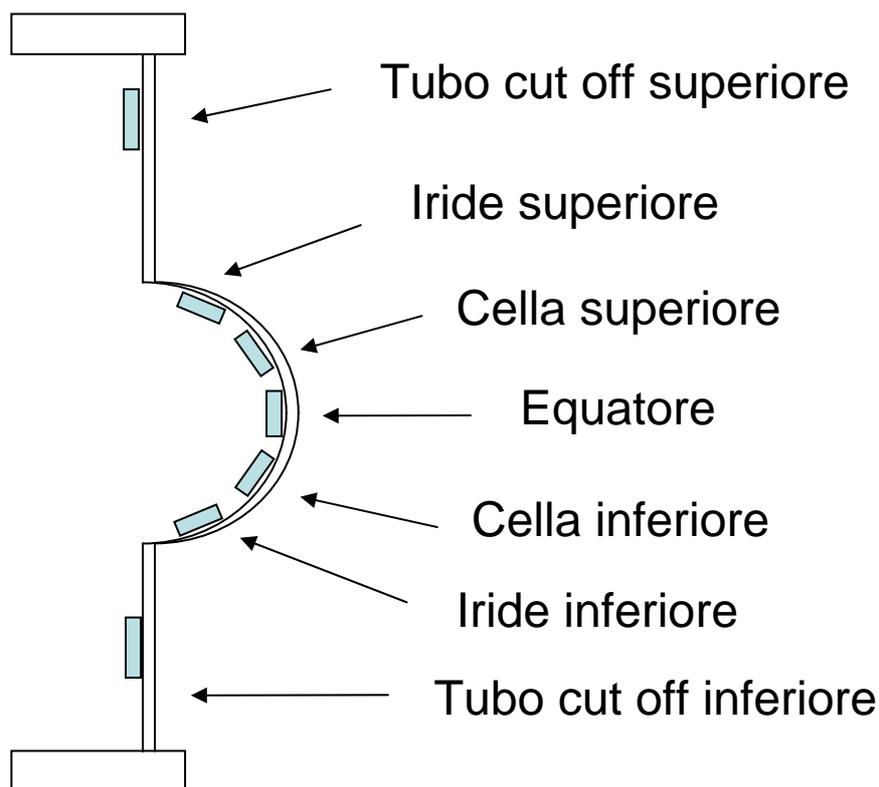


Figura 0.1: Schema delle zone che compongono una cavità 1,5 GHz

1.20 Caratteristiche tensione-corrente

Come accennato al paragrafo 1.6.5, per i magnetron esistono due modelli che descrivono l'andamento della corrente in funzione della tensione :

il modello di Thornton

$$I = aV^n \quad \text{Eq. 0-1}$$

dove n è l'indice di ionizzazione e rappresenta l'efficienza del confinamento.

Il secondo modello prevede un andamento del tipo

$$I = a(V - V_0)^2 \quad \text{Eq. 0-2}$$

dove V_0 è il potenziale di innesco.

La verifica di quale di questi due modelli si adattasse ai magnetron utilizzati in questa tesi ha portato a misurarne le curve caratteristiche. Si è quindi utilizzato un apposito programma in LabVIEW™ per controllare un alimentatore Advanced Energy MDXII e per acquisire automaticamente il valore di tensione applicando una rampa predefinita di corrente (e viceversa). I dati ottenuti sono stati poi immagazzinati in un file .DAT ed elaborati con un programma di analisi per calcolare le curve di interpolazione dei dati.

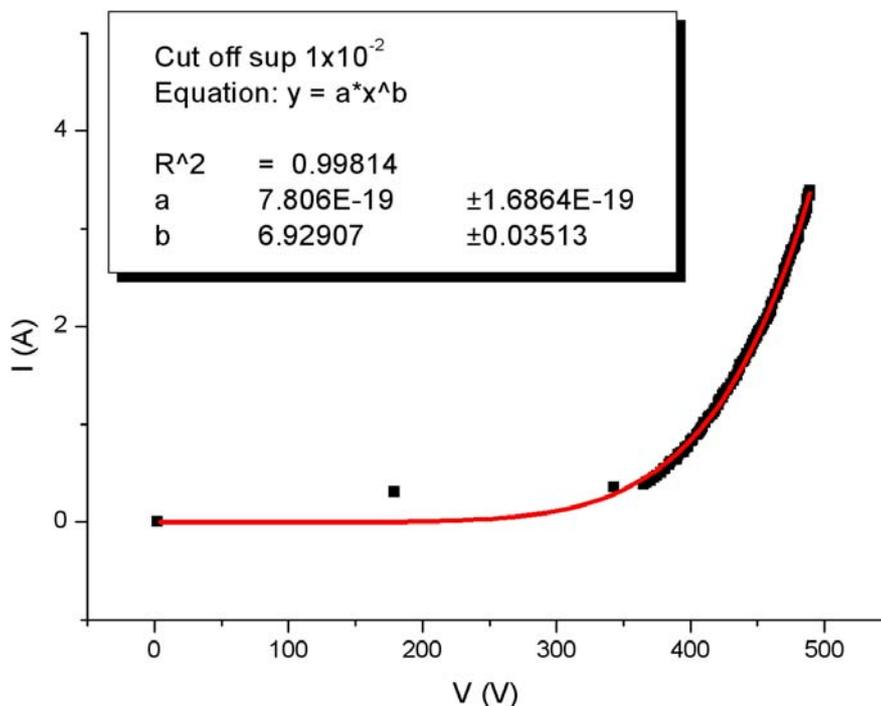


Figura 0.2: Esempio di interpolazione di una curva tensione-corrente con l'equazione prevista dal modello di Thornton. Ad alte tensioni la curva riproduce bene i dati sperimentali.

In letteratura non c'è accordo su quale delle due configurazioni meglio descriva il comportamento di un magnetron; in verità durante questo elaborato di tesi abbiamo una volta in più dimostrato che la caratteristica di un magnetron a basse tensioni, ancora freddo o ben raffreddato ha l'andamento previsto dall'Eq.4-2³⁰. L'andamento previsto da Thornton si adatta invece a tutti i magnetron e traduce bene il comportamento della caratteristica dopo lunghi tempi di esercizio.

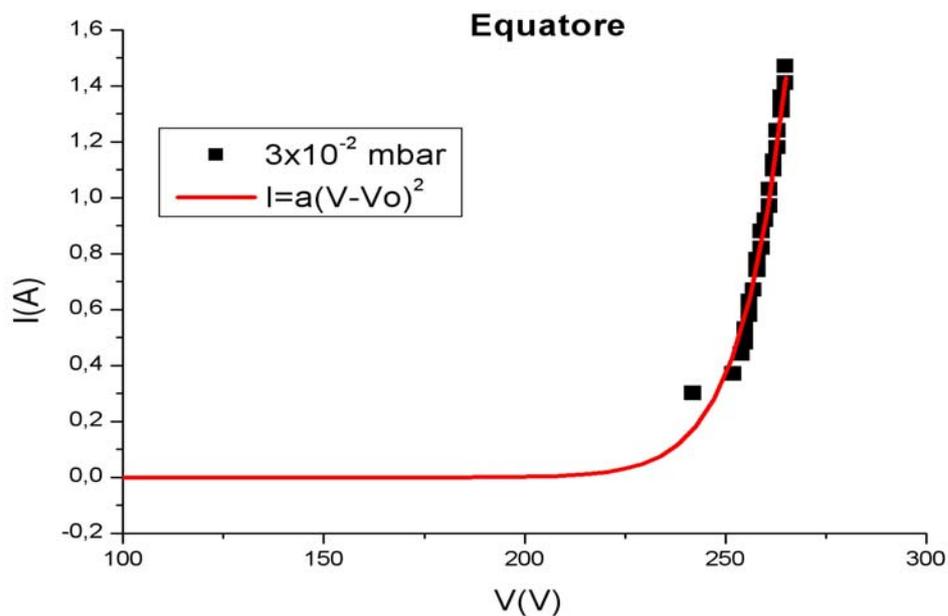


Figura 0.3: Esempio di interpolazione di una curva tensione-corrente con l'Eq.4-2, si nota che l'andamento previsto dal modello è ben riprodotto a basse tensioni.

1.20.1 Magnetron Cilindrico

L'acquisizione delle caratteristiche per il magnetron in questa configurazione sono state effettuate posizionando il magnete ad altezze diverse lungo la cavità, esattamente in corrispondenza di:

- tubo di cut-off superiore
- equatore
- tubo di cut-off inferiore

I valori di pressione di argon a cui si sono misurate caratteristiche sono maggiori, inferiori e uguali a quelli utilizzati durante la deposizione:

- 3×10^{-3} mbar
- 5×10^{-3} mbar
- 8×10^{-3} mbar
- 1×10^{-2} mbar
- 3×10^{-2} mbar

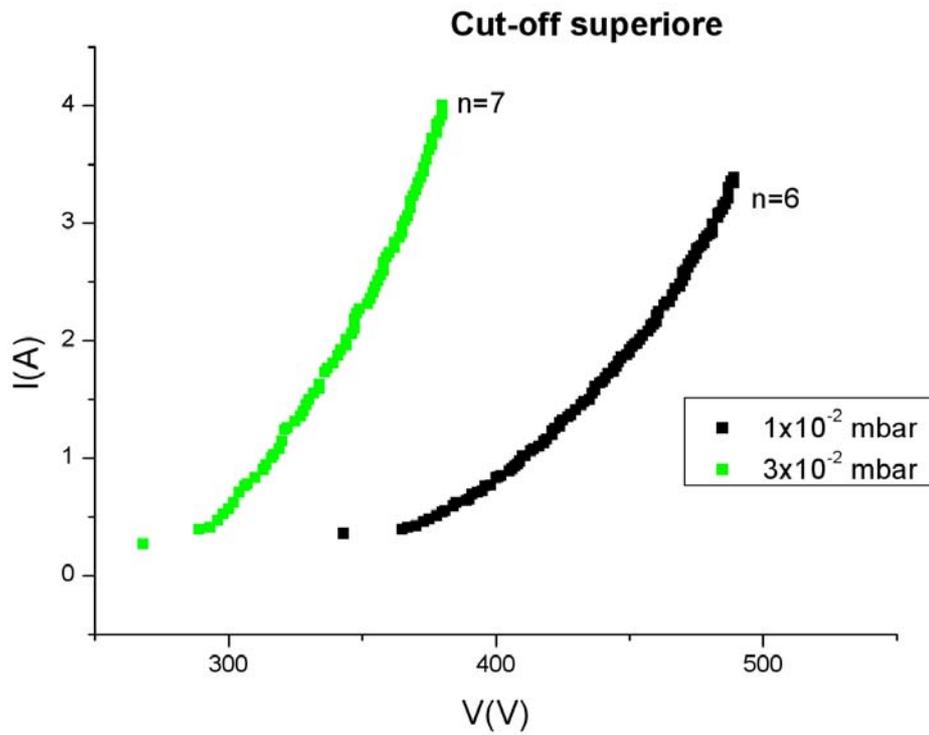


Figura 0.4: Caratteristiche tensione corrente del magnetron cilindrico semplice. Il magnete è posizionato a metà del cut-off superiore. Gli indici di Thornton indicano una buona efficienza di confinamento del plasma.

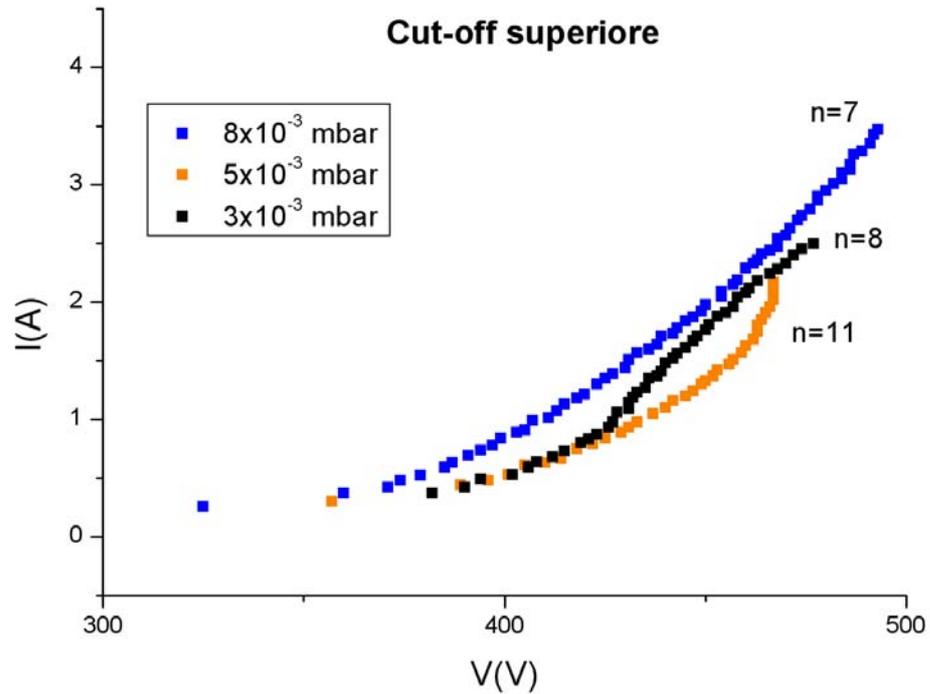


Figura 0.5: Caratteristica tensione corrente del magnetron cilindrico semplice. Il magnete è posizionato a metà del cut-off superiore

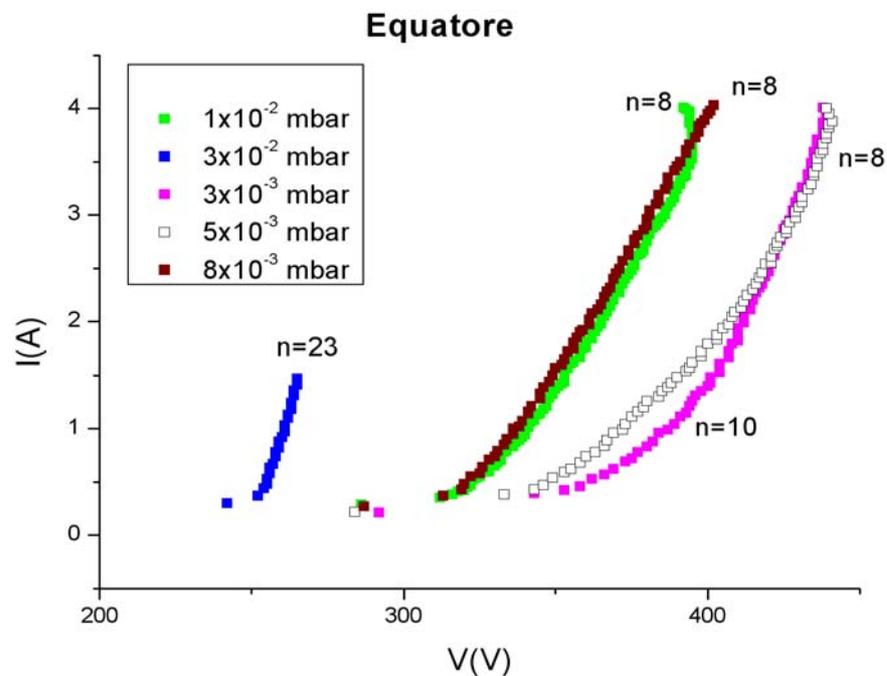


Figura 0.6: Caratteristiche tensione corrente del magnetron cilindrico semplice. Il magnete è posizionato al centro della cella, all'altezza dell'equatore. L'acquisizione della curva a pressione 3×10^{-2} mbar si è interrotta a basse tensioni e a magnetron ancora "freddo".

L'interpolazione delle curve è stata effettuata con entrambe le formule ma i risultati migliori, riportati poi nei grafici esposti, sono stati ottenuti con il modello di Thornton, indice della scarsa efficienza di raffreddamento. Questo suggerisce che un'implementazione possibile al magnetron sarà proprio quella di curare il raffreddamento del target che al momento è semplicemente infilato su un tubo di acciaio.

I massimi valori di tensione acquisiti e le correnti corrispondenti dipendono dal comportamento del plasma: per alcune curve ad alte tensioni l'emissione di archi costringe l'interruzione dell'acquisizione.

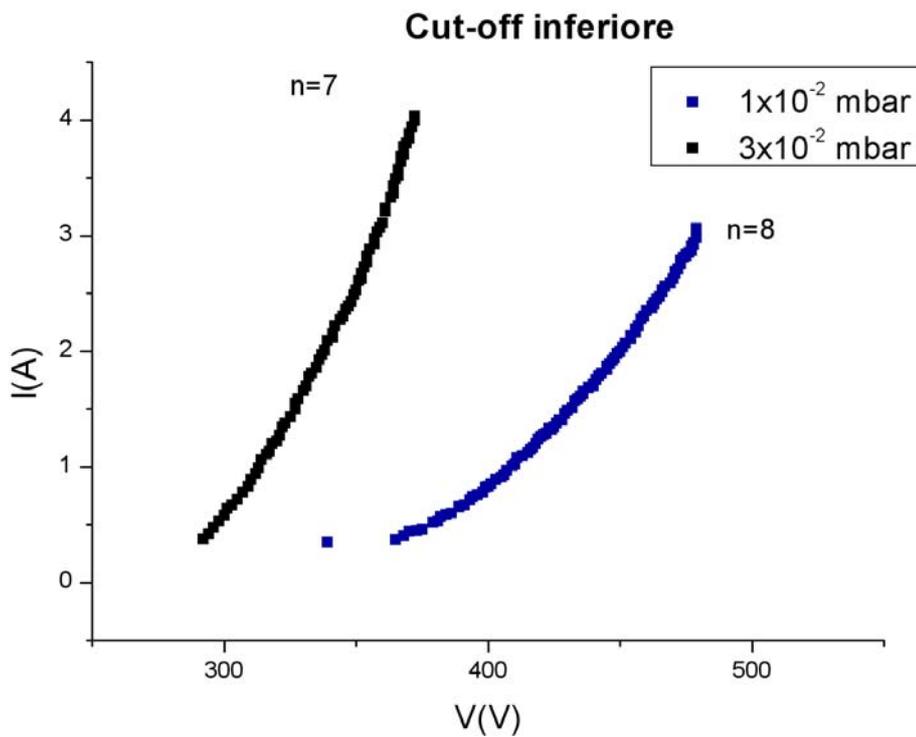


Figura 0.7: Caratteristiche tensione corrente del magnetron cilindrico semplice. Il magnete è posizionato a metà del cut-off inferiore.

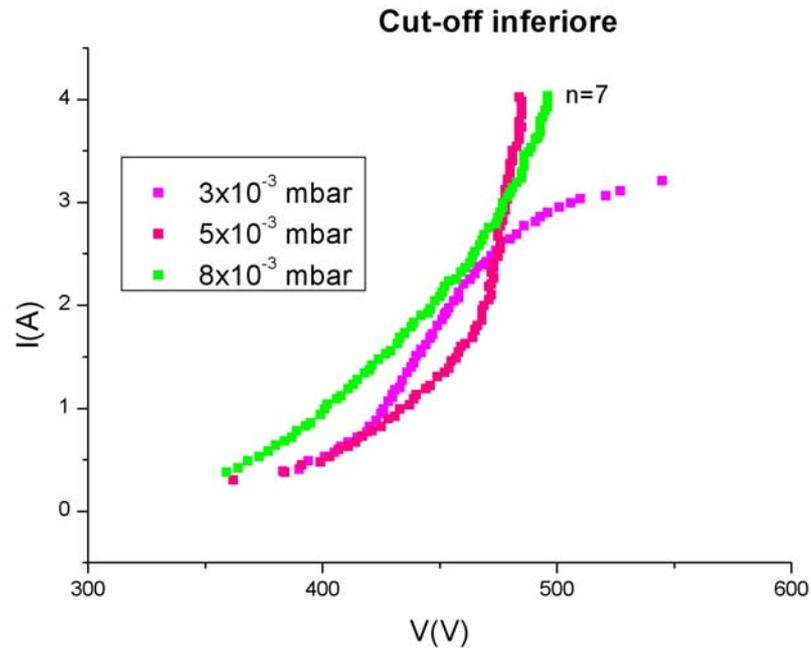


Figura 0.8: Caratteristiche tensione corrente del magnetron cilindrico semplice. Il magnete è posizionato a metà del cut-off inferiore. Le due curve acquisite a 3×10^{-3} mbar e 8×10^{-3} mbar non seguono nessuno degli andamenti previsti dai modelli.

1.20.2 Post-magnetron Cilindrico

Le caratteristiche tensione corrente per il magnetron in questa configurazione sono state acquisite alla pressione utilizzata nel processo di deposizione e ad un valore di pressione superiore e inferiore.

I risultati riportati in Figura 0.9 e Figura 0.10 mostrano che il raffreddamento ad acqua utilizzato per questa configurazione è appena più efficiente del raffreddamento con flusso di aria compressa utilizzato nella configurazione a magnetron cilindrico semplice. Questo si spiega sottolineando che in entrambi i casi il raffreddamento del catodo tramite il tubo di acciaio avviene per irraggiamento e non conduzione a causa dei pochi punti di contatto.

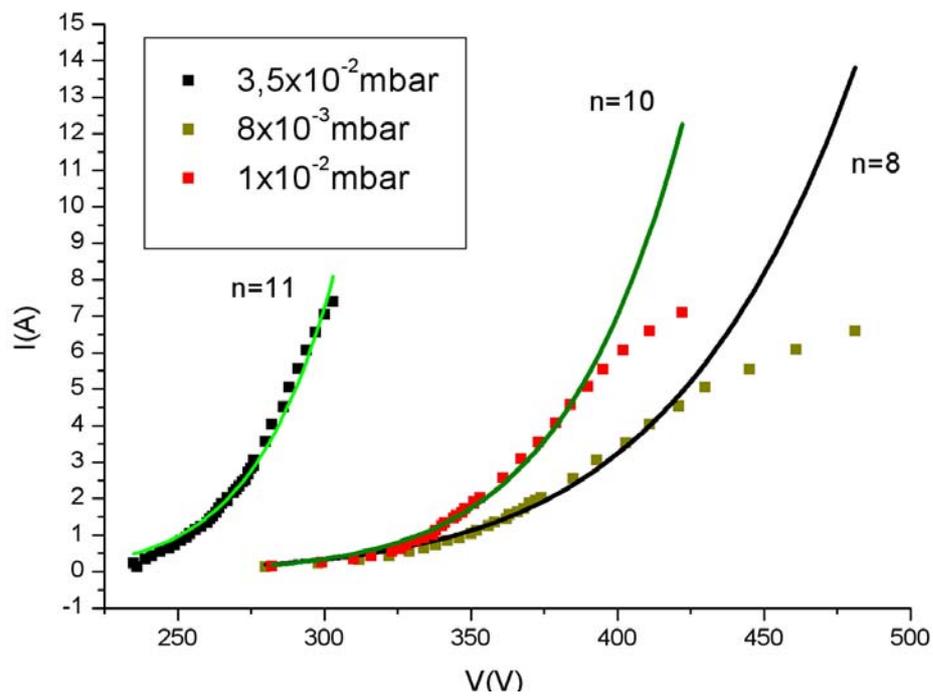


Figura 0.9: Caratteristiche tensione corrente per la configurazione post-magnetron cilindrico interpolate con il modello di Thornton

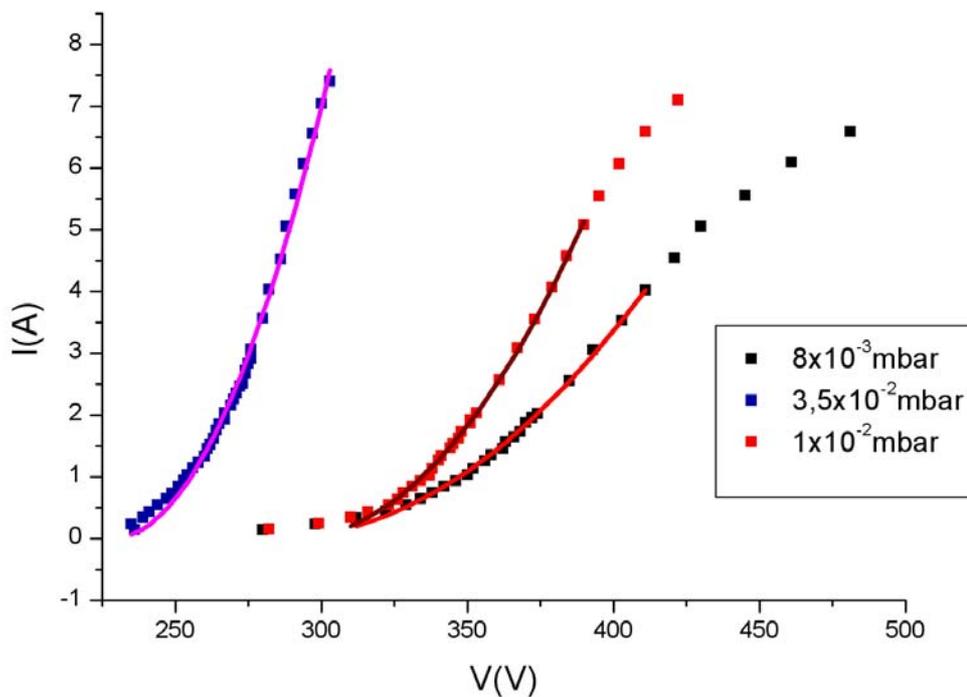


Figura 0.10: Caratteristiche tensione corrente per la configurazione post-magnetron cilindrico interpolate con l'Eq. 4-2

1.21 Misure di proprietà elettriche e superconduttive

Le misure di T_c e RRR sono state effettuate su campioni posizionati lungo tutta la lunghezza della cavità e in particolare sui punti critici della cella. Purtroppo, per problemi di schermatura dovuti alle viti dei portacampioni, non è stato possibile mappare tutta la cella durante ciascuna deposizione per cui si è optato per effettuare più run nelle stesse condizioni ma variando le posizioni dei substrati.

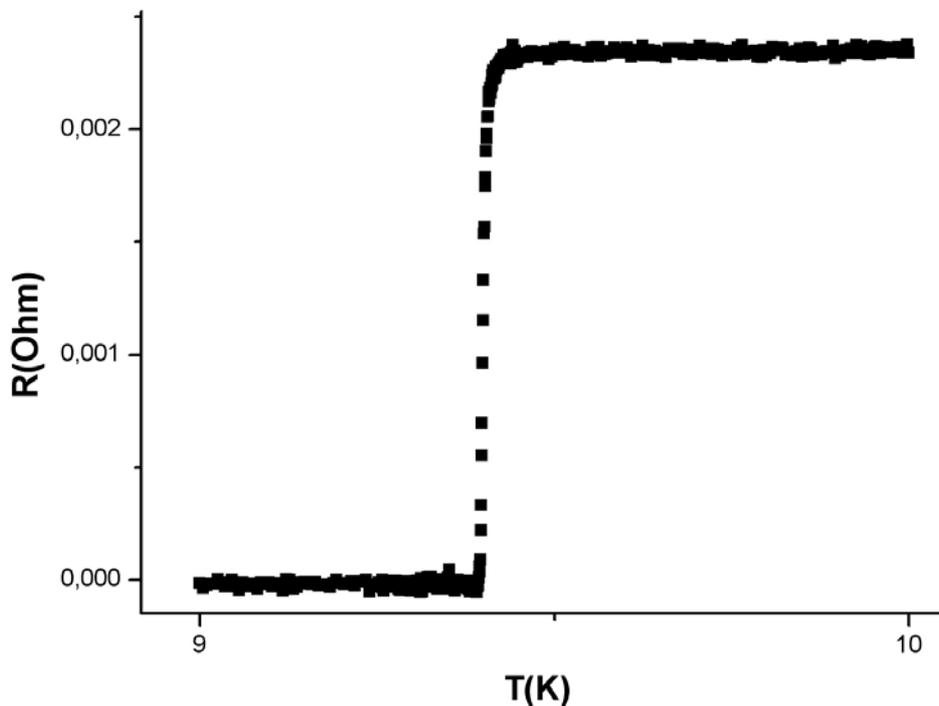


Figura 0.11: Esempio di curva resistenza vs. temperatura acquisita con la workstation PPMS applicando il metodo a 4 contatti. La transizione è di un campione posto sull'iride della cavità ed ha una larghezza di 0,005 K intorno a 9,401 K.

La Figura 0.11 mostra un esempio di transizione superconduttiva, il valore di temperatura critica misurato è superiore a quello del materiale bulk per motivi che verranno chiariti nei successivi paragrafi.

1.21.1 Magnetron Cilindrico

In Figura 0.12, Figura 0.13 e Figura 0.14 sono raccolti i risultati di ciascuna deposizione, suddivisi per le sette zone chiave della cavità.

I valori di T_c ottenuti sono compresi tra 9,54 e 9,25 K con errori (larghezza della transizione) che oscillano tra 0,004 e 0,1 K. Un valore di RRR di 40, il massimo ottenuto, è stato riscontrato sul cut off superiore mentre il valore minimo di 10 è stato misurato vicino all'iride.

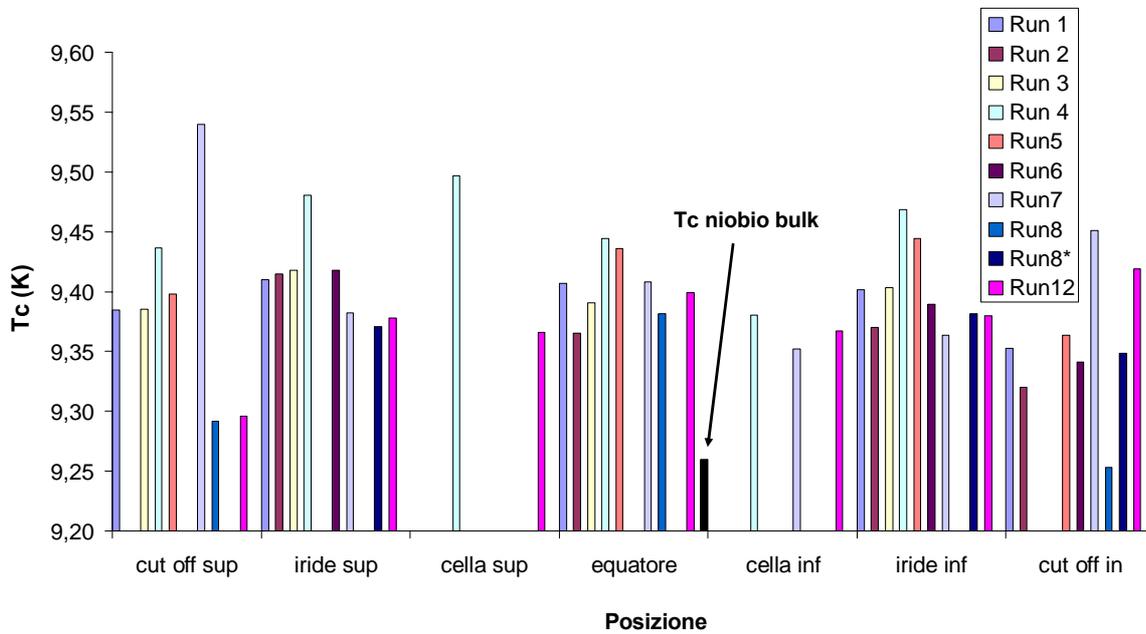


Figura 0.12: Misure di temperatura critica di campioni disposti secondo la posizione lungo la cavità ed ottenuti in vari run. Per non appesantire ulteriormente il grafico con delle barre di errore la larghezza di ogni transizione è esposta nel grafico successivo.

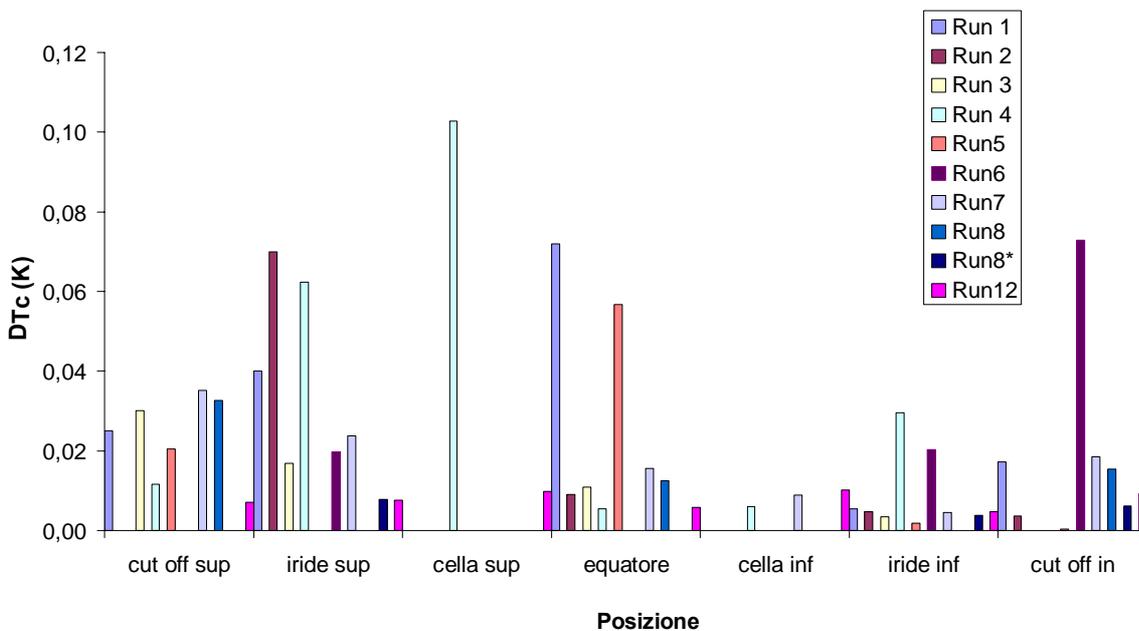


Figura 0.13: Larghezza delle transizioni superconduttive di ciascun campione. Il grafico si riferisce ai risultati esposti in Figura 0.12.

Ottenere un valore di RRR superiore a 20 è indice dell'estremo livello di pulizia mantenuto durante tutte le deposizioni. Tutte le deposizioni sono state effettuate con la procedura elencata al paragrafo 1.12.4. Ciascuna delle sette zone mostrate in Figura 0.12 è stata mappata da un minimo di due substrati per l'iride ad un massimo di dieci substrati per i cut-off.

Il comportamento sia di T_c che di RRR è sostanzialmente costante in ogni deposizione: i risultati peggiorano lungo l'iride e scendendo verso l'equatore. Se ne deduce che la procedura di sputtering adottata, con il relativo scorrimento del magnete lungo la cavità, non permette di ottenere un ricoprimiento dalle proprietà superconduttive omogenee.

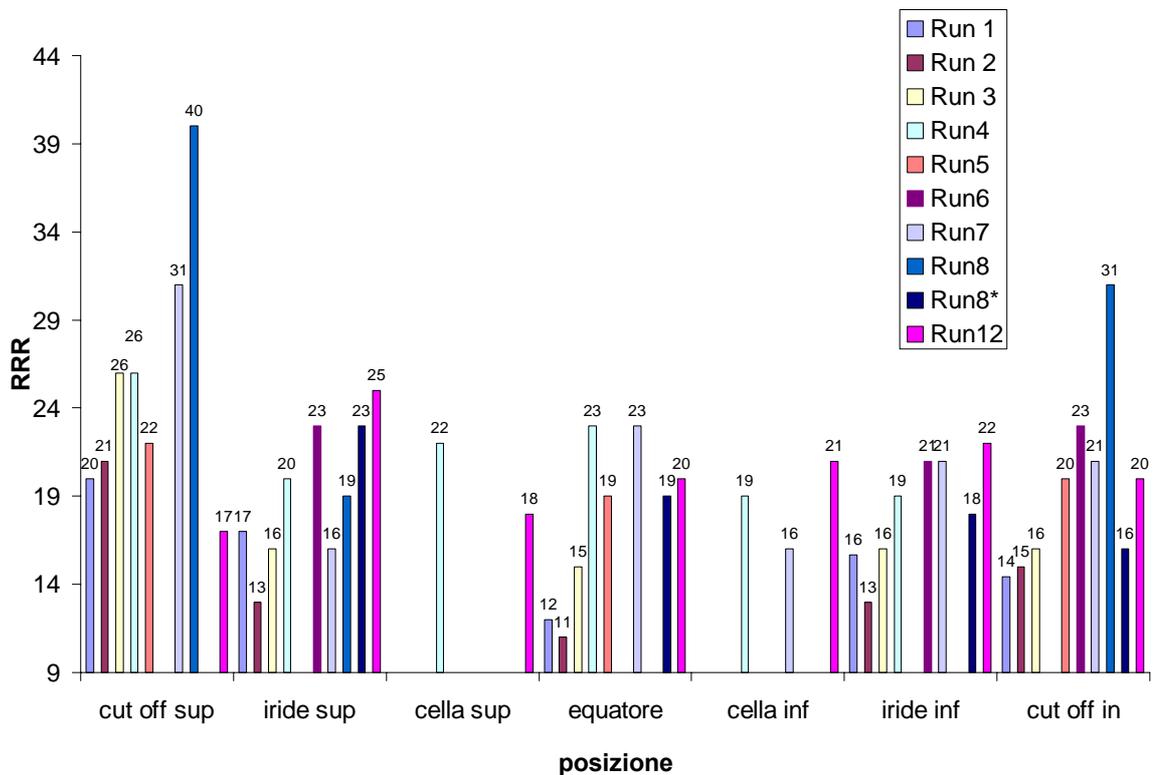


Figura 0.14: Valori di RRR registrati per i campioni di ogni deposizione.

I valori di T_c più elevati sono localizzati sui campioni posti nella cella, sia a livello dell'iride che dell'equatore. La deposizione della cella avviene in un unico step, posizionando il magnete esattamente a livello dell'equatore; questo significa che dall'iride verso l'equatore variano contemporaneamente sia l'angolo di sputtering che la distanza target substrato.

E' stato dimostrato in un precedente elaborato di tesi⁴ che su piccoli campioni l'angolo di deposizione ha un'influenza sostanziale sullo stress del film, che si evidenzia con un aumento dei valori di T_c .

Per quanto riguarda la distanza target-substrato, atomi di niobio costretti a percorrere distanze più lunghe hanno maggior probabilità di interagire con gli ioni del gas di processo. La perdita di energia dovuta alle collisioni riduce l'energia degli atomi diminuendo la possibilità che essi si riarrangino una volta arrivati sul substrato.

Valori di ΔT_c elevati possono attribuirsi alla presenza di più fasi nello stesso film, i valori più alti sono associati a temperature critiche tutte superiori a 9,4 K.

E' probabile che le oscillazioni di T_c ed RRR visibili su entrambi i cut-off siano dovute alla procedura di deposizione: spostando continuamente il magnete lungo il cut-off, strati di film depositati a diverse inclinazioni si sovrappongono sul substrato e alla fine della deposizione i film in esportano strati depositati ad alto angolo.

I valori di RRR del cut-off inferiore sono generalmente più bassi di quelli del cut-off superiore nonostante le condizioni di deposizione siano le stesse. Tale comportamento è da attribuirsi ad un maggior quantità di impurezze nella zona inferiore della camera di processo. La procedura prevede, prima della deposizione effettiva, di creare due zone getter sopra e sotto le flangie della cavità. La lunghezza del catodo però non permette di posizionare il magnete sotto la flangia inferiore, obbligando ad effettuare la deposizione preliminare vicino ai substrati di quarzo che inevitabilmente vengono contaminati.

1.21.2 Post-magnetron Cilindrico

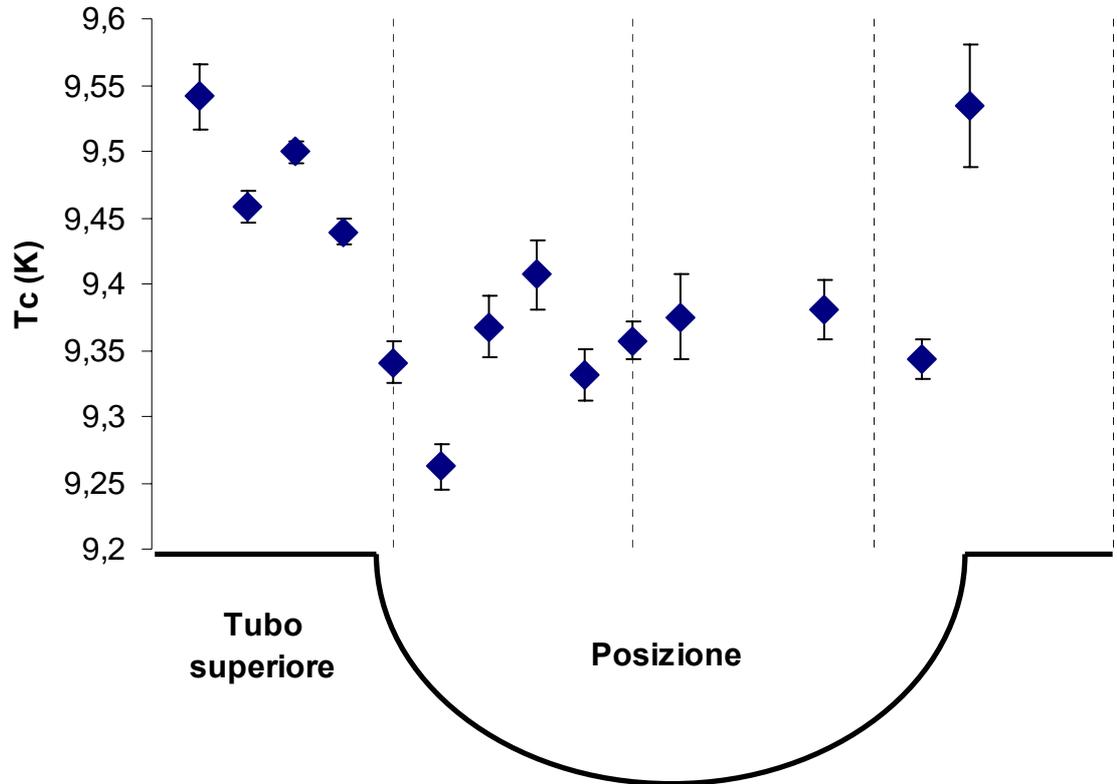


Figura 0.15: Misure di temperatura critica ottenute per ciascuna deposizione effettuata nella configurazione post-magnetron cilindrico. Le barre di errore si riferiscono alla larghezza della transizione.

I risultati esposti nei grafici seguenti riguardano un'unica deposizione effettuata con il catodo in configurazione post-magnetron cilindrica.

I valori di T_c ottenuti sono compresi tra 9,54 e 9,26 K con errori (semi-larghezza della transizione) che oscillano tra 0,008 e 0,04 K. Un valore massimo 22 per RRR è stato ottenuto sul cut off inferiore mentre il valore minimo di 7 è stato riscontrato esattamente all'equatore.

Confrontando i grafici in Figura 0.15 e Figura 0.16 si nota che valori alti di T_c corrispondono a valori alti di RRR e viceversa. Temperature di transizione basse nella cella indicano un rilassamento reticolare dei film in questa posizione. Un possibile sbilanciamento del plasma all'interno della cella, con conseguente bombardamento dei film in crescita da parte degli ioni del gas di processo può spiegare questo comportamento. Un bombardamento energetico permette al film di riarrangiare sul substrato ma allo stesso tempo riempie di impurezze le zone limitrofe influenzandone l'RRR.

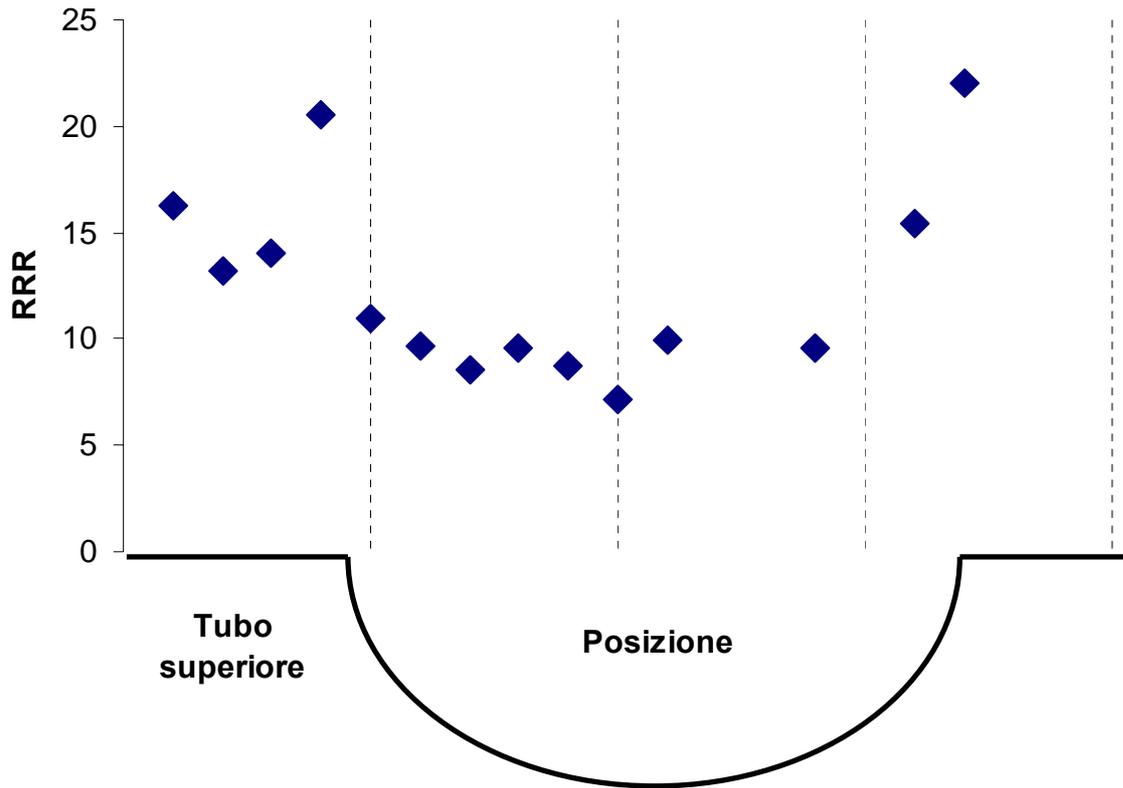


Figura 0.16: Valori di RRR registrati per i campioni ottenuti nella configurazione post-magnetron cilindrico.

Globalmente le proprietà del film in questa configurazione non sono migliorate rispetto al magnetron cilindrico.

1.22 Misure di resistività

Il tentativo di misurare la resistività dei film sottili depositati è stata effettuata solamente su due campioni di prova.

Lo scopo della misura è di verificare che la resistività fononica dei film è $\rho_{ph}(300\text{K})=14.9\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$; questo valore verrà utilizzato nel capitolo 5 per il calcolo della resistenza superficiale BCS dei film.

Il calcolo parte dalla regola di Mathiessen

$$\rho_n = \rho_{ph} + \rho_i$$

dove ρ_i è la resistività causata dallo scattering che gli elettroni subiscono da parte degli atomi di impurezze che disturbano la periodicità del reticolo.

Supponendo che la resistività fononica sia trascurabile sotto i 10 K si è utilizzata l'equazione:

$$\rho_{ph}(300\text{K}) = \frac{(R(300\text{K}) - R(10\text{K})) \cdot S}{l}$$

dove

S è la sezione del filo di niobio

l è la distanza tra i contatti per la misura della caduta di potenziale

Tenendo conto che la sezione è stata calcolata dalle misure di spessore e larghezza del filo, il calcolo dell'errore utilizza la seguente espressione:

$$\frac{\rho_{ph}}{\Delta\rho_{ph}} = \frac{R}{\Delta R} + \frac{S}{\Delta S} + \frac{l}{\Delta l} = \frac{R}{\Delta R} + \frac{s}{\Delta s} + \frac{w}{\Delta w} + \frac{l}{\Delta l}$$

s è lo spessore del film

w è la larghezza media del filo

In seguito alla fotolitografia del film abbiamo trovato per due piste i valori riassunti in tabella:

R(300K) Ω	R(10K) Ω	S (cm^2)	l (cm)	$\rho_{ph}(300\text{K})\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$
$0,5168\pm 10^{-6}$	$0,0353\pm 10^{-6}$	$(6\pm 2)\times 10^{-6}$	$0,11\pm 0.07$	30 ± 28
$0,2543\pm 10^{-6}$	$0,0195\pm 10^{-6}$	$(8\pm 2)\times 10^{-6}$	$0,11\pm 0.04$	17 ± 10

Il contributo maggiore all'errore (50%) è dato dalla misura di larghezza del filo che oscilla tra valori di 300 μm e 600 μm verso i bordi del film dove vengono saldati i contatti di iniezione della corrente (Figura 0.6).

Si dimostra ancora una volta quanto la misura di resistività sia di difficile applicazione e quanto invece sia utile il valore di RRR, scevro dalle dimensioni geometriche e quindi facilissimo da valutare.

1.23 Analisi microstrutturale: diffrattometria a raggi X

Dall'analisi dei risultati della diffrazione dei raggi X su film di niobio depositati su substrati di quarzo e rame sono stati ricavati i valori dei seguenti parametri:

- parametro reticolare $a(\text{\AA})$;
- dimensione dei grani cristallini (\AA);
- differenza tra la posizione 2θ dei picchi di diffrazione dei film rispetto al niobio bulk
- distanza interplanare

Attraverso questi parametri è possibile studiare le modificazioni che la deposizione di film lungo la cavità attua sulla struttura cristallina del niobio. Nello specifico si è verificata la variazione di dimensione dei grani cristallini (indice della tendenza più o meno marcata verso l'amorfizzazione) e la presenza di stress residui nel film, determinata calcolando la variazione della distanza interplanare attraverso la legge di *Bragg*.

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

e del parametro reticolare con:

$$a = \sqrt{\frac{h^2 + k^2 + l^2}{d_{hkl}^2}}$$

Per fornire una stima delle dimensioni dei grani cristallini si è utilizzata la formula di Debye – Sherrer, applicandola sul picco più intenso degli spettri di diffrazione, cioè (110), situato attorno a $2\theta = 38.5^\circ$:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\cos(\theta) \cdot \Delta(2\theta)} \quad \text{Eq. 0-3}$$

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

1.23.1 Magnetron Cilindrico

La Tabella 0-1 elenca i picchi di diffrazione e la loro intensità relativa per un campione standard di polveri di niobio, per confronto con i risultati ottenuti dalla misurazioni sui film.

2 θ (gradi)	Intensità relativa	Indici di Miller (hkl)
38.507	100	1 1 0
55.591	16	2 0 0
69.651	20	2 1 1
82.534	5	2 2 0
95.004	4	3 1 0
107.728	1	2 2 2
121.451	4	3 2 1
137.685	<1	4 0 0

Tabella 0-1 picchi di diffrazione delle polveri per il Niobio. (Fonte: JCPDS-International Centre for Diffraction Data)

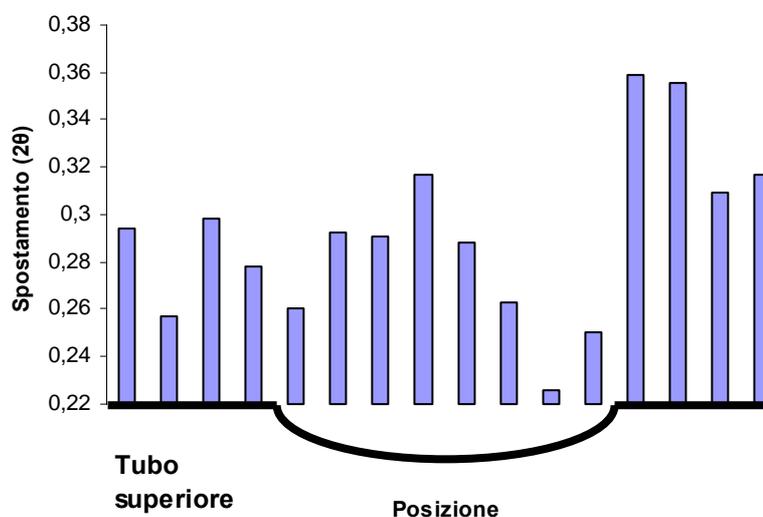


Figura 0.17: Spostamento 2θ del picco di diffrazione (110) di film di niobio rispetto al picco del niobio bulk. Lo spostamento è raffigurato nel suo andamento lungo la posizione della cavità e si riferisce a campioni depositati in un unico run di sputtering.

Lo spostamento 2θ dei picchi di diffrazione è direttamente correlato alle tensioni interne del film. Lo stesso andamento si ripropone per tutti i parametri calcolati.

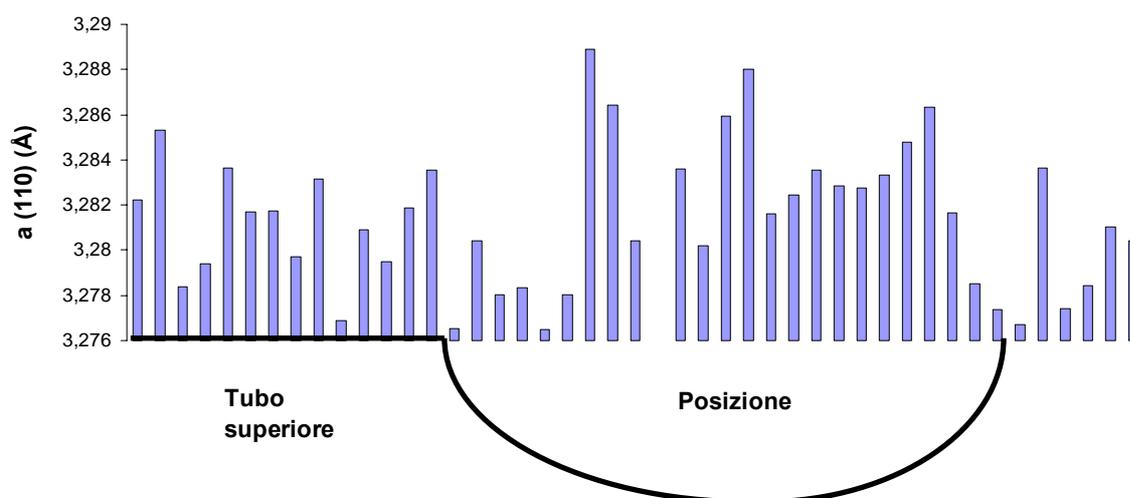


Figura 0.18: Variazione del parametro reticolare lungo la posizione della cavità. a è stato calcolato rispetto al picco (110)

I risultati esposti in Figura 0.18 rivelano che il film subisce uno stress di tipo compressivo lungo tutta la lunghezza della cavità perché il parametro reticolare è inferiore a quello del niobio bulk ($a=3,303 \text{ \AA}$).

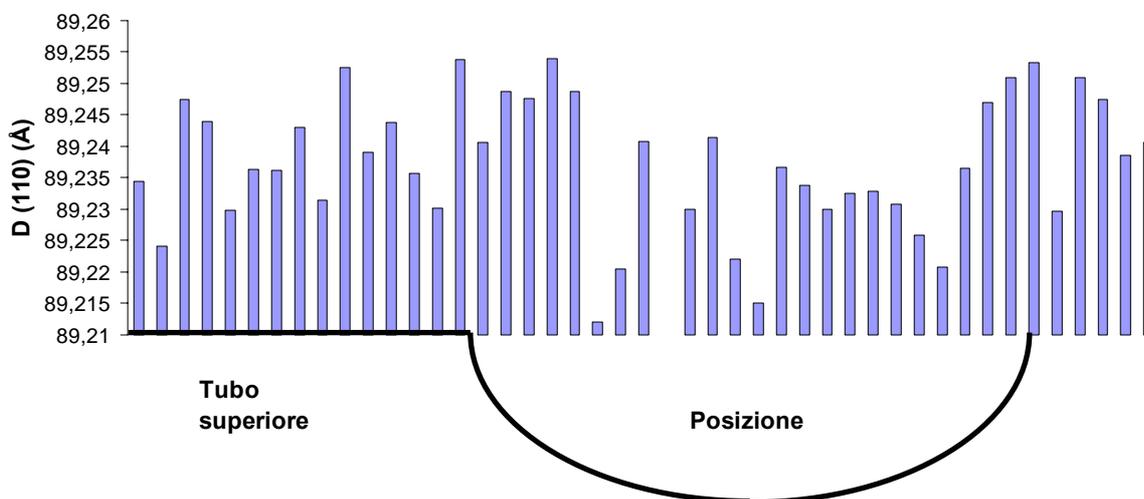


Figura 0.19: Dipendenza della dimensione dei grani cristallini dalla posizione lungo la cavità. D è stato calcolato rispetto al picco (110)

La dimensione dei grani cristallini è minore sul film depositato all'interno della cella, rispetto al ricoprimento dei cut-off.

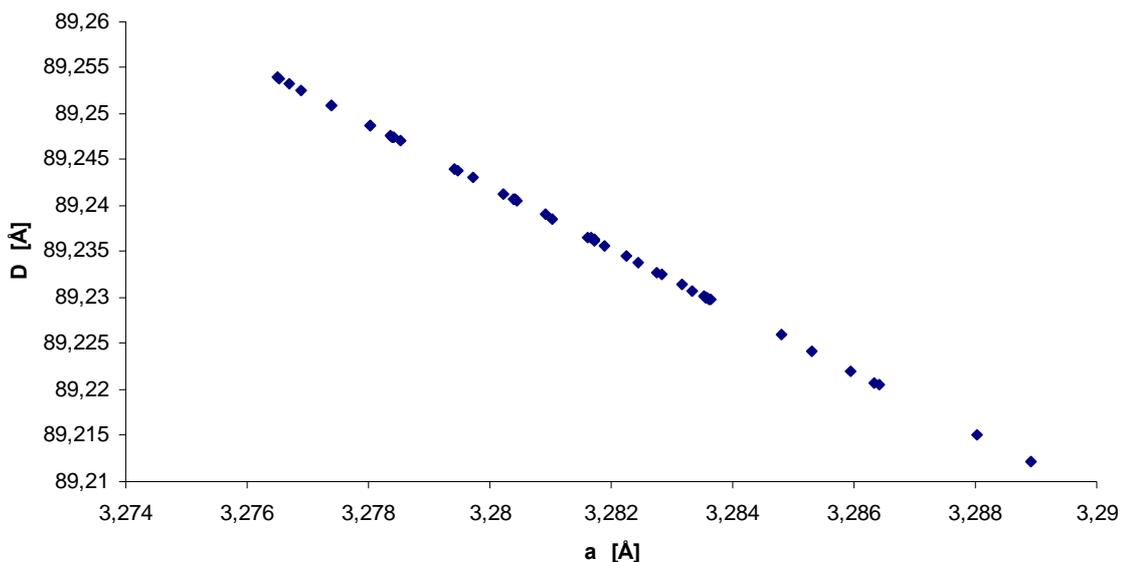


Figura 0.20: Dimensione dei grani cristallini al variare del parametro di cella di film di niobio depositati con magnetron in configurazione cilindrica. Il bombardamento ionico contrae a e favorisce la coalescenza dei grani.

La variazione della dimensione dei grani con il parametro di cella ha un andamento perfettamente costante (Figura 0.20) e rivela una correlazione tra lo stress del reticolo e la crescita dei grani. Gli atomi di niobio che arrivano nella cella hanno energia inferiore rispetto a quelli che si depositano sui cut-off. L'energia limitata e il basso bombardamento ionico della cella fa sì che il film non riesca a rilassare gli stress interni e a riarrangiare per allargare la dimensione dei grani.

L'andamento mostrato in Figura 0.20 è tipico di questo magnetron con una sorgente poco estesa e non è stato assolutamente riscontrato nella configurazione post-magnetron cilindrico.

1.23.2 Analisi tessiturale

L'analisi tessiturale fornisce uno strumento di indagine molto potente sulla dinamica di crescita di un film sottile, in quanto può rivelare le orientazioni preferenziali dei grani causate dalle condizioni di deposizione. Nella figura polare i punti corrispondenti ad uno stesso numero di conteggi, cioè alla stessa quantità di piani cristallini che sono in posizione di riflessione, sono collegati fra loro da curve di livello; in un film cresciuto senza orientazioni preferenziali le linee a intensità costante sono rappresentate come cerchi concentrici perché non sono presenti direzioni parallele alla superficie del campione in cui

si osserva un incremento del numero di piani posti in riflessione. L'inclinazione preferenziale dei piani cristallini rispetto alla superficie del campione è invece descritta dalla posizione del massimo di conteggi sul raggio del cerchio di proiezione, cioè sulla coordinata Ψ : se il massimo è posto nel centro della figura, la maggior parte dei grani è orientata parallelamente alla superficie, uno spostamento lungo il raggio indica che la crescita dei grani procede con una certa inclinazione rispetto alla superficie.

Seguono le figure polari che mostrano le tessiture di film di niobio fissati in posizioni diverse della cavità:

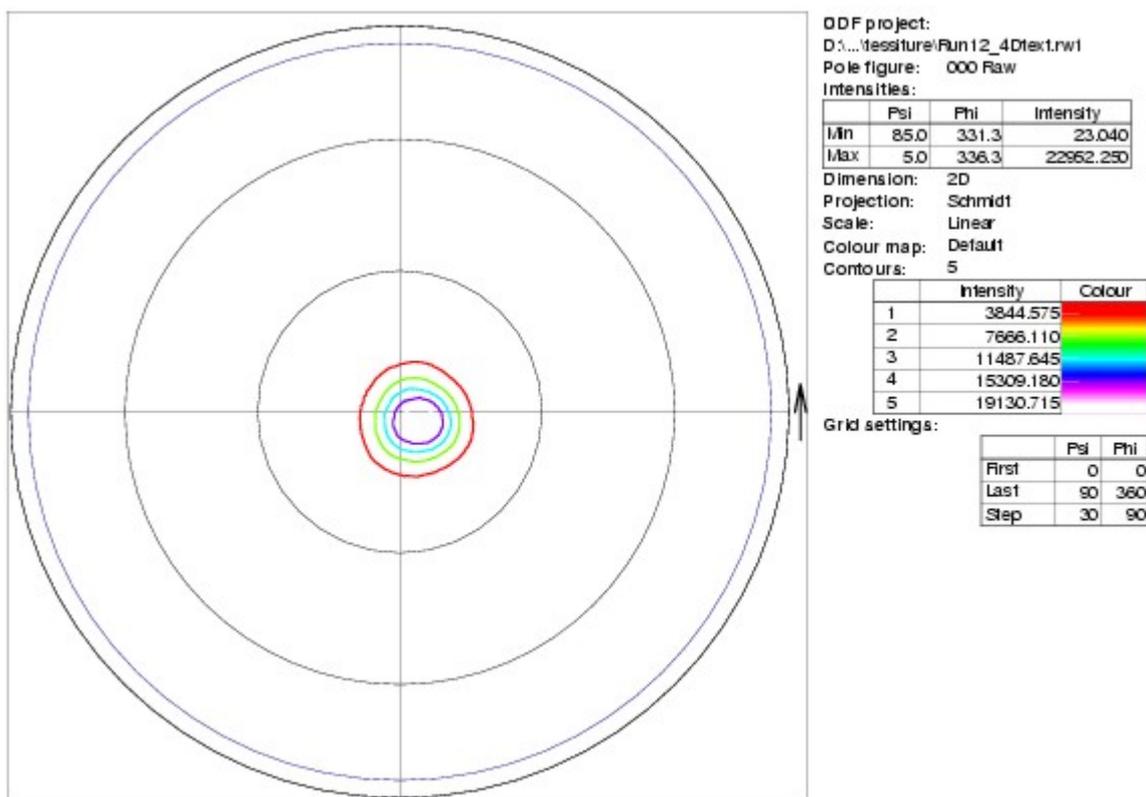


Figura 0.21: tessitura del campione posizionato sul cut-off superiore

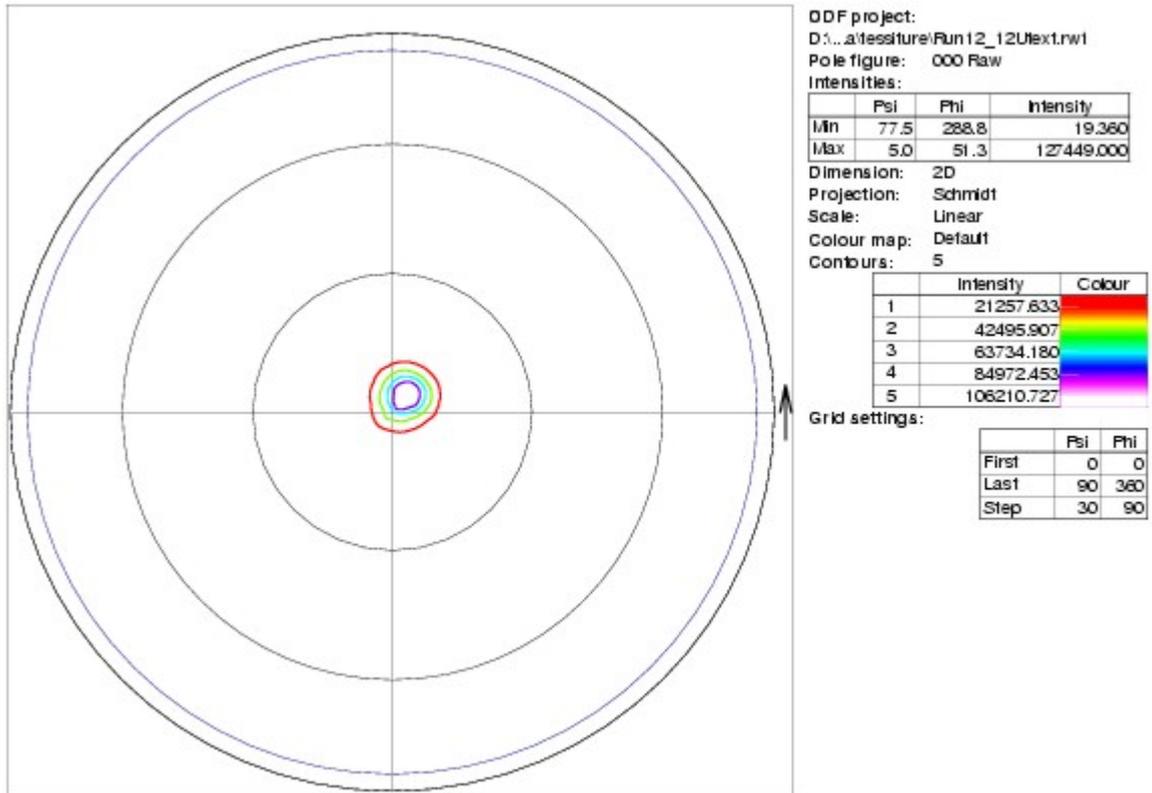


Figura 0.22: tessitura del campione posizionato sull'iride superiore

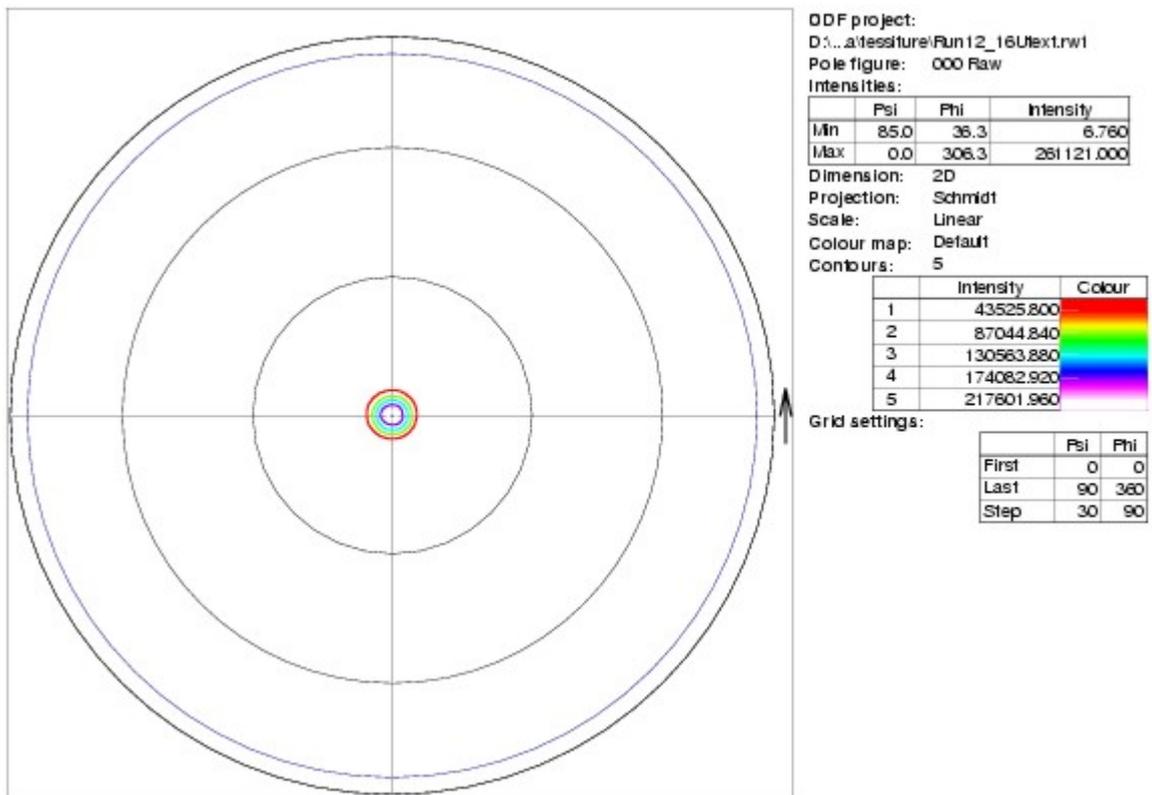


Figura 0.23: tessitura del campione posizionato sull'equatore

Dall'analisi delle tessiture effettuate si notano orientazioni dipendenti da Φ per tutti i campioni tranne quello all'equatore che presenta il massimo dei conteggi a $\Psi = 0$, come ci si aspetta per un'incidenza degli atomi di niobio prevalentemente normale alla superficie. Questo significa che, escluso l'equatore, l'angolo di deposizione è diverso da zero per tutti i campioni posizionati lungo la cavità ed è tale da indurre orientazioni di crescita inclinate rispetto alla superficie.

1.23.3 Deposizioni su substrati di rame

Le immagini SEM in Figura 0.24 e Figura 0.25 mostrano come si presentano i substrati di rame dopo i trattamenti di elettropulitura e i trattamenti chimici.

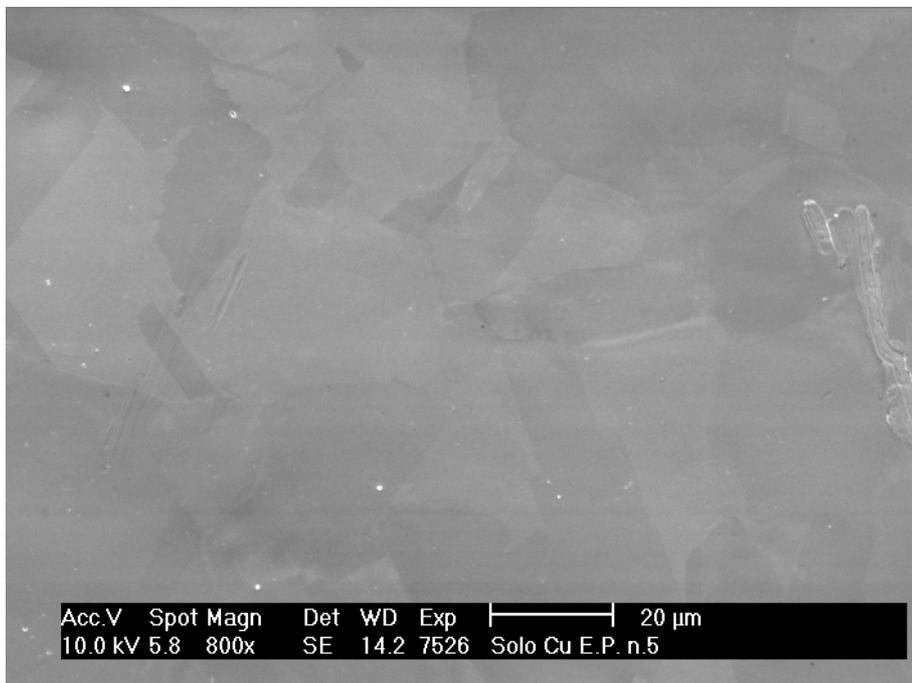


Figura 0.24: Immagine SEM di un substrato di rame elettropulito

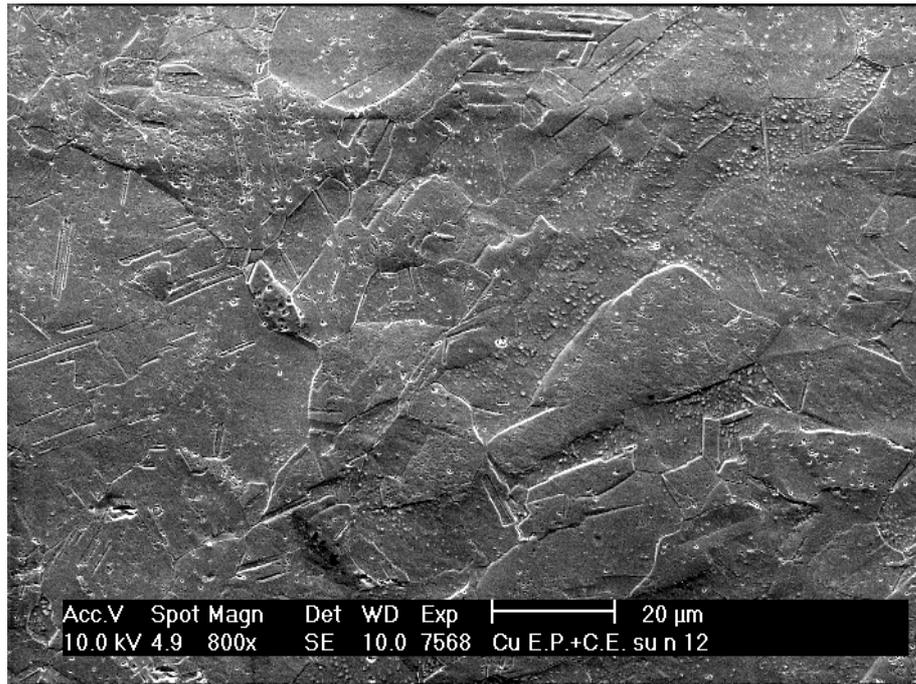


Figura 0.25: Immagine SEM di un substrato di rame elettropulito, trattato chimicamente e passivato.

Mentre l'elettropulitura espone una superficie liscia in cui i grani sono appena accennati, il *Chemical Polishing* agisce soprattutto sui bordi di grano e sulle deformazioni del reticolo (zone a più alta energia superficiale) e lascia intaccati i grani.

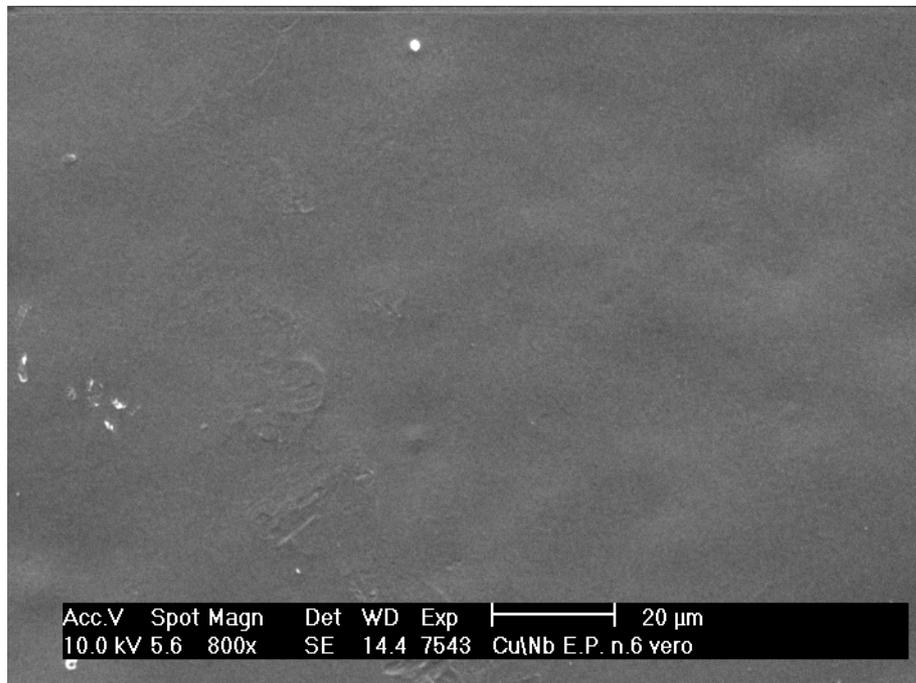


Figura 0.26: Niobio depositato su rame elettropulito

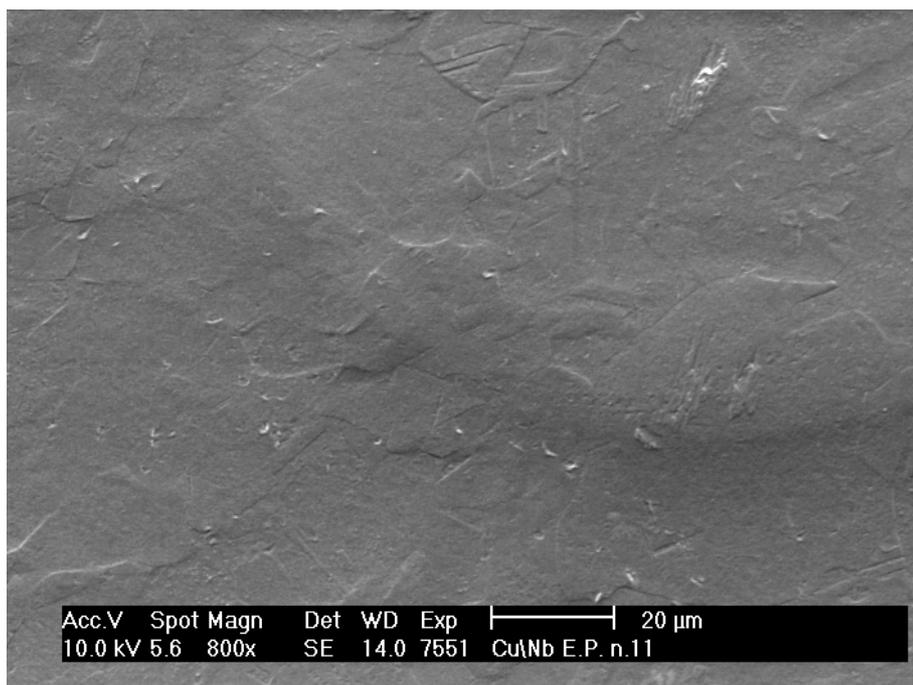


Figura 0.27: Niobio depositato su rame elettropulito, trattato chimicamente e passivato.

Il niobio si deposita sul substrato seguendo la morfologia dello stesso infatti i film depositati su rame trattato chimicamente ripropongono la morfologia sottostante adattandosi ai grani del rame.

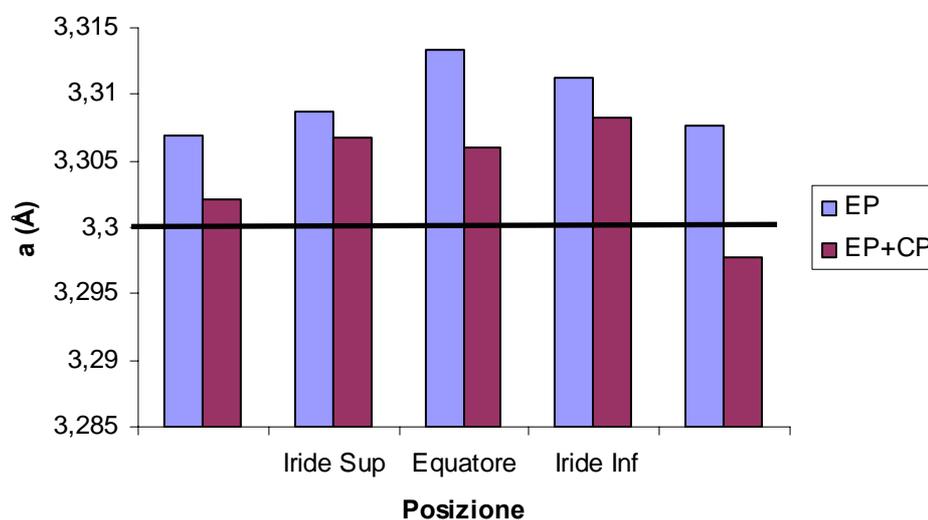


Figura 0.28: Variazione del parametro reticolare riferito al picco (110) lungo la posizione della cavità. La **linea nera** indica il valore del parametro reticolare del niobio massivo.

L'elaborazione delle analisi di diffrazione dei raggi X mostra l'andamento tipico delle deposizioni con magnetron cilindrico semplice con un aumento del parametro reticolare e una diminuzione della dimensione dei grani lungo la cella.

A differenza dei film depositati su quarzo i depositi di niobio su rame manifestano uno stress di tipo tensile.

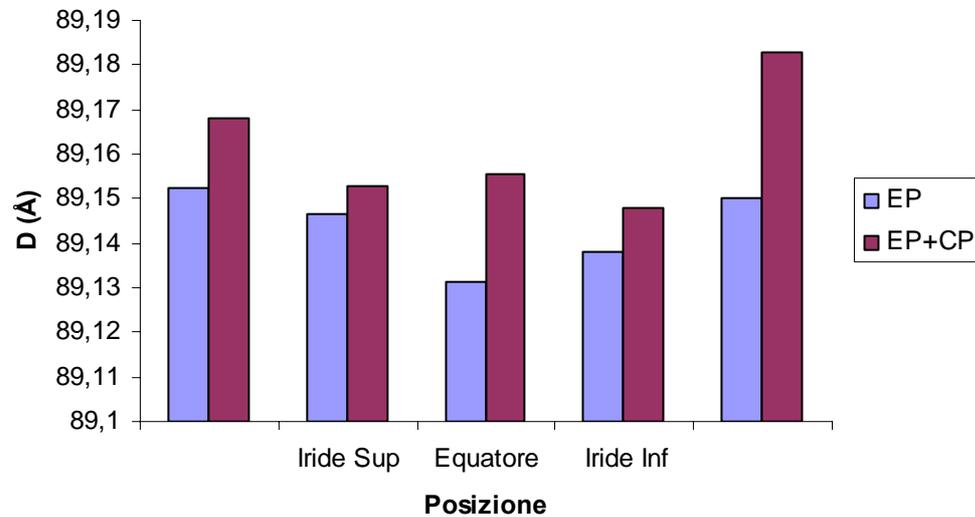


Figura 0.29: Dipendenza della dimensione dei grani cristallini riferita al picco (110) dalla posizione lungo la cavità.

L'andamento della dimensione dei grani al variare del parametro reticolare è quello tipico delle deposizioni con magnetron cilindrico semplice (Figura 0.20)

Globalmente le deformazioni reticolari presenti nei film analizzati possono essere attribuiti ad una combinazione della pressione di impatto durante la deposizione e alla differenza del coefficiente di espansione tra film e substrato.

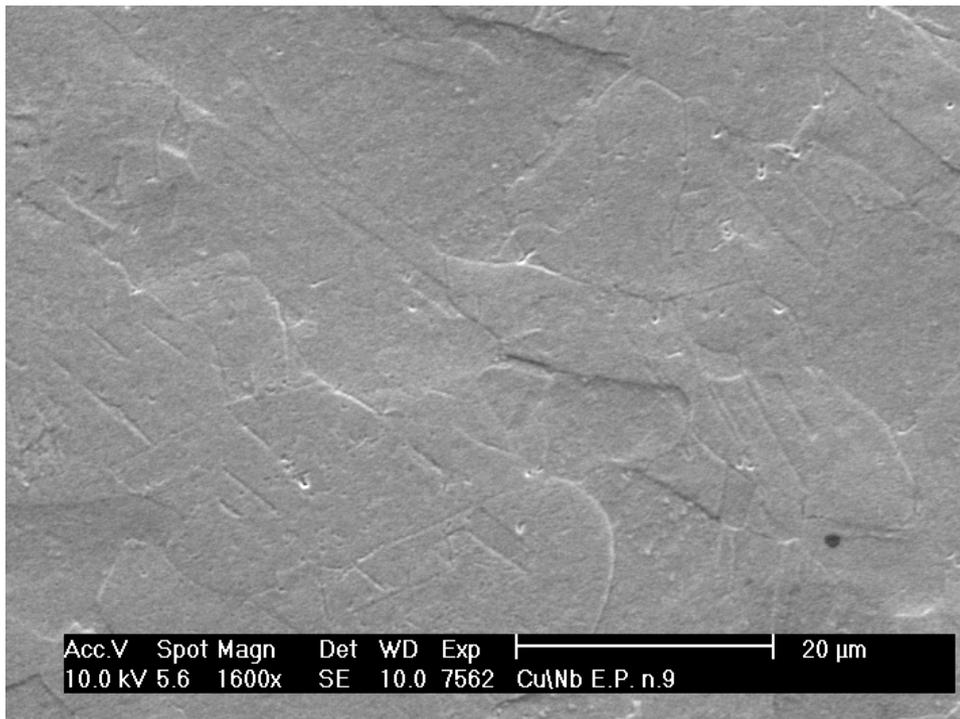


Figura 0.30: Foto SEM di un film di niobio depositato su rame elettropulito, trattato chimicamente e passivato. La deposizione è avvenuta con il magnetron in configurazione cilindrica semplice. Il substrato di rame è stato posizionato sul cut-off superiore della cavità.

1.23.4 Post-magnetron Cilindrico

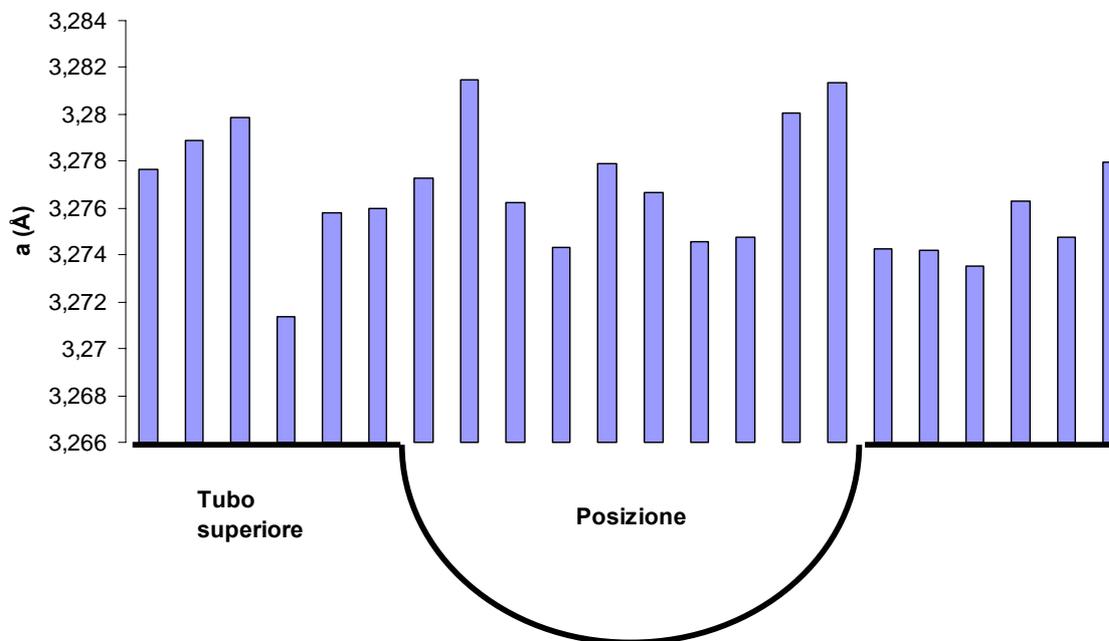


Figura 0.31: Variazione del parametro reticolare, riferito al picco (110), lungo la posizione della cavità.

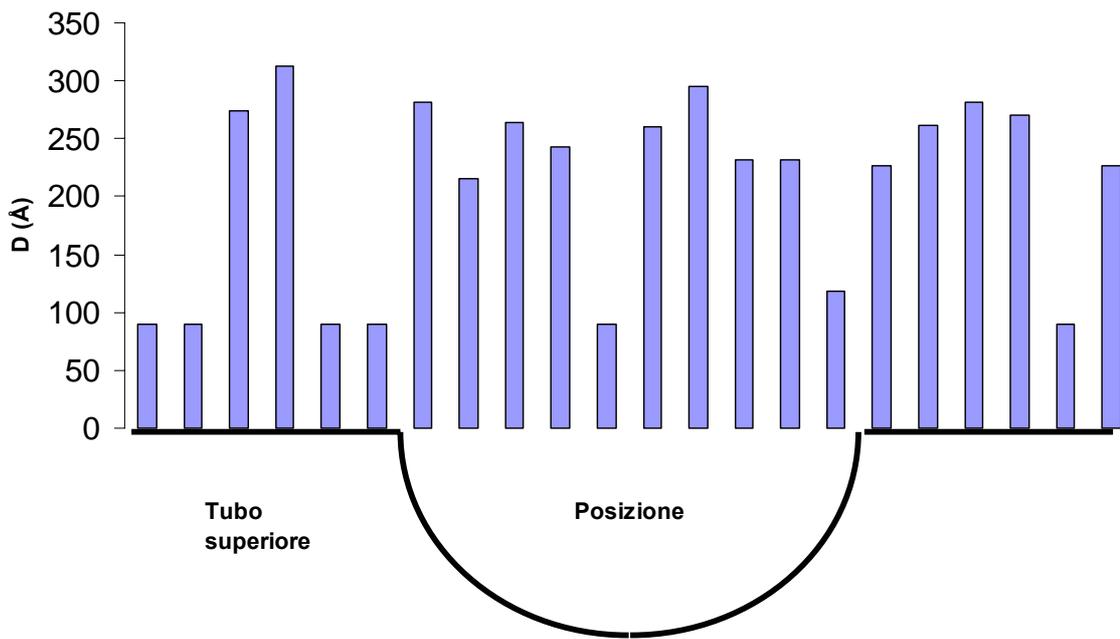


Figura 0.32: Variazione delle dimensioni dei grani cristallini, riferite al picco (110), lungo la posizione della cavità.

Si è osservata una notevole variazione dei risultati ottenuti con questa configurazione rispetto a quella con magnetron cilindrico semplice. L'andamento del parametro reticolare è del tutto scorrelato rispetto alla dimensione dei grani e lo stress compressivo del film sembra essere costante lungo tutta la cavità. Anche sui cut-off dove ci si aspettavano i risultati migliori grazie ad una deposizione perfettamente parallela gli andamenti risultano oscillanti.

Confrontando i valori massimi e minimi del parametro reticolare per i magnetron nelle due configurazioni risulta che lo stress compressivo è praticamente uguale per le due configurazioni.

Configurazione	a (Å) MAX	a (Å) MIN
Magnetron Cilindrico	3,288	3,276
Post Magnetron Cilindrico	3,281	3,271

E' possibile che il plasma creato all'interno della camera sia sbilanciato a livello della cella. Questo comporta effetti di bombardamento del substrato che permettono un migliore riarrangiamento degli atomi del film. Va comunque detto che l'utilizzo della configurazione post-magnetron ha dimostrato di non essere la tecnica ottimale per le

deposizioni su cavita 1,5 GHz per cui maggior attenzione è stata dedicata alla caratterizzazione dei film depositati con l'altra configurazione.

1.24 Analisi morfologiche: microscopia a forza atomica

La rugosità è stata calcolata con il programma di elaborazione dei dati del microscopio, utilizzando la funzione “analisi di linea” che permette di misurare le caratteristiche del campione lungo una linea orizzontale o verticale posizionabile a piacimento. L'analisi dei campioni è stata fatta lungo quattro rette orizzontali equispaziate e su altrettante verticali ed i risultati forniti dal programma sono poi stati mediati in modo da ottenere un dato di rugosità che fosse il meno influenzato possibile dalla scelta di una particolare posizione sull'area di analisi.

Studi effettuati sul comportamento della rugosità con la variazione dell'angolo target-substrato⁴ hanno rivelato un andamento a massimo della rugosità in funzione dell'angolo di deposizione, con il picco posto a 75 gradi ed un valore a 90° basso (Figura 0.33).

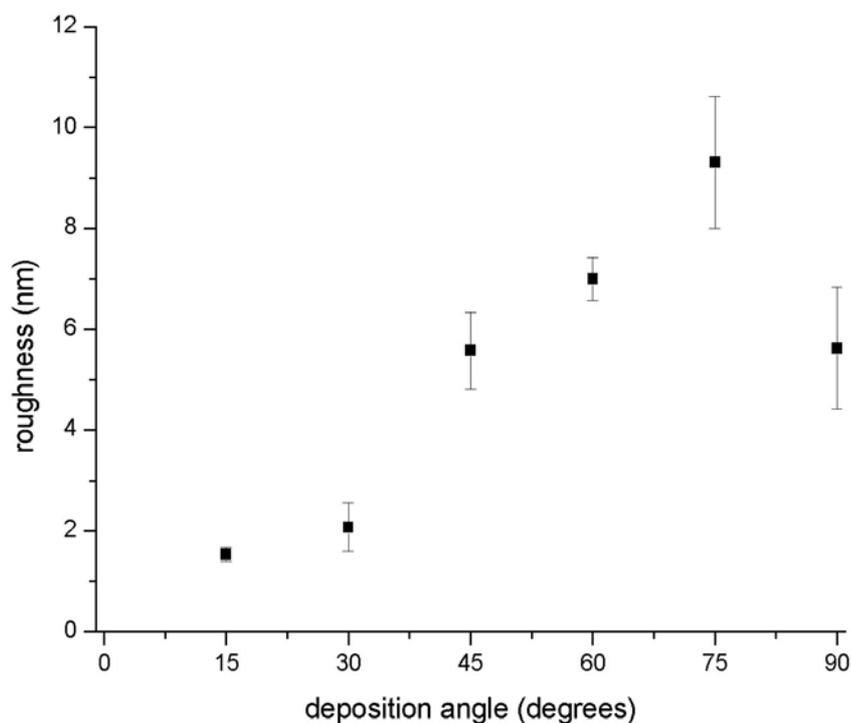


Figura 0.33: Andamento della rugosità in funzione dell'angolo target – substrato per film di niobio depositati in corrente continua⁴

Lo studio di rugosità effettuato sui film di niobio depositati con il catodo in configurazione magnetron cilindrico semplice sono interpretabili utilizzando i risultati in Figura 0.33.

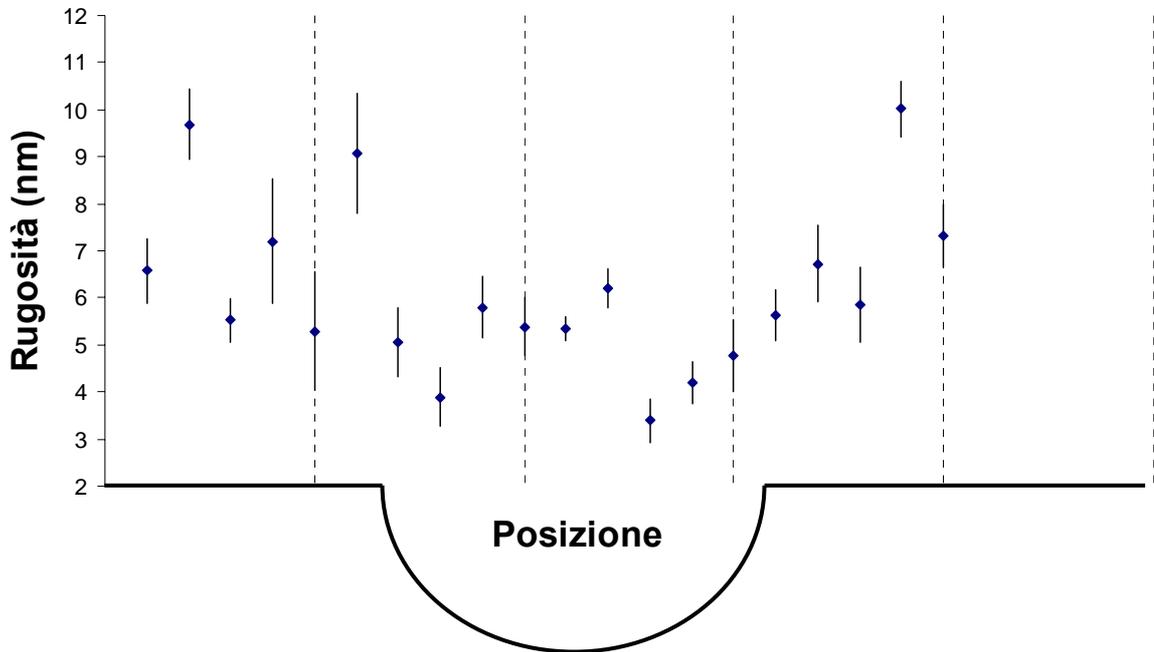


Figura 0.34 Comportamento della rugosità dei film di niobio, depositati con la configurazione magnetron cilindrico semplice, al variare della posizione lungo la cavità.

Analizziamo la procedura di deposizione dei film all'interno della cella: posizionando il magnete al centro della cella gli angoli di deposizione target substrato variano da 35° sulla posizione più inclinata dell'iride fino a 0° a livello dell'equatore. Per questa zona i valori di rugosità si attestano attorno ai 5nm, in buon accordo con l'andamento previsto in Figura 0.33 in cui la rugosità si mantiene stabile fino ad angoli di 30° . L'aumento della rugosità all'equatore rispetto alle posizioni di iride va attribuita ad un aumento della distanza target substrato.

La deposizione sui cut-off avviene facendo traslare il magnete lungo il tubo del catodo: spostando continuamente il magnete lungo il cut-off, strati di film depositati a diverse inclinazioni si sovrappongono sul substrato. Inevitabilmente i substrati espongono in superficie il film depositato ad angolo più inclinato, quando il magnete ha raggiunto la massima distanza dal substrato.

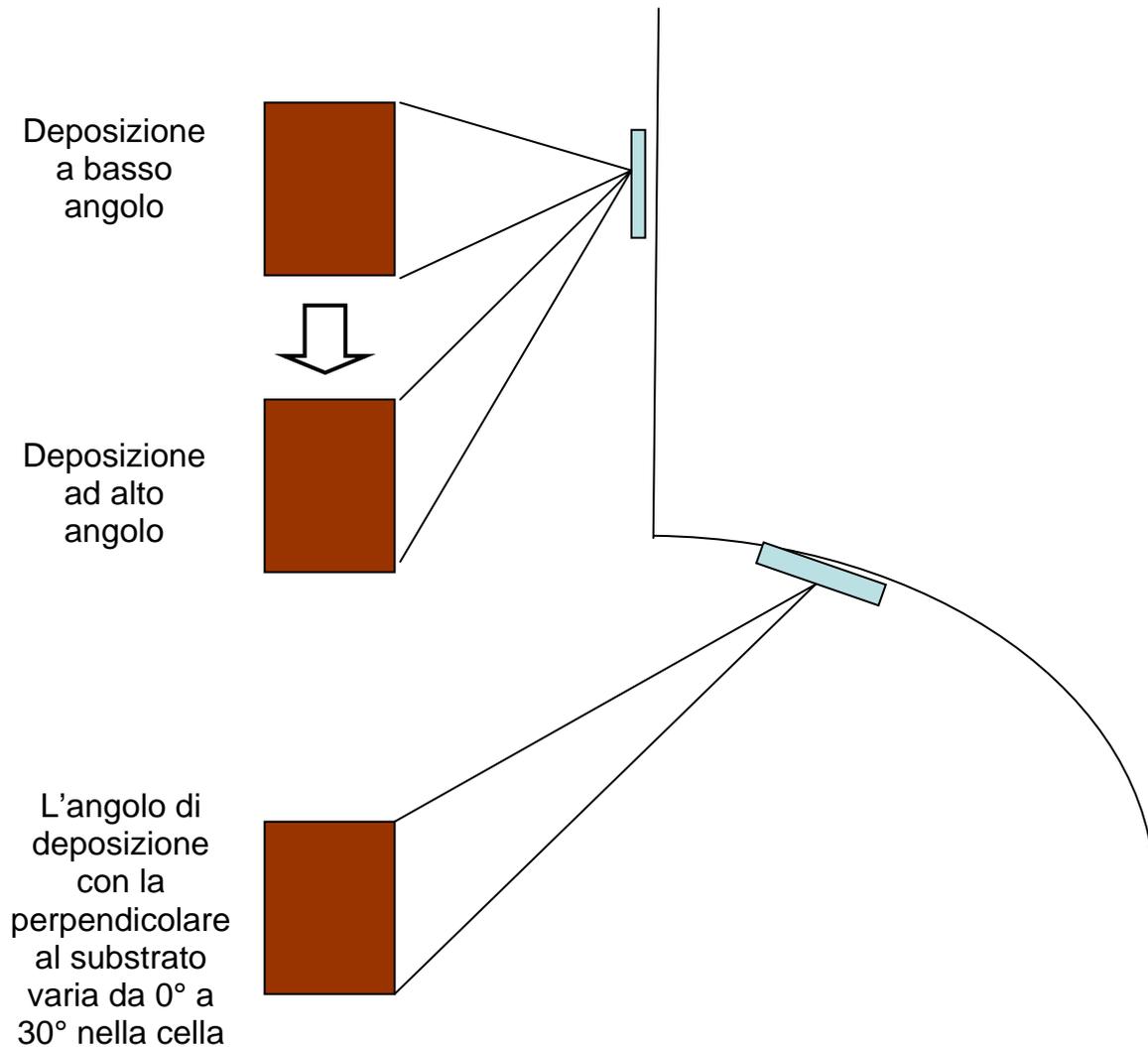


Figura 0.35: Schema della procedura di deposizione in configurazione magnetron cilindrico

1.25 Analisi dello spessore dei film

1.25.1 Magnetron Cilindrico

La procedura di deposizione applicata per i film in questa configurazione è stata appositamente studiata per ottenere spessori omogenei lungo tutta la cavità.

Per un buon funzionamento della cavità 1,5 GHz il film potrebbe limitarsi ad uno spessore minimo di 0,5 μm , sufficiente per evitare penetrazione della radiazione elettromagnetica nel rame ma la rugosità di quest'ultimo obbliga a depositare film di spessori superiori ad 1 μm .

La deposizione dura un'ora e il rate di sputtering risulta in media di 33nm/min. Ovviamente si tratta di una stima generale perché l'intero processo avviene in più step,

variando sia la pressione che la corrente. Il rate calcolato sarà allora la media dei rate di ciascuno step.

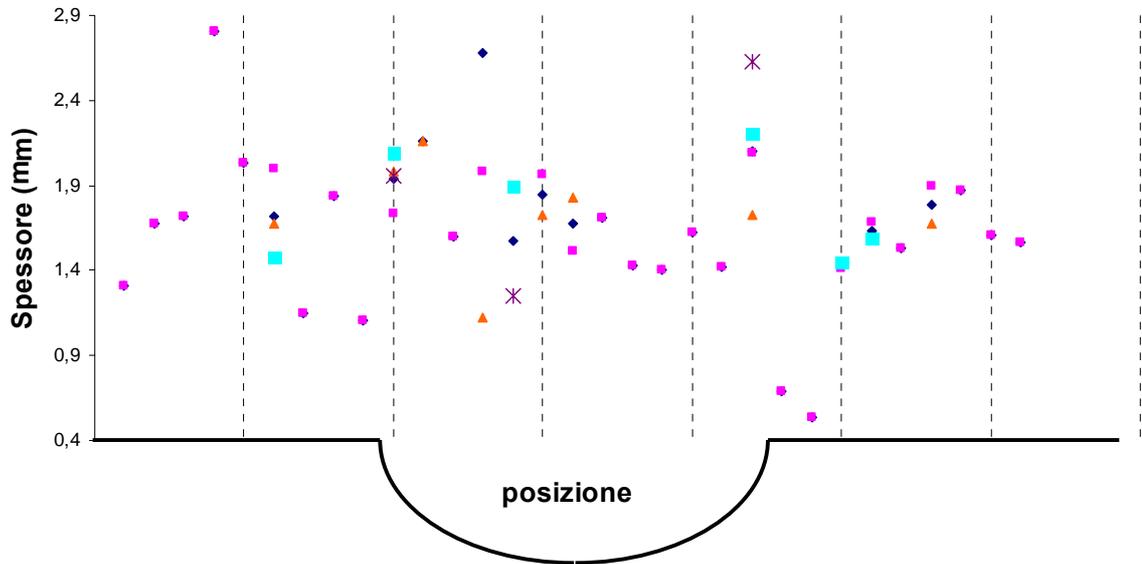


Figura 0.36: Andamento dello spessore di film di niobio lungo la cavità. I punti contrassegnati con diversi colori si riferiscono a film di run diversi fissati nella stessa posizione.

Le analisi di spessore hanno indicato che il film depositato a livello dell'innesto del cut-off nell'iride ha uno spessore di un ordine di grandezza inferiore rispetto agli spessori misurati lungo tutta la cavità. La causa si riscontra nella procedura di deposizione: lo scorrimento del magnete per le deposizioni lungo i cut off viene arrestato 1,5 cm sopra l'iride per evitare che troppi atomi di niobio arrivino nella cella. Questo accorgimento va rivisto perché una diminuzione dello spessore del film compromette l'efficienza dell'intera cavità.

1.25.2 Post-magnetron Cilindrico

La deposizione con post-magnetron cilindrico mostra un andamento dello spessore in accordo con i risultati ottenuti da studi di variazione di spessore con l'angolo di deposizione e la distanza target-substrato⁴ (Figura 0.37).

Questa configurazione non permette di ottenere film di spessore omogeneo lungo tutta la cavità; in particolare la variazione dell'angolo di deposizione nel passaggio dal cut-off alla cella, sommata all'aumento della distanza target-substrato comporta una netta diminuzione dello spessore del film.

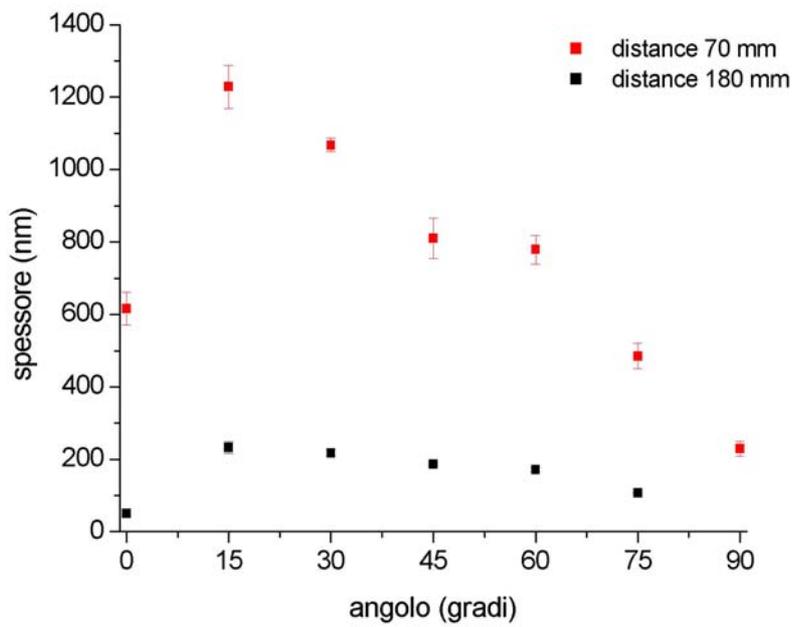


Figura 0.37: Spessore del film in funzione dell'angolo di deposizione a due diverse distanze target-substrato⁴

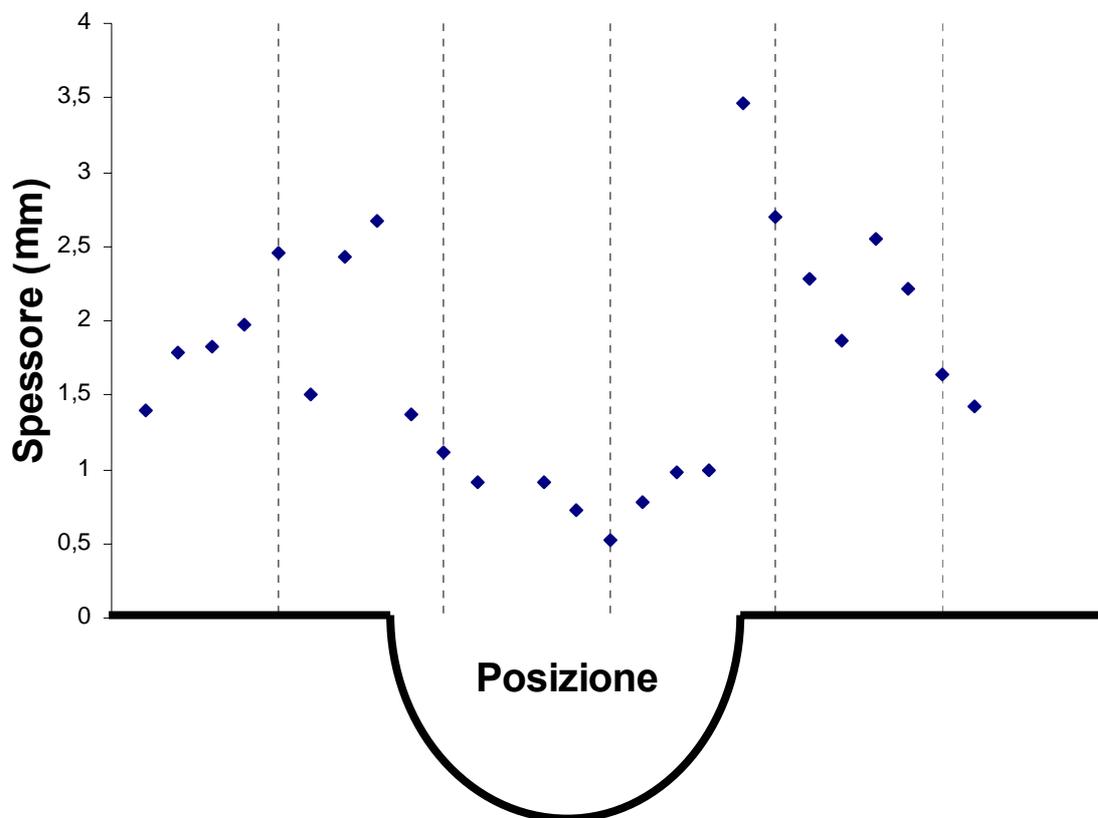


Figura 0.38: Andamento dello spessore del film di niobio lungo la cavità per una deposizione effettuata in configurazione post-magnetron cilindrico.

L'andamento dello spessore ottenuto in questo caso non è accettabile per una cavità acceleratrice. Nella configurazione post-magnetron cilindrico i parametri di deposizione sono inevitabilmente gli stessi per tutte le zone della cavità, mentre durante le deposizioni con la configurazione alternativa a magnetron cilindrico semplice il ricoprimento della cella avviene con parametri di deposizione diversi da quelli dei cut-off. In particolare si abbassa la pressione per diminuire la probabilità di collisioni degli atomi di niobio con gli ioni del gas di processo e si aumenta la potenza di sputtering per aumentare il rate di deposizione e ottenere film di uno spessore omogeneo. Con questo accorgimento i risultati ottenuti migliorano notevolmente.

Discussione dei risultati sperimentali

In questo capitolo vengono esposti i commenti ai risultati sperimentali ed esposte alcune rielaborazioni effettuate basandosi sulle teorie trattate al capitolo 1. L'applicazione di un programma di simulazione permette infine di studiare le modalità di crescita dei film lungo le pareti della cavità.

1.26 Curva di Testardi

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

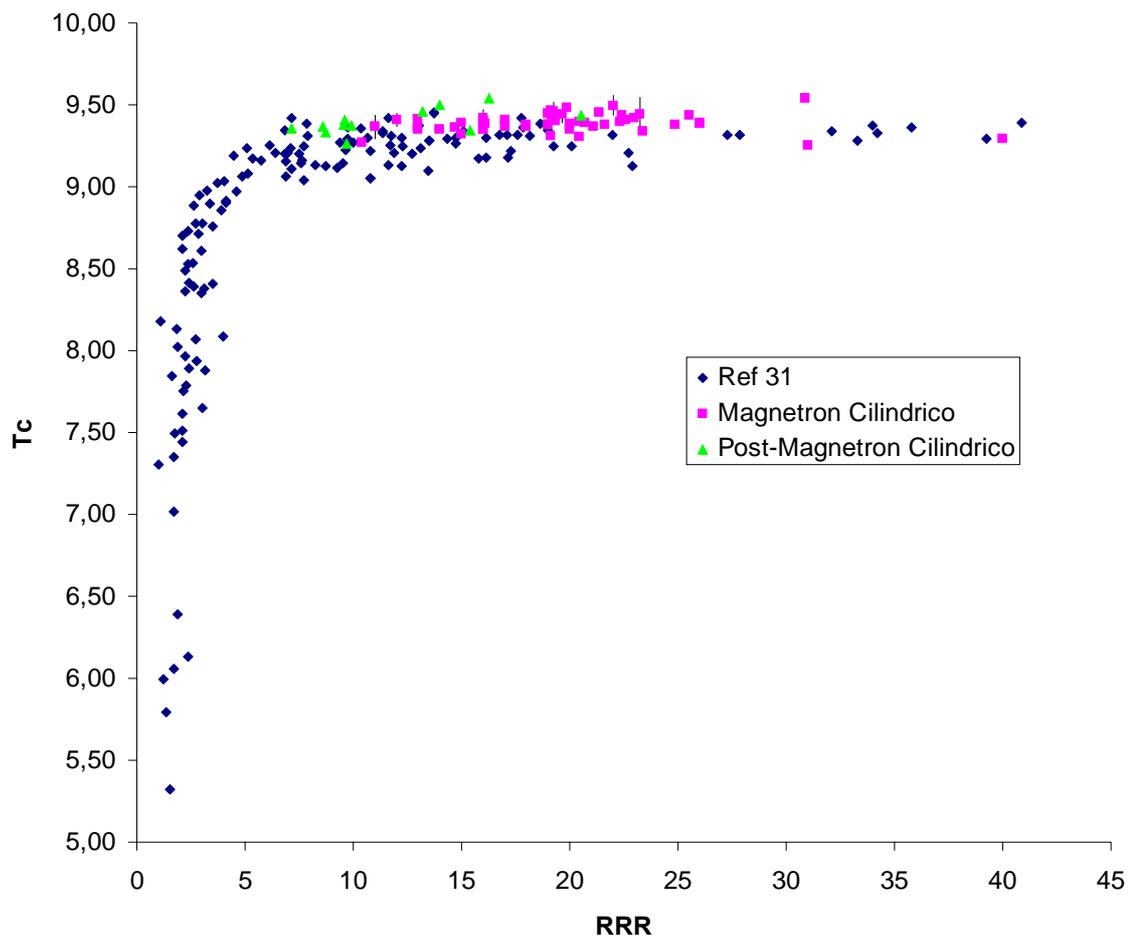


Figura 0.1: Temperatura di transizione superconduttiva verso RRR per i film depositati in questo elaborato di tesi assieme a misure effettuate presso il laboratorio di superconduttività, LNL-INFN³¹.

Dalla legge di Matthiessen risulta che la resistività del niobio, a basse temperature e nello stato normale, è legata a RRR (Eq.3-1) dalla resistenza fononica ρ_{ph} a 300K che per il niobio è $15 \mu\Omega\cdot\text{cm}$:

$$\rho_n(10K) = \frac{\rho_{ph}}{RRR - 1} \quad \text{Eq. 0-1}$$

In Figura 0.1, è riportata T_c verso RRR per i film di niobio depositati durante questo lavoro di tesi con il magnetron in due diverse configurazioni, assieme a risultati presi da altri lavori³¹.

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

$$T_c = (9,46 \pm 0,02) - (0,117 \pm 0,0042) \cdot \frac{\rho_{ph}(300K)}{RRR - 1} \quad \text{Eq. 0-2}$$

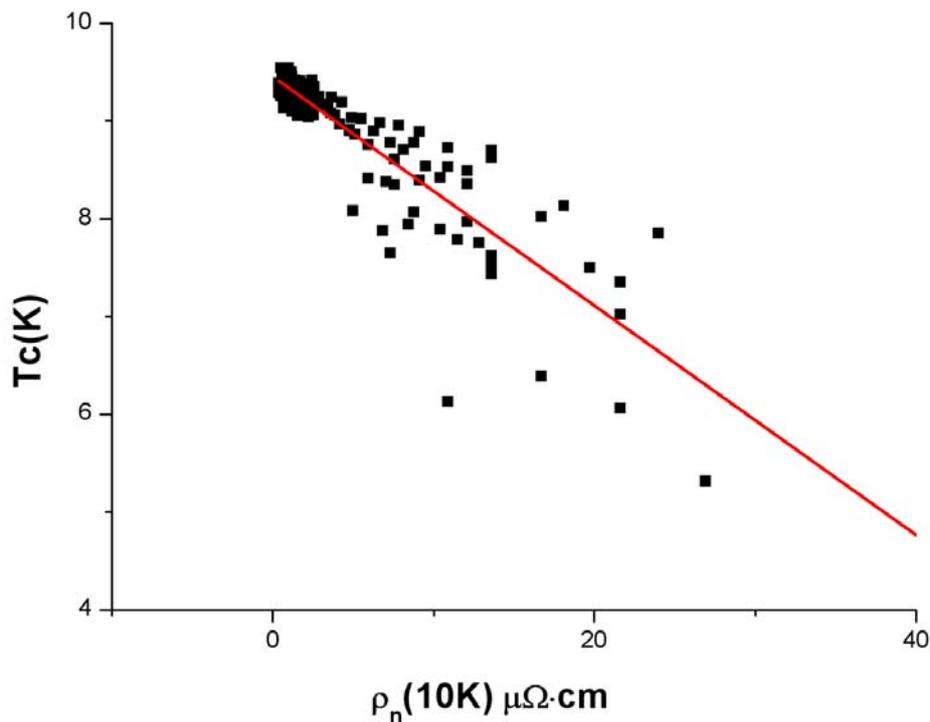


Figura 0.2: Temperatura di transizione superconduttiva per campioni di niobio al variare della resistività residua a bassa temperatura calcolata con la regola di Matthiessen.

1.27 Comportamento della resistenza del niobio al variare della temperatura

Come accennato ai paragrafi 1.2.1 e 1.2.2 in metalli semplici il contributo reticolare o fononico alla resistività elettrica dipende dalla temperatura nella forma seguente:

$$\rho \propto TG\left(\frac{\Theta}{T}\right) \quad G(x) = x^{-4} \int_0^x \frac{s^5 ds}{(e^s - 1)(1 - e^{-s})}$$

Eq. 0-4

approssimabile come:

$$\rho \propto T \quad \text{per } T \gg \Theta$$

$$\rho \propto T^5 \quad \text{per } T \ll \Theta$$

Eq. 0-3

L'Eq. 1-4 è di complessa soluzione analitica; si è deciso per questo di utilizzare le approssimazioni descritte in Eq. 5-3 e al paragrafo 1.2.2 per studiare l'andamento della resistività fononica con la temperatura di film depositati con magnetron sputtering e per verificare un'eventuale dipendenza della temperatura di Debye dai parametri di deposizione.

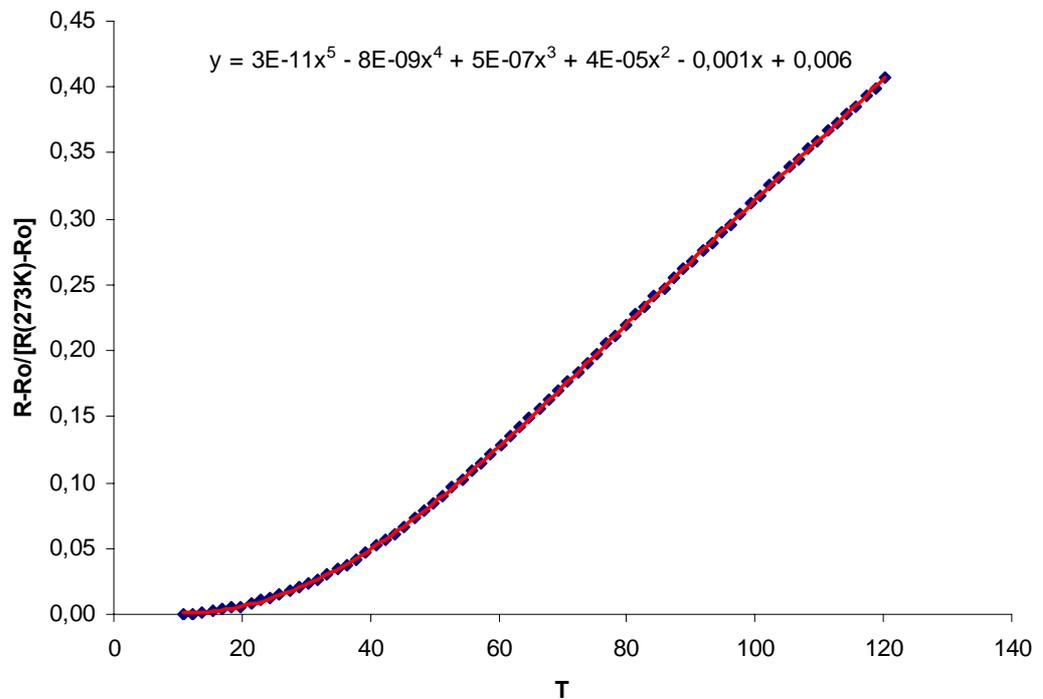


Figura 0.3: Esempio di interpolazione polinomiale per l'andamento della resistenza fononica normalizzata a basse temperature di un film di niobio depositato con la tecnica di magnetron sputtering cilindrico.

Le interpolazioni sono state effettuate su valori di resistenza fononica R_{ph} normalizzata a $R_{ph}(273K)$ in due range di temperatura :

- T [300 K, 200 K] interpolazione lineare

$$\frac{R(T) - R_o}{R(273K) - R_o} = aT + b$$

- T [120K, 10 K] interpolazione polinomiale

$$\frac{R(T) - R_o}{R(273K) - R_o} = cT^5 + dT^4 + eT^3 + fT^2 + gT + h$$

I risultati delle interpolazioni sono riassunti in Tabella 0-1 e Tabella 0-2, ma la coincidenza degli andamenti è riscontrabile direttamente nelle figure 5.4 e 5.5.

Posizione	a	Δa	b	Δb
Cut-off superiore	351×10^{-5}	1×10^{-5}	0,03	0,02
Iride superiore	364×10^{-5}	5×10^{-5}	0,01	0,01
Equatore	366×10^{-5}	3×10^{-5}	0,025	0,008
Iride inferiore	366×10^{-5}	3×10^{-5}	0,03	0,02
Cut-off inferiore	358×10^{-5}	1×10^{-5}	0,02	0,01

Tabella 0-1: riepilogo dei parametri ottenuti dai fit lineari ad alte temperature

Posizione	c	Δc	d	Δd	e	Δe
Cut-off superiore	$3,2 \times 10^{-11}$	4×10^{-12}	-9×10^{-9}	1×10^{-9}	$6,3 \times 10^{-6}$	1×10^{-7}
Iride superiore	$1,7 \times 10^{-11}$	4×10^{-12}	$-4,3 \times 10^{-9}$	$0,7 \times 10^{-9}$	7×10^{-8}	1×10^{-8}
Equatore	$2,4 \times 10^{-11}$	6×10^{-12}	-6×10^{-9}	1×10^{-9}	$3,1 \times 10^{-7}$	8×10^{-8}
Iride inferiore	$2,3 \times 10^{-11}$	1×10^{-12}	-6×10^{-9}	3×10^{-9}	$2,9 \times 10^{-7}$	3×10^{-8}
Cut-off inferiore	$2,3 \times 10^{-11}$	4×10^{-12}	-6×10^{-9}	1×10^{-9}	$3,2 \times 10^{-7}$	7×10^{-8}

Posizione	f	Δf	g	Δg	h	Δh
Cut-off superiore	$4,1 \times 10^{-5}$	8×10^{-6}	-8×10^{-4}	4×10^{-4}	4×10^{-3}	1×10^{-3}
Iride superiore	$6,7 \times 10^{-5}$	5×10^{-6}	$-1,6 \times 10^{-3}$	6×10^{-4}	1×10^{-2}	5×10^{-3}
Equatore	$5,2 \times 10^{-5}$	2×10^{-6}	$-1,3 \times 10^{-3}$	8×10^{-4}	8×10^{-3}	3×10^{-3}
Iride inferiore	$5,5 \times 10^{-5}$	7×10^{-6}	$-1,4 \times 10^{-3}$	2×10^{-4}	$1,2 \times 10^{-2}$	1×10^{-3}
Cut-off inferiore	$5,2 \times 10^{-5}$	5×10^{-6}	$1,3 \times 10^{-3}$	5×10^{-4}	8×10^{-3}	1×10^{-3}

Tabella 0-2: riepilogo dei parametri ottenuti dai fit polinomiali ad alte temperature

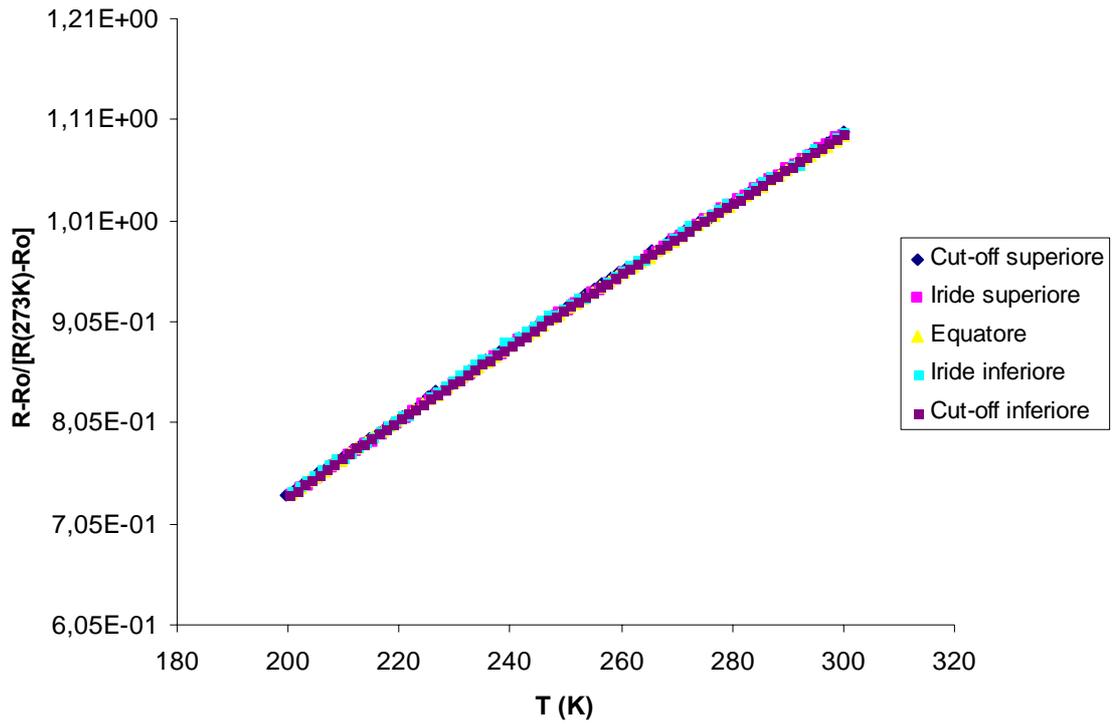


Figura 0.4: Andamento della resistenza fononica normalizzata ad alte temperature. I campioni analizzati sono film di niobio depositati per magnetron sputtering e fissati in posizioni diverse della cavità

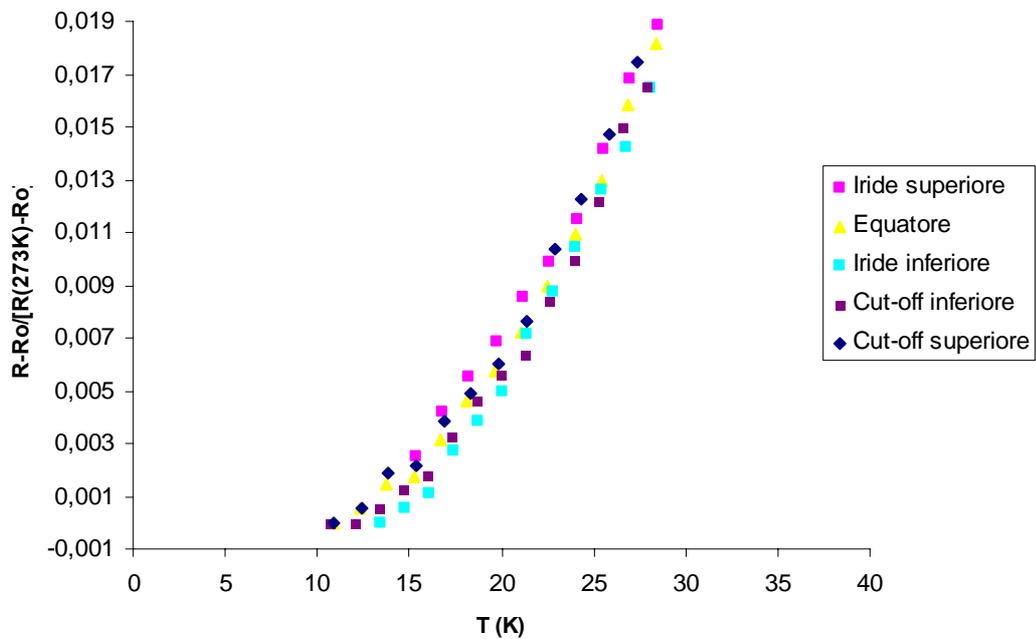


Figura 0.5: Andamento della resistenza fononica normalizzata a basse temperature. I campioni analizzati sono film di niobio depositati per magnetron sputtering e fissati in posizioni diverse della cavità

La corrispondenza dei parametri di interpolazione, nei limiti del relativo errore, permette di confermare che la temperatura di Debye, data la formula di Grüneisen, si mantiene costante per tutti i film depositati.

La teoria di McMillan

$$T_c = \frac{\Theta}{1.45} \exp\left[-\frac{1.04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^*(1+0.62\lambda)}\right] \quad \text{Eq. 0-29}$$

$$\lambda = N(E_F)V$$

descritta al paragrafo 1.3.7 permette di constatare che la variazione di temperatura critica dei film depositati, rispetto alla T_c del niobio massivo, è dovuta solamente alle deformazioni del reticolo e non alla temperatura di Debye. Le tensioni interne al reticolo agiscono sulla costante di accoppiamento elettrone-fonone: tensioni compressive come quelle riscontrate nei film depositati per magnetron sputtering favoriscono l'accoppiamento elettrone-fonone e portano ad un aumento della temperatura critica. Il comportamento generale di tutti i film depositati è riassunto in Figura 0.6.

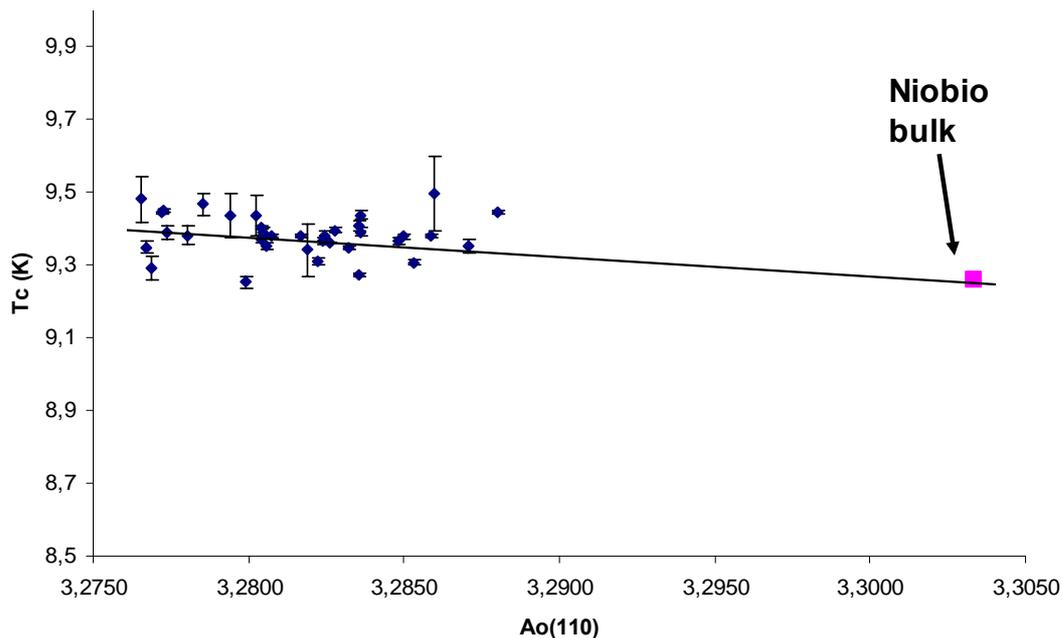


Figura 0.6: Temperatura critica in funzione del parametro reticolare di film di niobio depositati per magnetron sputtering

1.28 Calcolo della resistenza superficiale BCS del niobio

Riprendiamo i concetti espressi al Capitolo 1 riguardo le espressioni di impedenza e resistenza superficiale per i superconduttori nel modello BCS. Lo scopo è quello di

formulare un modello³² che ci permetta di calcolare la resistenza superficiale BCS per il niobio.

I risultati di impedenza superficiale ottenuti per i metalli vengono facilmente estesi ai superconduttori introducendo una conducibilità complessa $\sigma_1 - i\sigma_2$ al posto della conducibilità normale σ_n .

Come derivato da Nam³³ per $T < T_c/2$ (T è la temperatura di utilizzo e T_c la temperatura critica), l'espressione della resistenza superficiale viene approssimata dalla formula

$$\frac{R_s}{R_n} = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\sigma_1/\sigma_n}{(\sigma_2/\sigma_n)^{3/2}} \quad \text{Eq. 0-4}$$

1.28.1 La resistenza superficiale BCS per i superconduttori nel *dirty limit*

I due integrali di Mattis e Bardeen σ_1/σ_n e σ_2/σ_n (paragrafo 1.3.5) vengono calcolati numericamente³⁴ ed in particolare possono essere approssimati³⁵, in regime di effetto pelle normale e per $\hbar\omega \ll 2\Delta$, con due espressioni analitiche:

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_n} = \left[\frac{\frac{2\Delta}{KT}}{\left(1 + e^{-\Delta/KT}\right)^2} \right] e^{-\Delta/KT} \ln \frac{\Delta}{\hbar\omega} \quad \text{Eq. 0-5}$$

$$\frac{\sigma_2}{\sigma_n} = \frac{\pi\Delta}{h'\omega} \tanh \frac{\Delta}{2KT} \quad \text{Eq. 0-6}$$

K è la costante di Boltzman

Δ è il gap energetico

λ è la lunghezza di penetrazione

ω è la frequenza della radiazione elettromagnetica incidente

δ è la lunghezza di penetrazione del metallo nell'effetto pelle

Nel caso del *dirty limit*, σ_2/σ_n può anche essere espresso come:

$$\frac{\sigma_2}{\sigma_n} = \frac{1}{\mu\omega\sigma_n\lambda^2} = \frac{\delta^2}{2\lambda^2}$$

Poiché la lunghezza di penetrazione efficace è legata, nel limite di London ($\xi^3 \ll \xi_0\lambda_L^2$), alla lunghezza di penetrazione di London classica λ_L dalla relazione:

$$\lambda = \lambda_L \left(\frac{\xi_0}{\xi} \right)^{1/2} \quad \text{Eq. 0-7}$$

nell'approssimazione del dirty limit ($l \ll \xi_0$) si ottiene:

$$\lambda = \lambda_L \left(1 + \frac{\xi_0}{l} \right)^{\frac{1}{2}}$$

dove

ξ_0 è la lunghezza di coerenza,

ξ è la lunghezza di coerenza efficace,

l è il cammino libero medio.

L'equazione 5-1 può allora essere scritta nella forma seguente

$$\frac{R_{BCS}}{R_n} = 2 \left(\frac{\lambda}{\delta} \right)^3 \frac{\sigma_1}{\sigma_n}$$

oppure

$$R_{BCS} = \frac{1}{2\lambda} \frac{\sigma_1}{\sigma_2^2}$$

Le equazioni fin qui esposte permettono di ottenere per $T < T_c/2$ la formulazione della resistenza superficiale nel dirty limit:

$$R_{BCS} \cong \frac{R_n}{\sqrt{2}} \left(\frac{\hbar\omega}{\pi\Delta} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{\sigma_1}{\sigma_n} = A \rho_n^{1/2} \frac{e^{\frac{\Delta}{KT_c}}}{\sqrt{sT_c T} \left(1 + e^{\frac{\Delta}{KT_c}} \right)^2} \omega^2 \ln \frac{\Delta}{\hbar\omega} \quad \text{Eq. 0-8}$$

$$A = 6,00 \times 10^{-21} \left[\frac{\Omega \cdot K^3}{m \cdot s^4} \right] \text{ e } \rho_n \text{ è la resistività del materiale a basse temperature.}$$

Nonostante sia limitata al dirty limit, l'espressione 5-5 mostra chiaramente che **valori bassi di R_{BCS} si possono ottenere abbassando la resistività ρ_n e aumentando la T_c .**

Sempre nel dirty limit è possibile esprimere λ come

$$\lambda^2 = \frac{\rho_n / \mu\omega}{\frac{\pi\Delta}{\hbar\omega} \cdot \tanh \frac{\Delta}{2KT}} \quad \text{Eq. 0-9}$$

1.28.2 La resistenza superficiale BCS per il niobio

La validità delle formule 5-7 e 5-8 è limitata ai superconduttori non puri descritti nel dirty limit. Da questa approssimazione è possibile partire per sviluppare il modello adatto al niobio puro.

Nonostante la relazione 5-6 sia valida solo nel dirty limit, assumiamo di non commettere un grosso errore nel prolungare analiticamente tale espressione anche nel limite di London.

In questo caso la relazione 5-7 non può venir approssimata dall'eq 5-9 ma λ diventa:

$$\lambda^2 = \lambda_L^2 + \frac{\frac{\rho_n}{\mu\omega}}{\frac{\pi\Delta}{h'\omega} \tanh\left(\frac{\Delta}{2KT}\right)} \quad \text{Eq. 0-10}$$

Il niobio è un superconduttore elementare per cui è la variabile più conveniente per definire il problema, assieme a T_c , non è ρ_n ma RRR (che in seguito per comodità verrà definito β).

Combinando le equazioni 5-10 e 5-1 con l'equazione 5-6 si ottiene

$$\lambda^2 = \left[\lambda_L^2 + \frac{\rho_{ph}}{\mu\omega \frac{\sigma_2(T_c T)}{\sigma_n}} \frac{1}{\beta - 1} \right]^{\frac{1}{2}}$$

La resistenza superficiale BCS risulta allora:

$$R_{BCS} = \frac{1}{2} \frac{\sigma_1}{\sigma_n}(T_c, T) \left(\frac{\mu\omega\rho_{ph}}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \left[\frac{\mu\omega\lambda_L^2}{\rho_{ph}}(\beta - 1) + \frac{1}{\frac{\pi\Delta}{h'\omega} \tanh\left(\frac{\Delta}{2KT}\right)} \right]^{\frac{3}{2}} \quad \text{Eq. 0-11}$$

Nonostante le approssimazioni fin qui adottate non possano essere estese ad alti valori di RRR si è provato ad applicare l'espressione alle misure di T_c ed RRR effettuate sui film di niobio depositati con le due configurazioni di magnetron cilindrico semplice e post-magnetron cilindrico. I risultati dei calcoli sono riassunti nelle tabelle seguenti.

Per il calcolo sono stati adottati i seguenti valori:

- $\omega = 1,5 \text{ GHz}$
- $\lambda_L = 325 \text{ \AA}$
- $\rho_{ph} = 14,8 \text{ } \mu\Omega \cdot \text{cm}$
- $T = 4,2 \text{ K}$
- $\mu = 4\pi \cdot 10^{-7}$

	T_c (K)	ΔT_c (K)	RRR	R_{BCS} (x10⁻⁰⁷ Ω)
cut-off superiore	9,273	0,006	10	3,34
iride superiore	9,378	0,008	25	6,35
cella superiore	9,366	0,010	18	4,78
cella superiore	9,396	0,006	20	5,27
equatore	9,403	0,006	19	5,01
equatore	9,367	0,010	21	5,48
cella inferiore	9,380	0,005	22	5,57
iride inferiore	9,352	0,009	16	4,37
cut-off inferiore	9,389	0,013	26	6,59
			R _{BCS} media =	5,20

Tabella 0-3: Calcoli di resistenza superficiale per i campioni depositati in configurazione magnetron cilindrico semplice

	T_c (K)	ΔT_c (K)	RRR	R_{BCS} (x10⁻⁰⁷ Ω)
cut-off superiore	9,46	0,01	13	3,62
iride superiore	9,34	0,02	11	3,36
cella superiore	9,37	0,02	9	2,86
cella superiore	9,41	0,03	10	3,00
equatore	9,38	0,03	10	3,11
equatore	9,38	0,02	10	3,03
cella inferiore	9,34	0,01	15	4,26
iride inferiore	9,53	0,05	22	5,33
cut-off inferiore	9,54	0,02	16	4,10
			R _{BCS} media =	3,63

Tabella 0-4: Calcoli di resistenza superficiale per i campioni depositati in configurazione post-magnetron cilindrico semplice

Il gap energetico è stato calcolato con la formula:

$$\Delta = \frac{S}{2} K T_c$$

per il niobio S=3,8.

Data la semplice relazione

$$A_T \cdot R_{BCS} = \sum A^i R_{BCS}^i$$

$$A_T = \sum A^i$$

Eq. 0-12

dove Aⁱ è l'area associata a ciascun film di cui sono state misurate le proprietà superconduttive ed Rⁱ_{BCS} è la relativa resistenza superficiale calcolate con l'Eq.5-11 è possibile stimare un valore della R_{BCS} totale per l'intera cavità.

I film hanno tutti la stessa area superficiale per cui l'equazione 5-12 si riduce ad una semplice media.

1.29 Simulazione di crescita di film sottili

La parte conclusiva del lavoro di tesi si basa sull'applicazione di un programma di calcolo, sviluppato in un precedente elaborato di tesi⁴, per la simulazione di crescita di film sottili su un substrato a forma di cavità 1,5GHz.

1.29.1 Programma di simulazione

Il programma è composto essenzialmente da tre parti:

- la scelta delle condizioni iniziali
- la generazione degli atomi alla sorgente
- la deposizione degli atomi sul substrato.

Grazie alla simmetria assiale della cavità, la geometria è approssimabile in un piano bidimensionale, quindi ogni immagine ottenuta rappresenta una sezione della struttura di un film reale in crescita lungo un piano perpendicolare alla superficie. La simulazione considera gli atomi come oggetti rigidi che si propagano solo ed esclusivamente in modo "balistico", cioè seguendo una retta. Una volta arrivati sul substrato gli atomi si fermano nella posizione che hanno raggiunto. Attualmente la simulazione non prevede la possibilità di meccanismi che possano riarrangiare la morfologia del film in crescita per cui il processo di deposizione viene riprodotto solo in prima approssimazione focalizzando l'attenzione solo su uno dei parametri che caratterizzano il processo di sputtering. L'ipotesi alla base è quindi estremamente semplice ed approssimativa, ma proprio in questa ipotesi si vuole verificare se un meccanismo puro e semplice come quello geometrico possa fornire un risultato coerente con le misure sperimentali.

Il programma richiede per prima cosa il numero di atomi che deve generare, ovviamente un numero elevato avvicina la simulazione ad un sistema reale ma richiede tempi di calcolo molto lunghi

Il secondo parametro da inserire è la distanza tra la sorgente di atomi ed il substrato, in unità arbitrarie, aumentando la distanza di propagazione delle palline si avrà di conseguenza una maggiore ampiezza della zona in cui si possono depositare.

E' possibile definire in ingresso anche un angolo di inclinazione della sorgente rispetto all'asse orizzontale; in tal caso gli atomi vengono originati con angoli di

propagazione casuali ma con la distribuzione centrata attorno all'angolo di inclinazione della sorgente e non più attorno allo zero. Questa soluzione permette di ricreare le condizioni di deposizione reali dei campioni che sono stati utilizzati e verificare l'andamento della morfologia in funzione dell'angolo anche al calcolatore.

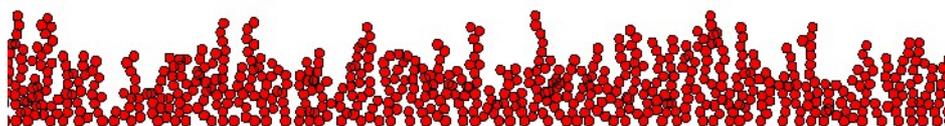
Sono stati effettuati due tipi di simulazione, una con sorgente estesa otto volte più grande del substrato ed una con sorgente quasi-puntiforme cioè di un ordine di grandezza inferiore al substrato.

Per semplicità e data la simmetria speculare della cavità perpendicolarmente al suo asse, la simulazione è stata effettuata solo per la parte superiore della cavità, dal cut-off superiore fino all'equatore. Il substrato è stato idealmente suddiviso in 10 sezioni che assumono angoli e distanze differenti rispetto alla sorgente. Su ciascuna sezione è stata simulata una deposizione.

Una volta ottenute le immagini del film si è calcolata la porosità percentuale facendo il rapporto fra l'area occupata dalle sferette che rappresentano gli atomi e l'area lasciata vuota. Gli errori sulla determinazione della porosità sono stati determinati ripetendo 6 volte la simulazione e calcolando la media e lo scarto quadratico medio dei risultati ottenuti.

1.29.2 Simulazione con sorgente estesa

I film ottenuti mostrano le strutture colonnari tipiche di un sistema in cui la diffusione è fortemente inibita, in effetti se il rate di deposizione è alto gli atomi subiscono una piccola termalizzazione perché non fanno in tempo a riarrangiare prima di essere coperti da altri strati in arrivo.



Cut-off, deposizione parallela, distanza 200 unità



Iride, angolo target-substrato di 73°, distanza 360 unità



Tra iride ed equatore, angolo target-substrato di 31°, distanza 660 unità



Equatore, deposizione parallela, distanza 710 unità

Substrati paralleli al substrato riportano la crescita di film a struttura aperta e porosa mentre l'angolazione del film favorisce l'impaccamento degli atomi.

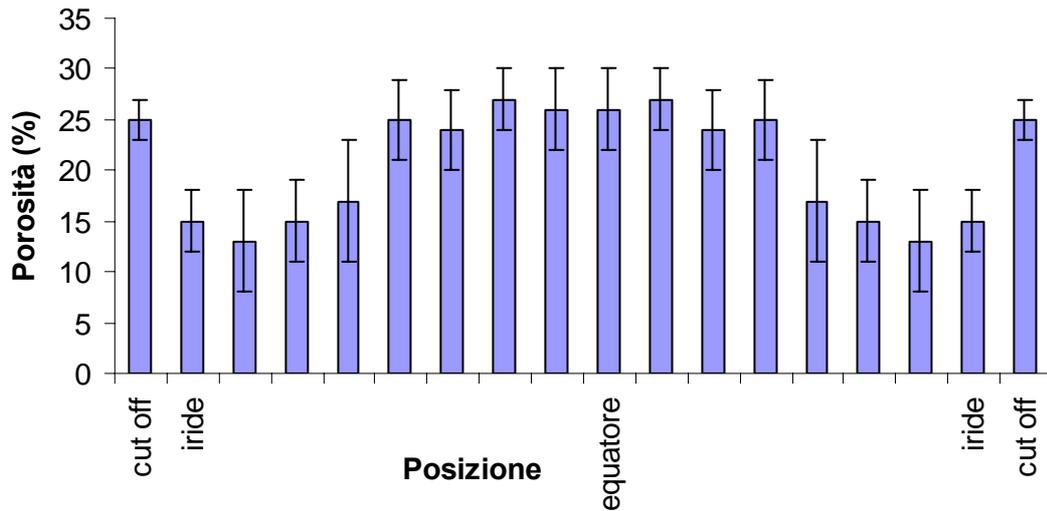


Figura 0.7: Andamento della porosità, derivata da simulazioni con sorgente estesa, al variare della posizione dei film sulla cavità

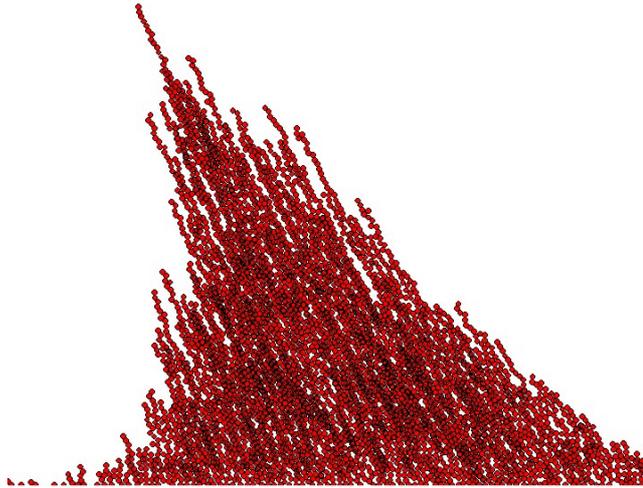
I risultati in Figura 0.7 mostrano un andamento oscillante della porosità che raggiunge i valori massimi per deposizione parallele al target.

Questo tipo di simulazione è stata adottata per riprodurre le condizioni di deposizione con la configurazione di post magnetron cilindrico in cui tutto il target deposita simultaneamente sulle pareti della cavità.

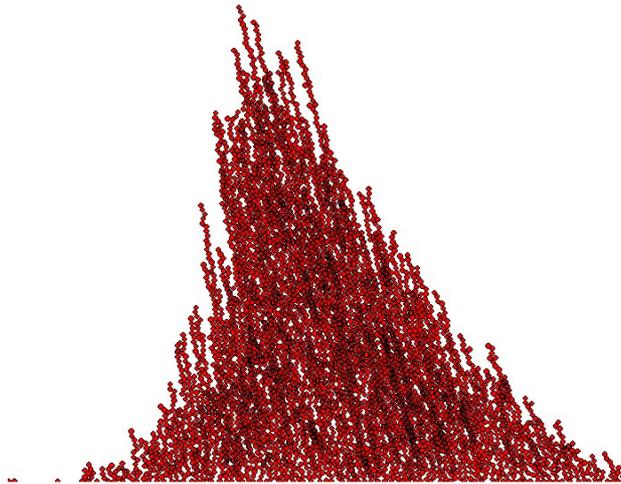
1.29.3 Simulazione con sorgente localizzata

Si è provato a diminuire la dimensione del substrato per tentare di riprodurre le condizioni di deposizione in configurazione magnetron cilindrico semplice.

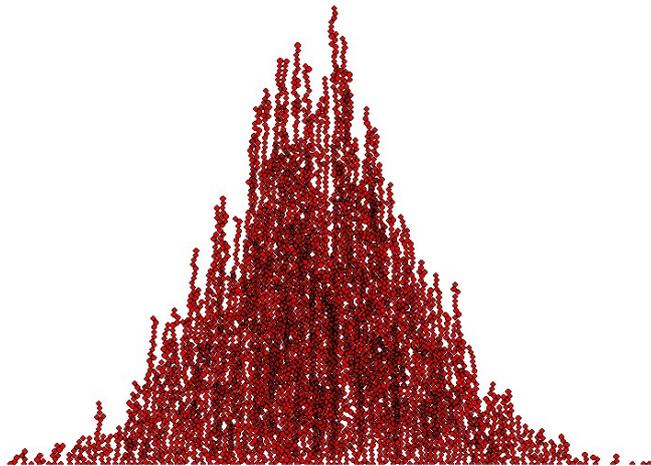
In questo caso i film seguono una direzione preferenziale di accrescimento lungo le traiettorie che collegano le sommità delle colonne con il punto di origine degli atomi, effetto tipico di una sorgente molto meno estesa del substrato.



Iride, angolo sorgente-substrato di 26° , distanza 640 unità



Tra iride ed equatore, angolo sorgente-substrato di 13° , distanza 680 unità



Equatore, deposizione parallela, distanza 710 unità

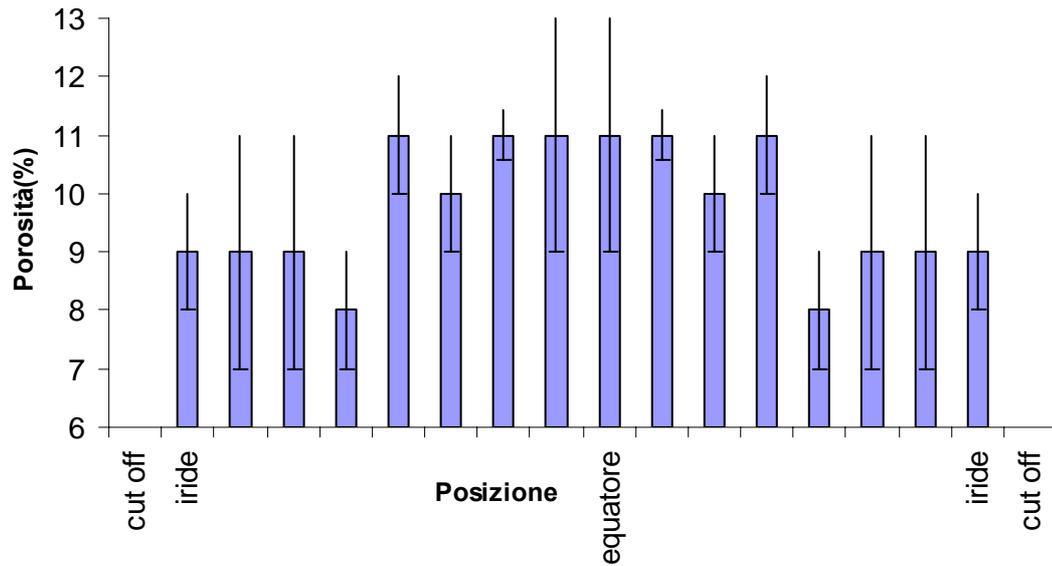


Figura 0.8: Andamento della porosità, derivata da simulazioni con sorgente localizzata, al variare della posizione dei film sulla cavità.

La porosità ha lo stesso andamento visto per la sorgente estesa ma riducendo la dimensione del target anche la porosità percentuale è diminuita.

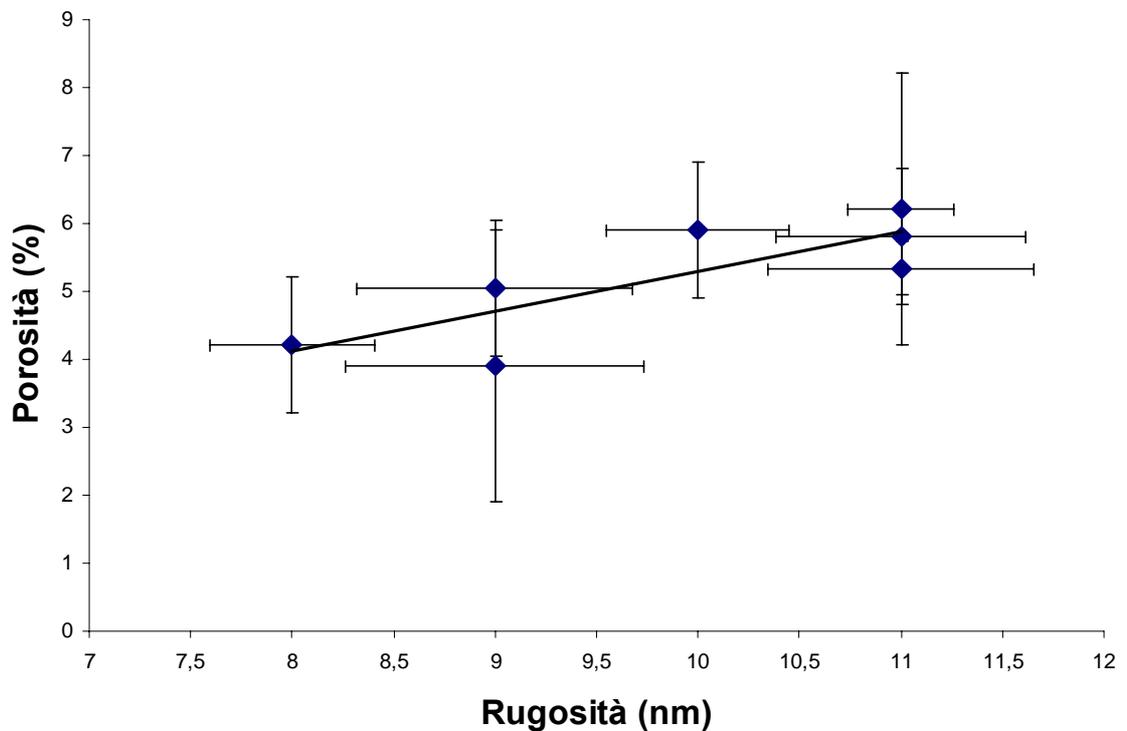


Figura 0.9: Correlazione tra i valori di porosità simulati con una sorgente localizzata e le misure di rugosità AFM effettuate su campioni posti nelle stesse posizioni lungo la cavità.

La validità della simulazione è avvalorata dal fatto che l'andamento della porosità di film depositati con sorgente quasi puntiforme ricalca quello della rugosità registrata per film posti nelle stesse posizioni.

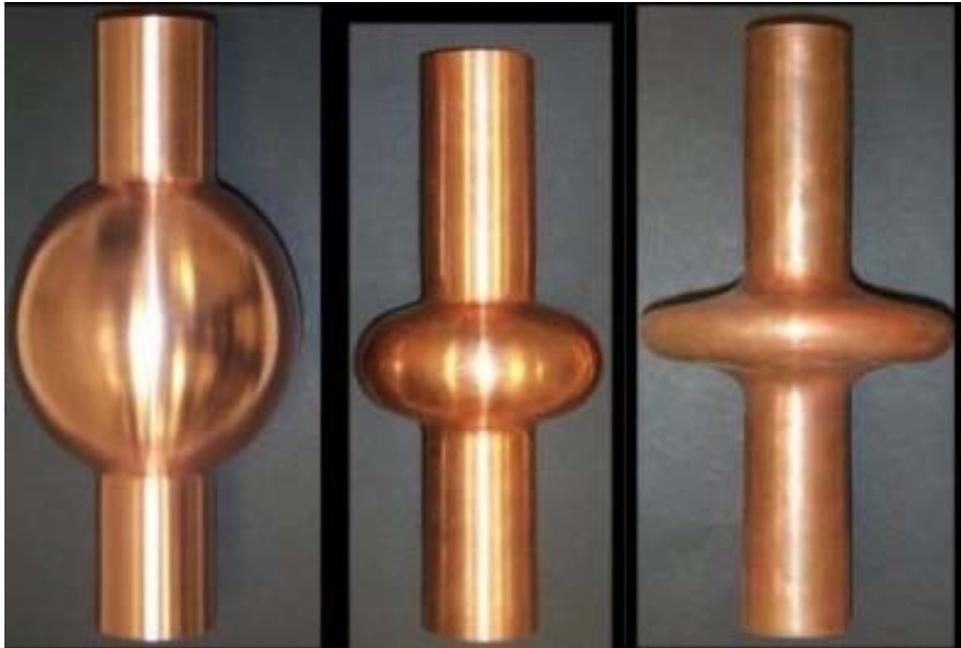


Figura 0.10: modelli di cavità funzionanti alla stessa frequenza ma a diverso β .

Il problema per cavità, ricoperte con magnetron cilindrico semplice, funzionanti alla stessa frequenza ma con diverso $\beta(v/c)$ (Figura 0.10) è la degradazione del Q all'aumentare dell'angolo di deposizione. La soluzione di ridurre le dimensioni del magnete all'aumentare dello schiacciamento della cella ha permesso di migliorare significativamente la pendenza anche se non ha risolto completamente il problema.

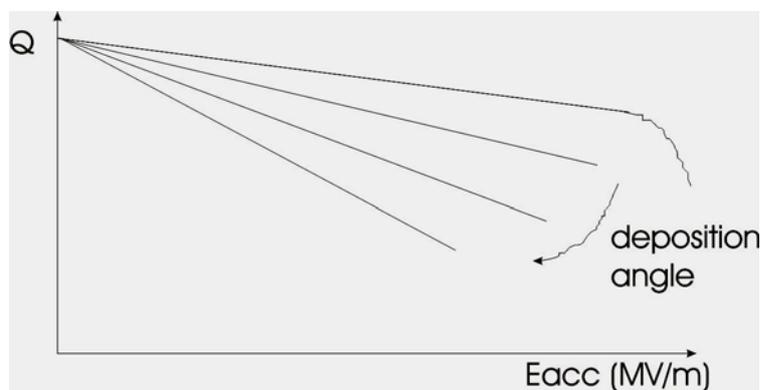


Figura 0.11: diminuzione del fattore di qualità in funzione del campo accelerante per tre diverse cavità quando si aumenta l'angolo di deposizione

Conclusioni

In questo lavoro di tesi è stato ottimizzato e messo a punto un sistema da ultra alto vuoto per la deposizione di cavità tipo 1,5GHz tramite sputtering con:

- magnetron cilindrico e
- post-magnetron cilindrico.

La validità delle procedure e delle tecniche di deposizione adottate è stata verificata caratterizzando i film dal punto di vista delle proprietà elettriche, morfologiche e microstrutturali.

Si è dimostrato che entrambe le configurazioni di deposizioni permettono di ottenere proprietà del film adatte per la deposizione di cavità acceleratrici 1,5 GHz. La temperatura critica dei film differisce da quella del niobio massivo di +0,1 K e l'RRR dei film si mantiene superiore a 10 lungo tutta la cavità. Le analisi hanno comunque dimostrato che le proprietà dei film, sebbene mantengano standard elevati, non sono distribuite omogeneamente lungo la cavità e degradano passando dai cut-off verso l'equatore.

Questo problema non permette di ottenere efficienze elevate ed è ricollegabile al ben noto comportamento delle cavità acceleratrici superconduttive di niobio su rame che mostrano la degradazione del Q ad alti campi.

Analizzando nel dettaglio il comportamento dei film risulta che:

- le proprietà superconduttive migliori si ottengono per film depositati parallelamente e vicino al target come nel caso dei cut-off.
- Dall'analisi diffrattometrica dei campioni ottenuti con entrambe le tecniche emerge un elevato stress reticolare dei film, soprattutto in quelli posizionati sulla cella e all'aumentare della distanza target substrato.
- Dallo studio delle analisi tessiturali risulta che le deposizioni con magnetron cilindrico semplice, fissando il magnete al centro della cella, riducono il problema della deposizione angolata del film, anche se non lo risolvono completamente. La tecnica non permette però di ottenere delle proprietà omogenee lungo i cut-off a causa delle dimensioni estese di questi rispetto al magnete. Le deposizioni con post-magnetron cilindrico al contrario consentono di omogeneizzare le proprietà dei film lungo i cut-off mentre i

film che ricoprono la cella risentono troppo dell'angolazione target-substrato e subiscono una degradazione evidente.

- Le misure AFM dei film depositati con magnetron cilindrico semplice, contrariamente a quanto ci si aspettava, indicano valori della rugosità maggiori lungo i cut off rispetto alle posizioni nella cella. La simulazione di crescita di film sottili ha comunque confermato che deposizioni angolate comportano un impaccamento maggiore del film e l'esposizione di una superficie più liscia.
- La simulazione ha inoltre confermato che l'accorgimento di ridurre le dimensioni del magnete nella deposizioni di superfici inclinate diminuisce la porosità dei film migliorandone le proprietà superconduttive.

Le proposte per tentare di risolvere i problemi sopraelencati sono due:

1. Utilizzando un catodo perfettamente parallelo alla superficie della cavità, anche nella cella, le proprietà del film potrebbero risultare omogenee. L'applicabilità di questa configurazione è resa complessa dalla difficoltà di introdurre un catodo di questo tipo all'interno di una cavità; una possibilità sarebbe quella di suddividerlo in più sezioni assemblabili ricalcando la tecnica di formatura di cavità senza saldatura. La deposizione con un catodo di questo tipo può avvenire semplicemente per *biased* sputtering senza l'utilizzo di magneti.
2. Una seconda tecnica, radicalmente opposta, sarebbe quella di ridurre ulteriormente le dimensioni del magnete e creare un magnetron sbilanciato che oltre a spolverare le pareti della cavità con un fascio di piccole dimensioni, bombarda il film in crescita con ioni energetici in modo da favorire il riarrangiamento degli atomi e ridurre lo stress interno. Simulazioni per la messa a punto di un magnetron di questo tipo sono tuttora in corso.

Va sottolineato che l'esito delle caratterizzazioni effettuate in questa tesi favorisce la seconda opzione rispetto alla prima. I risultati della simulazione, confrontati con le misure delle proprietà elettriche del film mostrano che a film depositati parallelamente e con elevato RRR corrispondono valori di porosità e rugosità elevati. L'andamento porterebbe a pensare che a film rugosi con elevata porosità sia associata una conducibilità normale elevata il che non è affatto evidente anzi è poco plausibile.

E' probabile che la caratterizzazione delle proprietà superconduttive con il metodo resistivo ci porti a sovrastimare la bontà del film e non sia sufficiente per stabilire la sua applicabilità in radiofrequenza. Durante queste misure può infatti accadere che la corrente si insinui in cammini percolativi all'interno di un film senza risentire della porosità che, se presente, influenza invece negativamente le proprietà del film in radiofrequenza introducendo una componente di tunneling fra grano e grano.

A favore della seconda tecnica di deposizione proposta ci sono altre due questioni:

- le proprietà del film all'equatore risultano migliori con la tecnica a magnetron cilindrico rispetto a quella post magnetron nonostante la deposizione avvenga parallelamente in entrambi i casi.
- la simulazione ha dimostrato che riducendo le dimensioni del magnete la porosità del film si riduce nettamente.

Ringraziamenti

Mamma e Papà grazie per avermi dato la possibilità di tagliare anche questo traguardo, il mio successo è tutto merito vostro.

Sister mi hai aiutata nella stesura della tesi e in ferie hai sopportato la mia indecisione cronica, grazie perché hai portato il sole nella mia estate di clausura.

A tutti i familiari che mi hanno seguito telefonicamente durante i frequenti spostamenti e hanno fornito anche i mezzi di trasporto.

A Diego e Giorgio perché vi siete rivelati dei buonissimi amici oltre che degli ottimi colleghi. Grazie per avermi aiutata, ascoltata, consigliata, supportata e sopportata pomeriggi, sere e notti!

A tutto il gruppo del laboratorio di superconduttività un enorme grazie: Vanessa, Silvia, Stefano, Paola, Fabrizio, Elena, Carlo e Cristiano... avrò anche un caratteraccio ma la vostra collaborazione non mi è mai mancata.

Al Prof. Torzo per le misure AFM e la disponibilità.

A Marco, Mario, Michele e a tutta la squadra dell'officina per avermi aiutato a risolvere i problemi pratici all'ordine del giorno.

A Sarah e Sandro che mi hanno nutrita ad accudita in queste ultime tre settimane di delirio.

A Cristina, Valentina N. e Matteo vi ho trascurati ma prometto che recupero!

Ad Andrea per la colonna sonora...

Ultima, ma solo per chiudere in bellezza, un grazie a Valentina B. per le dimostrazioni di pensiero positivo, le serate, e le fughe da Padova. Allora quando partiamo?

APPENDICE

Sequenza di scansione per misure di resistenza al variare della temperatura con suscettometro PPMS

Selezione del file

ACT Append Datafile "<percorso>\<nomefile>.dat"

Stabilizzazione della temperatura di partenza

Set Temperature 300.00K at 12.00K/min. Fast Settle
Wait For Temperature, Delay 300 secs, No Action

Scansione da 300 K a 10 K in 200 step con un rate di 12K/min, ad ogni step effettua una misura di resistenza iniettando 1A di corrente alla frequenza di 100Hz

Scan Temp from 300.0K to 10.0K at 12.0K/min, in 200 steps, Uniform, Fast
ACT Resistivity Ch.2 1.000mA 100.00Hz 1.00sec
End Scan

Stabilizzazione della temperatura a 10K

Set Temperature 10.00K at 1.00K/min. Fast Settle
Wait For Temperature, Delay 600 secs, No Action

Scansione da 10 K a 9 K in 300 step con un rate di 1K/min, ad ogni step effettua una misura di resistenza iniettando 1A di corrente alla frequenza di 100Hz

Scan Temp from 10.000K to 9.000K at 1.0K/min, in 300 steps, Uniform, Fast
ACT Resistivity Ch.2 1.000mA 100.00Hz 1.00sec
End Scan

Stabilizzazione della temperatura a 300K

Set Temperature 300.00K at 12.00K/min. Fast Settle
Wait For Temperature, Delay 300 secs, No Action

Misura di resistenza iniettando 1A di corrente alla frequenza di 100Hz

ACT Resistivity Ch.2 1.000mA 100.00Hz 1.00sec

Bibliografia

- ¹ Charles Kittel, *“Introduction to Solid State Physics”* 7th ed. John Wiley & Sons, Inc. 1996.
- ² G.W.Webb, “Low-Temperature Electrical Resistivity of Pure Niobium”, *Physical Review*, 118-3 (1969).
- ³ H. Padamsee, “The science and technology of superconducting cavities for accelerators”, *Supercond. Sci. Tech.*, 14: R28-R51, 2001
- ⁴ Elaborato di tesi *“morfologia di film di niobio depositati per sputtering a differenti angoli target-substrato”* Diego Tonini, LNL-INFN, Facoltà di Scienza dei Materiali, Università degli Studi di Padova.
- ⁵ L. Abelmann, Cock Lodder, *“Oblique Evaporation and Surface Diffusion”*, *Thin Solid Films* 305 (1997) 1-21
- ⁶ J. Dalla Torre, G. H. Gilmer, D. L. Windt, R. Kalyanaraman, F. H. Baumann, P. L. O’Sullivan, J. Sapieta, T. Diaz de la Rubia, M. Djafari Rouhani, *“Microstructure of Thin Tantalum Films Sputtered onto Inclined Substrates: Experiments and Atomistic Simulations”* *Journal of Applied Physics* 94 1 (2003) 263 - 271
- ⁷ C. Benvenuti, S. Calatroni, P. Darriulat, M.A. Peck, A-M Valente, C.A. Van’t Hoff *“Study of Residual Surface Resistance of Niobium Films at 1.5 GHz”*, *Physica C* 351 (2001) 421-428
- ⁸ Lynton E. A. Superconductivity, Ed. John Wiley & Sons, 1962, New York.
- ⁹ J.M. Ziman, *Principles of Theory of Solids*, pag.242, Cambridge, New York, 1964.
- ¹⁰ D.C. Mattis e J. Bardeen, *Phy. Rev.* 111,412 (1958)
- ¹¹ H. Padamsee, J. Knobloch, T. Hays, *RF Superconductivity for Accelerators*, John Wiley & Sons, New York, Stati Uniti, 1998.
- ¹² Warren Desorbo, *“Effect of Dissolved Gases on Some Superconducting Properties of Niobium”* *Physical Review*, vol. 132, Issue 1, pp. 107-121 (1963).
- ¹³ C. Benvenuti, S. Calatroni, V. Ruzinov, (CERN - European Organisation for Nuclear Research), *“Diffusion of Oxygen in Niobium during Bake-Out”*, 10th Workshop on RF Superconductivity, Tsukuba (Japan) September 6-11, 2001
- ¹⁴ C. Benvenuti, S. Calatroni, I.E. Campisi, P. Darriulat, M.A. Peck, R. Russo, A.-M. Valente, *“Study of the surface resistance of superconducting niobium films at 1.5 GHz”*, *Physica C* 316 (1999) 153-188.

- ¹⁵ S. Stark, V. Calmieri, A.M. Porcellano, F. Stivanello, “*Niobium sputtering for particle accelerators*”, Laboratori Nazionali di Legnaro
- ¹⁶ John A. Thornton, “*Coating Deposition by Sputtering*”, Handbook of plasma processing technology, Stephen M. Rossagel, Jerome J. Cuomo and William D. Westwood eds, Noyes Publications, 196, (1990)
- ¹⁷ Gottfried K. Wehner, Gerald S. Anderson, “*The Nature Of Physical Sputtering*”, Handbook of thin film technology, McGraw hill, 3:16, (1970).
- ¹⁸ Leon Maissel, “*Application of Sputtering to the Deposition of Films*”, Handbook of thin film technology, McGraw hill, 4:4, (1970).
- ¹⁹ J.A. Thornton, “Magnetron sputtering: basic physics and application to cylindrical magnetrons”, J. Vac. Sci. Technol. 15(2)March/April 1978.
- ²⁰ B. Ferrario, “*Introduzione alla Tecnologia del Vuoto*” 2° ed. 1999 Patron Editore, Bologna.
- ²¹ Anila Gottschling, “Feasibility Study of a Sputtered Radiofrequency Quadrupole” diploma thesis (2002)
- ²² V. Palmieri, R. Preciso, V.L. Ruzinov, S. Yu. Stark, “*A DC Post-magnetron configuration for niobium sputtering into 1.5 GHz Copper monocells*”, Presented at the 7th Workshop on RF Superconductivity, Gif-sur-Yvette October 17-20 (1995)
- ²³ V Palmieri, W. Venturini “*Niobium Sputtering into Copper 1,5 GHz Mono-Cell Resonators of Tesla Type*”, LNL-INFN (REP) 187/2002
- ²⁴ Jurgen Broders, “*Sputtern von supraleitenden dünnen Filmen fuer Radiofrequenz Beschleunigungsresonatoren*”, Tesi di Laurea, Laboratori Nazionali di Legnaro, Luglio 1995
- ²⁵ V. Palmieri “*The Classical Superconductivity: Phenomenology of Low Temperature Superconductors*”, European training on technologies and industrial application of superconductivity, A. Barone, A. Morini, L. Frunzio eds., World Publishing Co. Singapore (1992) 1-34.
- ²⁶ Paul S. Prevey, “*X Ray Diffraction Residual Stress Techniques*”, Metals Handbook, 10, Metals Park, OH, American Society for Metals, 1986. pp. 380-392.
- ²⁷ “*Crash Course of Texture*”, www.texture.de.
- ²⁸ Bonissoni, Ricci-Bitti, “*la Diffrattometria dei Raggi X per Materiali Policristallini, aspetti pratici*”, ed. Tecniche Nuove, Milano 1988.
- ²⁹ Giacomo Torzo, “*Principi di Funzionamento di Microscopia A Scansione (Spm)*”, appunti di lezione.
- ³⁰ V.Palmieri, unpublished.

- ³¹ V.Palmieri, V.L.Ruzinov, S.Yu.Stark, O.B.Malishev, L.Badan, R.Preciso, A.M.Porcellato, "Superconducting Niobium Thin Film Sputtering Onto Copper Quarter Wave Resonators for Heavy Ion Accelerators", IEEE Trans. on Appl. Sup. 3, 1 (1993) 193
- ³² V.Palmieri,"*New materials for superconducting radiofrequency cavities*",INFN-LNL
- ³³ S.B. Nam, Phys. Rev. 156, 487 (1967).
- ³⁴ P.B. Miller, Phys. Rev. 118, 928 (1960).
- ³⁵ R.L. Kautz, J. Appl. Phys. 49, 309 (1978), and M. Tinkham, "Introduction to Superconductivity", McGraw Hill (1975), p. 69.