

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
FACOLTÀ DI SCIENZE MM.FF.NN.
CORSO DI LAUREA IN SCIENZA DEI MATERIALI
TESI DI LAUREA

PREPARAZIONE E STUDIO DI FILM
SUPERCONDUTTORI DI Nb_3Sn E
 V_3Si PER APPLICAZIONE IN
CAVITÀ RISONANTI IN
RADIOFREQUENZA

RELATORE: PROF. V. PALMIERI

CORRELATORE: EM. PROF. R. G. SHARMA

LAUREANDO: NICOLA PRETTO

MATRICOLA: 449125/MT

ANNO ACCADEMICO 2005-2006

Finito di scrivere il giorno 22 settembre 2006 utilizzando L^AT_EX 2_ε

*Ai miei genitori, Lidia e Silvano,
e a mio fratello Manuel.*

“Qui addit scientiam addit et laborem”

ECCLESIASTE

Indice

| | |
|---|-----------|
| Sommario | XI |
| Introduzione | XIII |
| I Teoria | 1 |
| 1 Fondamenti di superconduttività | 3 |
| 1.1 Cenni teorici | 3 |
| 1.1.1 Proprietà elettriche | 3 |
| 1.1.2 Proprietà magnetiche | 4 |
| 1.2 La superconduttività in RF | 9 |
| 1.3 Le cavità risonanti | 12 |
| 1.3.1 Proprietà delle cavità | 13 |
| 1.3.2 Le cavità 6 GHz | 14 |
| 1.3.3 Produzione delle cavità | 14 |
| 2 I materiali A15 | 17 |
| 2.1 Definizione di materiali A15 | 17 |
| 2.2 Applicazioni per i materiali A15 | 19 |
| 2.3 Materiali A15 ad alte prestazioni | 20 |
| 2.4 La fase Nb ₃ Sn | 24 |
| 2.4.1 Generalità | 24 |
| 2.4.2 Metodi di produzione | 27 |
| 2.5 La fase V ₃ Si | 29 |
| 2.5.1 Generalità | 29 |
| 2.5.2 Metodi di produzione | 30 |
| II Esperimenti | 33 |
| 3 Nb₃Sn | 35 |
| 3.1 La diffusione da fase liquida | 35 |

| | | |
|------------|---|-----------|
| 3.1.1 | Scelta del metodo | 35 |
| 3.1.2 | Teoria della diffusione | 36 |
| 3.1.3 | Obbiettivi dell'esperimento | 40 |
| 3.2 | Apparato strumentale | 40 |
| 3.2.1 | Modifiche apportate alla macchina | 41 |
| 3.3 | Campioni | 43 |
| 3.3.1 | Trattamenti preliminari | 43 |
| 3.3.2 | Produzione dello strato diffuso | 45 |
| 3.3.3 | Tipi di processo impiegati | 46 |
| 3.3.4 | Campioni prodotti | 47 |
| 3.3.5 | Trattamenti post-processo | 53 |
| 3.4 | Cavit  | 55 |
| 3.4.1 | Trattamenti preliminari | 55 |
| 3.4.2 | Produzione del film | 68 |
| 3.4.3 | Trattamenti post-processo | 69 |
| 4 | V₃Si | 71 |
| 4.1 | La diffusione termica | 71 |
| 4.1.1 | Scelta del metodo | 71 |
| 4.1.2 | Teoria della decomposizione-diffusione | 71 |
| 4.1.3 | Obbiettivi dell'esperimento | 76 |
| 4.2 | Apparato strumentale | 76 |
| 4.2.1 | Modifiche apportate alla macchina | 77 |
| 4.3 | Campioni | 79 |
| 4.3.1 | Trattamenti preliminari | 79 |
| 4.3.2 | Produzione del film | 81 |
| 4.4 | Cavit  | 84 |
| 4.4.1 | Trattamenti preliminari | 84 |
| III | Caratterizzazione | 87 |
| 5 | Sistemi di caratterizzazione impiegati | 89 |
| 5.1 | Microscopio ottico | 89 |
| 5.1.1 | Rilevazioni in V | 89 |
| 5.2 | Microcamera | 91 |
| 5.2.1 | Principio di funzionamento | 91 |
| 5.2.2 | Rilevazioni in cavit  di Nb | 93 |
| 5.2.3 | Rilevazioni in cavit  di V | 96 |
| 5.3 | Profilometro | 98 |
| 5.3.1 | Principio di funzionamento | 98 |
| 5.3.2 | Misure su V | 98 |
| 5.4 | SEM | 99 |
| 5.4.1 | Principio di funzionamento | 99 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 5.4.2 | Preparazione dei campioni | 101 |
| 5.4.3 | Misure su Nb ₃ Sn | 101 |
| 5.4.4 | Misure su V ₃ Si | 109 |
| 5.5 | XRD | 110 |
| 5.5.1 | Principio di funzionamento | 110 |
| 5.5.2 | Misure su Nb ₃ Sn | 111 |
| 5.5.3 | Misure su V | 115 |
| 5.6 | SIMS | 116 |
| 5.6.1 | Principio di funzionamento | 116 |
| 5.6.2 | Misure su Nb ₃ Sn | 117 |
| 5.7 | EMPA | 119 |
| 5.7.1 | Principio di funzionamento | 119 |
| 5.7.2 | Misure su Nb ₃ Sn | 119 |
| 5.8 | PPMS | 123 |
| 5.8.1 | Principio di funzionamento | 124 |
| 5.8.2 | Misure su Nb ₃ Sn | 126 |
| 5.8.3 | Misure su V ₃ Si | 134 |
| 5.9 | Misure RF | 136 |
| 5.9.1 | Principio di funzionamento | 136 |
| 5.9.2 | Preparazione della cavità | 138 |
| 5.9.3 | Misure su cavità di Nb | 140 |
| 5.9.4 | Misure su cavità di Nb ₃ Sn | 143 |
| 6 | Discussione dei risultati | 147 |
| 6.1 | Nb ₃ Sn | 147 |
| 6.1.1 | Cavità di Nb | 149 |
| 6.1.2 | Cavità di Nb ₃ Sn | 150 |
| 6.2 | V ₃ Si | 151 |
| 7 | Sviluppi futuri | 153 |
| 7.1 | Nb ₃ Sn | 153 |
| 7.1.1 | Cavità di Nb | 153 |
| 7.1.2 | Cavità di Nb ₃ Sn | 154 |
| 7.2 | V ₃ Si | 154 |
| 7.2.1 | Cavità di V | 155 |
| 7.2.2 | Cavità di V ₃ Si | 155 |
| | Conclusioni | 157 |
| | Appendice: il silano | 161 |
| | Generalità | 161 |
| | Protocollo per l'utilizzo di gas piroforici | 163 |
| | Bibliografia | 173 |

Sommario

Le cavità acceleratrici in radiofrequenza vengono utilizzate per la costruzione degli acceleratori di particelle (ioni o elettroni) e possono essere normalconduttive, in Rame raffreddato, oppure in materiali superconduttori, ed in particolare in Niobio massivo.

In vista della costruzione di nuovi dispositivi di questo genere, all'Istituto Nazionale di Fisica Nucleare, presso i Laboratori Nazionali di Legnaro, si sta studiando la possibilità di applicare materiali A15, tipo Nb_3Sn e V_3Si , al posto del Nb.

Il progetto prevede l'iniziale produzione di prototipi 6 GHz che permettono l'immediata verifica, su piccola scala, delle proprietà RF del materiale e che porteranno alla produzione di altri tipi di cavità.

I materiali A15 sono estremamente fragili, per cui devono essere necessariamente ottenuti sotto forma di film sottili sulla superficie di pezzi meccanicamente stabili (lastrine o cavità) anziché in forma massiva.

La tesi ha preso in considerazione i trattamenti preliminari eseguiti sui campioni prima dell'ottenimento dei film di A15, lo studio dei parametri di processo per ottimizzare lo stesso, i successivi trattamenti utili a migliorare la superficie esterna del superconduttore.

In contemporanea è stata messa a punto la preparazione superficiale delle cavità 6 GHz in quanto, come è noto, una buona superficie di partenza è essenziale per il raggiungimento di un rilevante risultato finale.

L'effetto delle diverse operazioni è stato monitorato tramite le tecniche d'indagine a nostra disposizione: microscopia ottica ed elettronica, profilometria, diffrattometria e spettroscopia X, spettrometria di massa, suscettometria e misure in radiofrequenza.

Introduzione

Le cavità risonanti superconduttive vengono utilizzate per la realizzazione degli acceleratori di particelle: questi trovano impiego in studi a carattere fondamentale per lo studio delle particelle elementari oppure per conoscere la struttura del nucleo, ma anche nella diagnostica dei materiali e nell'ambito medico.

Il prossimo *Linear Collider* verrà costruito con migliaia di cavità acceleratrici di Niobio massivo per cui, negli ultimi tempi, il mondo scientifico sta mostrando un rinnovato interesse per i superconduttori: non solo si vogliono migliorare le cavità esistenti, ma si cercano nuove soluzioni per incrementare le prestazioni e diminuire i costi.

Questa tesi si inserisce nel tema di ricerca INFN: *“Sintesi di materiali superconduttori A15 in sostituzione del Niobio per applicazione in cavità acceleratrici superconduttive nell'ambito del Progetto speciale **Nuove Tecniche di Accelerazione**”*.

Il Laboratorio di Superconduttività dei Laboratori Nazionali di Legnaro si occupa a tempo pieno della produzione e caratterizzazione di cavità. Vengono realizzate e misurate cavità di Nb massivo, cavità di Nb in film sottile depositato su Cu con tecniche PVD, cavità di nuovi materiali A15.

L'esigenza di avere strutture risonanti superconduttive di materiali alternativi nasce da considerazioni di tipo sia economico che energetico. Una grossa limitazione delle applicazioni della superconduttività in radiofrequenza è dovuta alla necessità di utilizzo dell'elio liquido per il raffreddamento sotto la temperatura critica di transizione superconduttiva (T_c) del materiale. Le difficoltà aumentano notevolmente nel momento in cui si presenta la necessità di raggiungere temperature inferiori al punto in cui l'elio diviene superfluido ($\sim 2,2$ K). Nel caso di cavità di Nb massivo, nelle cavità 1,3 GHz si ottengono gradienti di accelerazione di 40 MV/m e fattori di merito dell'ordine di 10^{10} solo se la temperatura risulta pari a 1,8 K.

I composti A15 Nb₃Sn e V₃Si hanno una T_c maggiore di quella del Nb per cui, a parità di temperatura di lavoro, le prestazioni in termini di campo accelerante sono migliori, poiché le perdite RF dipendono in modo esponenziale dal rapporto T_c/T . Si ha dunque la possibilità di lavorare alla temperatura operativa di 4,2 K. Per contro questi materiali sono difficilmente maneggiabili in quanto estremamente fragili: è necessario che siano prodotti sotto forma di film sottili sulla superficie

di strutture acceleranti già formate e meccanicamente stabili che fungano da substrato.

Il primo materiale considerato è il Nb_3Sn .

In letteratura sono riportati diversi metodi che portano all'ottenimento di tale materiale: si tratta di deposizioni CVD e PVD, di diffusioni termiche da fase solida, liquida o vapore.

La strada scelta è quella della crescita per diffusione termica da fase liquida: il Nb viene immerso nello Sn fuso ad alta temperatura. E' una tecnica relativamente semplice e che dovrebbe garantire una buona riproducibilità; in secondo luogo, in vista del ricoprimento delle cavità 6 GHz, questo è il metodo più facile ed economico per uno studio preliminare del materiale e del suo comportamento in regime di radiofrequenza.

Il secondo materiale studiato è il V_3Si .

Può essere ottenuto tramite CVD, PVD, diffusione termica da fase vapore. Nel nostro caso si è scelto di lavorare con quest'ultima, partendo da un substrato di V massivo immerso in atmosfera di SiH_4 e sfruttando la decomposizione termica del gas. Le ragioni sono semplicità e costo ridotto del metodo, in grado di garantire riproducibilità ed omogeneità composizionale anche su substrati dalla forma particolare come le cavità.

Come già accennato, un grosso lavoro di ricerca è stato fatto nella preparazione superficiale delle cavità che, essendo prodotte da tornitura in lastra, presentano una finitura interna molto variabile, funzione della storia meccanica del pezzo e della sensibilità del tornitore nella lavorazione.

E' stata eseguita una serie di trattamenti successivi di tipo fisico, chimico e termico per ottenere un risultato che permettesse di raggiungere le migliori prestazioni RF.

L'ultima parte della tesi è dedicata ai risultati sperimentali. Per mezzo di sistemi di misura all'avanguardia come il microscopio ottico, la microcamera intraorale, il profilometro, il diffrattometro, il SEM, l'EMPA, il SIMS, il PPMS ed il sistema di misura RF, sono state verificate le operazioni condotte sui campioni e sulle cavità.

Parte I

Teoria

Capitolo 1

Fondamenti di superconduttività

1.1 Cenni teorici

La superconduttività è un fenomeno noto al mondo oramai da un secolo, e si presenta per mezzo di due effetti: sotto una data temperatura critica, caratteristica peculiare di molti metalli e composti, variano in modo brusco sia le proprietà elettriche che quelle magnetiche. In primo luogo la resistenza elettrica in corrente continua si annulla, in secondo luogo il materiale reagisce agli stimoli magnetici come un diamagnete perfetto.

La transizione è tanto più netta quanto migliore è la purezza del materiale; si possono raggiungere intervalli di transizione dell'ordine dei centesimi di grado per i metalli puri e dei decimi di grado per i composti. Per contro i composti permettono di ottenere temperature critiche enormemente più elevate: la T_c più alta fin'ora raggiunta è di circa 165 K nell' $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$ (ad alta pressione) mentre nei metalli è di 9,26 K nel Nb.

1.1.1 Proprietà elettriche

Il fenomeno della superconduttività è stato spiegato da Bardeen, Cooper e Schrieffer con una teoria (detta appunto *BCS*) nella quale si prende in considerazione un'interazione elettrone-fonone, propedeutica ad un'altra interazione di tipo elettrone-elettrone (*coppie di Cooper*). L'idea di base sviluppata dal formalismo BCS è che qualche elettrone, per effetto elettrostatico, polarizza e distorce una parte del reticolo circostante e, se la velocità della particella non è eccessiva, questa deformazione rimane disponibile per il passaggio di un secondo elettrone. Quest'ultimo, grazie all'interazione con gli ioni positivi del reticolo distorto, risulta attratto dal primo, attraverso lo scambio col reticolo di un fonone virtuale [1, 37].

Tutto ciò vale per una quantità molto alta di coppie, le quali orbite sono talmente ingombranti da essere necessariamente sovrapposte le une con le altre con un grado elevatissimo, dell'ordine di 10^5 .

Lo stato superconduttore è termodinamicamente a minor contenuto entropico, ed ogni elettrone è separato dallo stato normalconduttore da un *gap di energia* (Δ) al di sopra del quale si ha scissione graduale delle coppie fino a completare la transizione. Questo contributo energetico può essere fornito con l'applicazione di una corrente di densità superiore ad un valore critico J_c , ma anche per via termica od ottica. Infatti è di entità molto piccola ($\sim 10^{-8}$ eV/atomo) se confrontata con l'energia di Fermi per gli elettroni di conduzione nei metalli (~ 10 eV) e con l'energia di correlazione coulombiana (~ 1 eV).

La temperatura critica è calcolabile direttamente note la *densità elettronica al livello di Fermi* $D(E_F)$ e l'*interazione elettrone-reticolo* U ; se il loro prodotto è piccolo, vale:

$$T_c = 1,14 \theta e^{-\left[\frac{1}{UD(E_F)}\right]} \quad (1.1)$$

dove θ è la *temperatura di Debye* [1].

Nei metalli di transizione puri, le temperature critiche più elevate sono raggiunte quando uno dei picchi nello spettro di $D(E)$ cade in prossimità di E_F . Maggiore è l'intensità del picco in corrispondenza di E_F , più alta è T_c .

Inoltre, per i diversi metalli superconduttori, entro ogni livello d la T_c ha dei massimi per determinati valori del numero di elettroni di valenza per atomo $n_{e/a}$, in particolare per il rapporto 4,75 (*regola di Matthias*) [12].

I due comportamenti sono correlati in quanto, secondo il *modello ad elettroni liberi*, E_F è proporzionale a $n_{e/a}^{2/3}$, così che valori differenti di $n_{e/a}$ portano a diverse E_F e quindi ad intersezioni in punti diversi coi picchi di $D(E)$. Il fatto che $n_{e/a}$ sia frazionario anziché intero si spiega col fatto che il massimo del picco di $D(E)$ non è esattamente centrato su E_F , ma sta ad un'energia leggermente inferiore.

1.1.2 Proprietà magnetiche

Un superconduttore è caratterizzato anche dall'*effetto Meissner*: se un campione massivo viene raffreddato in presenza di un campo magnetico, sotto la temperatura critica le linee di campo del vettore induzione magnetica \vec{B} vengono espulse dal materiale, in modo che la risultante del campo applicato e di quello indotto sia nulla, al suo interno.

Tale fenomeno viene generato da correnti elettriche indotte (correnti di schermo) entro il materiale, che generano un campo uguale e contrario a quello esterno. Esso è valido solo fino a che il campo applicato non eccede un valore critico H_c , soglia termodinamica oltre la quale la superconduttività non si manifesta più. Il campo critico, caratteristico per ogni materiale, è funzione della temperatura con un andamento decrescente del tipo:

$$H_c(T) = H_c(0) \cdot [1 - (T/T_c)^2] \quad (1.2)$$

dove $H_c(0)$ è il *campo critico calcolato a 0 K*.

H_c è quindi massimo a 0 K e nullo a T_c . Questo campo è legato alla *corrente*

critica di schermo J_c secondo una proporzionalità che dipende dalla geometria che questa percorre, cioè dalla forma del materiale.

In realtà ci sono due possibili comportamenti nei confronti di un campo magnetico esterno: nel caso dei superconduttori di *tipo I* (di *Pippard*, detti anche *soft*) la magnetizzazione varia linearmente in funzione del campo applicato, e crolla istantaneamente ad H_c ; per i superconduttori di *tipo II* invece (di *London*) la magnetizzazione mostra un andamento lineare fino ad un campo $H_{c1} < H_c$, per poi decadere esponenzialmente ed annullarsi ad $H_{c2} > H_c$. In entrambi i casi l'integrale della curva è lo stesso, ma nel secondo, tra H_{c1} e H_{c2} , si osserva l'effetto Meissner incompleto: le proprietà superconduttive degradano all'aumentare del campo a partire da H_{c1} , fino a sparire completamente ad H_{c2} .

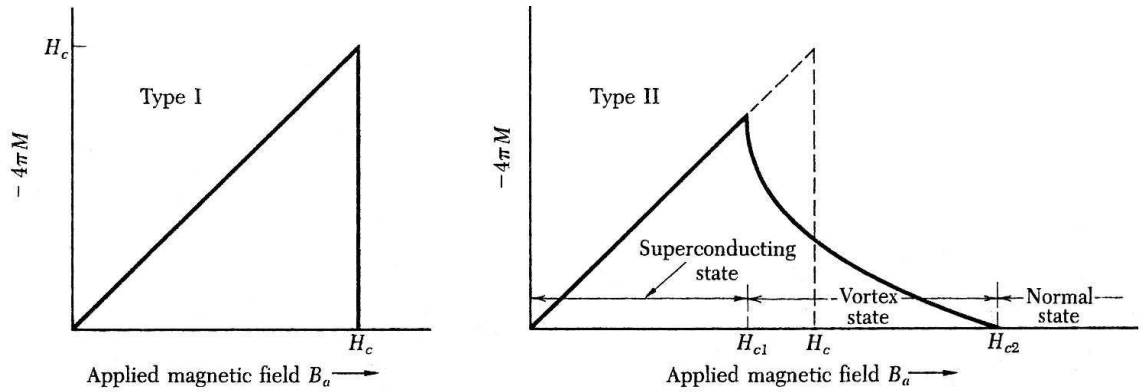


Figura 1.1: Superconduttori di tipo I e di tipo II a confronto.

Quello che accade dal punto di vista microscopico è che, oltre H_{c1} , delle linee del campo esterno riescono gradualmente a penetrare il materiale, generando dei vortici di correnti indotte (*vortici di Abrikosov*) disposti secondo un reticolo a simmetria esagonale. Il *flusso magnetico* ϕ_0 di ogni vortice è:

$$\phi_0 = h/2e \quad (1.3)$$

ove h è la *costante di Plank*, ed e la *carica dell'elettrone*. All'interno di queste zone l'effetto Meissner è annichilato (*stato misto*, effetto Meissner globalmente incompleto) ma le proprietà elettriche complessive nel superconduttore permangono fino al raggiungimento di J_c .

L'aumento del campo esterno accresce la densità di questi vortici fino a che, in corrispondenza ad H_{c2} , non ci sono più zone superconduttive.

Incrementando il grado di finitura superficiale del materiale, il numero dei centri di nucleazione viene abbassato, così come il numero di vortici che possono penetrare oltre H_{c1} . In condizioni particolarmente favorevoli l'effetto Meissner permane in modo completo fino ad un valore -metastabile- H_{sh} (*campo critico di*

superheating) stimabile a priori essere:

$$\text{Tipo I : } H_{sh} = \frac{H_c}{\sqrt{k_{GL}}} \quad \text{con} \quad k_{GL} = \frac{\lambda_L}{\xi} \quad (1.4)$$

$$\text{Tipo II : } \begin{cases} H_{sh} \approx \frac{0,89}{\sqrt{k_{GL}}} H_c & \text{per } k_{GL} \ll 1 \\ H_{sh} \approx 1,2 H_c & \text{per } k_{GL} \sim 1 \\ H_{sh} \approx 0,75 H_c & \text{per } k_{GL} \gg 1 \end{cases} \quad (1.5)$$

k_{GL} è il *parametro di Ginzburg-Landau*, λ_L è la *lunghezza di penetrazione del campo*, di cui si parlerà in seguito, e ξ è la *lunghezza di coerenza*, cioè quella entro la quale l'interazione tra gli elettroni della coppia può avvenire.

Nei superconduttori di tipo I (metalli puri generalmente) k_{GL} è minore di $1/\sqrt{2}$, mentre in quelli di tipo II (composti e leghe) è maggiore. λ_L e ξ dipendono entrambe dal *libero cammino medio degli elettroni* l_0 , che è la distanza tra due urti consecutivi, con un andamento riprodotto in figura 1.2.

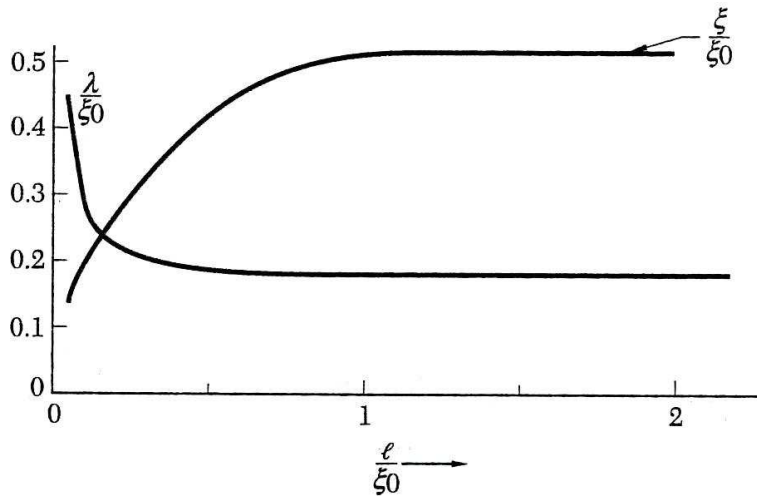


Figura 1.2: Lunghezza di penetrazione λ_L e lunghezza di coerenza ξ degli elettroni di conduzione nello stato normale in funzione del libero cammino medio l_0 . ξ_0 è la lunghezza di coerenza intrinseca.

Dal punto di vista meccanico, i superconduttori di tipo I sono molto più facilmente fondibili e lavorabili di quelli di tipo II, che generalmente hanno un alto punto di fusione. Inoltre questi ultimi risentono in modo molto più significativo della presenza di difetti reticolari ed impurezze, tanto che possono essere ottenuti anche dal drogaggio di materiali di tipo I.

Per un superconduttore in regime di stato misto, l'applicazione di una corrente muove i vortici secondo la forza di *Lorentz*, con una dissipazione di energia magnetica proporzionale al loro numero, e quindi con un aumento graduale della resistività. Se però il materiale presenta imperfezioni come impurezze, difetti o

bordi di grano, queste fungono da centri preferenziali per il blocco dei vortici (fenomeno del *pinning*) e in tal modo la dissipazione termica diventa localizzata e stabile, quindi dannosa per le proprietà superconduttive perché porta ad un riscaldamento localizzato nel materiale. Lo spostamento di questi vortici bloccati può avvenire ancora una volta mediante applicazione di una corrente tale che la corrispondente forza di Lorentz sia maggiore della *forza di pinning*. In questo modo si ha anche una immediata stima di J_c , un parametro critico del superconduttore, secondo:

$$\vec{F}_P \equiv -\vec{J}_c \times \vec{B} \quad (1.6)$$

F_p dipende dalla *dimensione media dei grani cristallini* d_{av} secondo una relazione logaritmica del tipo:

$$F_{P_{max}} = 39,2 \ln\left(\frac{1}{d_{av}}\right) - 10 \quad [GN/m^3] \quad (1.7)$$

ed ha l'andamento descritto in figura 1.3.

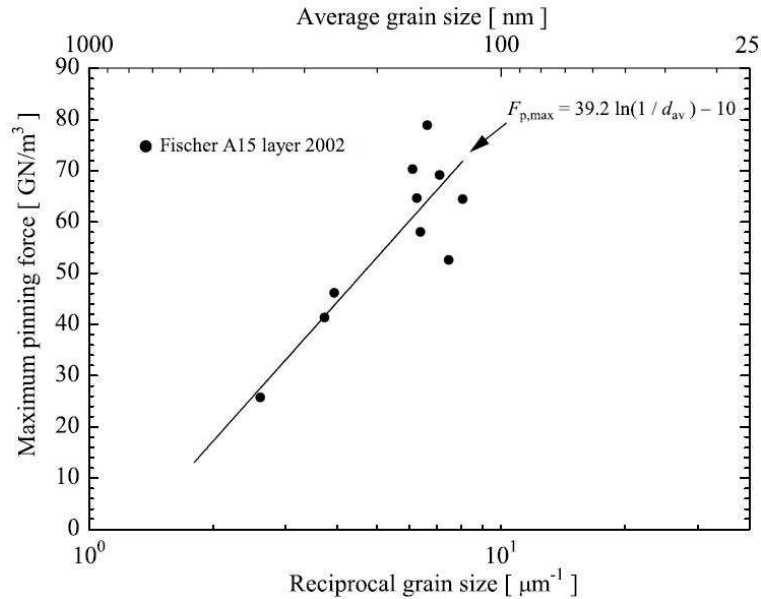


Figura 1.3: Andamento della massima forza di pinning rispetto alla dimensione media dei grani in un film di Nb_3Sn .

Per l'applicazione dei superconduttori alla costruzione di magneti, il fenomeno del pinning sulla superficie del materiale viene appositamente incentivato, in quanto permette di ottenere un maggiore campo critico H_{c2} . Viceversa, nelle applicazioni in radiofrequenza quello che si vuole è un elevato campo critico H_{c1} , cioè una elevata RRR^1 (*Residual Resistivity Ratio*) in modo

¹RRR è definito dal rapporto tra la resistività a 300 K e quella a 4,2 K, entrambe misurate in regime normalconduttivo: $RRR = \frac{\rho_n(300K)}{\rho_n(4,2K)}$.

da poter lavorare con il campo più alto possibile, ma rimanendo in regime di effetto Meissner completo.

Riassumendo quindi, i superconduttori hanno una regione di stabilità che è definita dalla combinazione di tre parametri: T_c , H_c e J_c . Nel grafico in figura 1.4 si capisce bene come, al variare di una grandezza, anche le altre ne debbano risentire, per mantenere lo stato superconduttore.

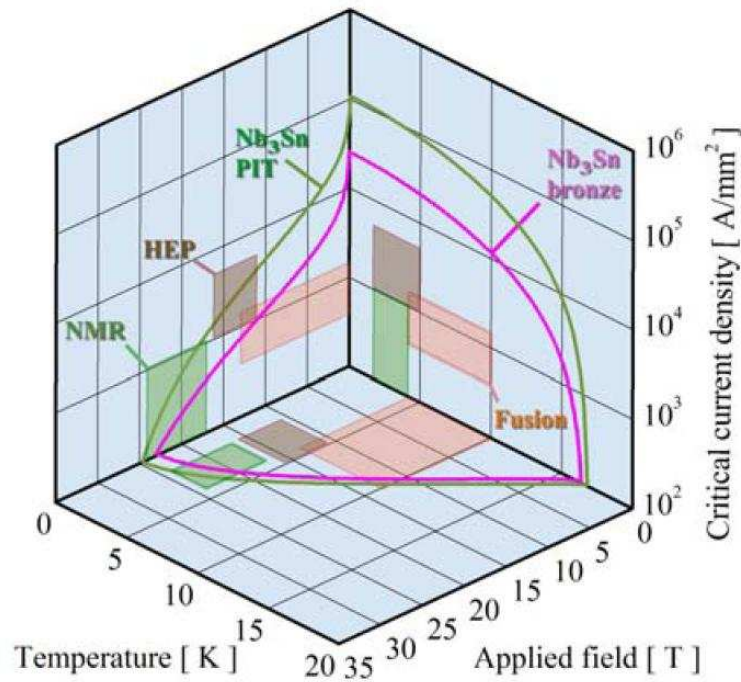


Figura 1.4: Rappresentazione tridimensionale delle proprietà fondamentali dei superconduttori, e campi di utilizzo per applicazioni “Nuclear Magnetic Resonance”, “High Energy Physics”, “Fusion”.

I superconduttori in film sottile

Nel caso di un film sottile, il materiale presenta un comportamento magnetico particolare: ciò avviene perché vengono messe in risalto le proprietà di superficie a scapito di quelle di bulk.

Un campo magnetico applicato ad un campione massivo non viene espulso completamente da tutto il suo volume, ma riesce a penetrarvi per una piccola distanza prima di essere annichilato dalle correnti di schermo. La legge di penetrazione del campo, posto essere tangente alla superficie del materiale, ha un andamento del tipo:

$$B(x) = B(0) e^{-\frac{x}{\lambda_L}} \quad (1.8)$$

con

$$\lambda_L = \left(\frac{\epsilon_0 m c^2}{n e^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{lunghezza di penetrazione di London}) \quad (1.9)$$

dove ϵ_0 è la *permittività elettrica del vuoto*, m la *massa dell'elettrone*, c la *velocità della luce*, n la *densità elettronica* ed e la *carica dell'elettrone*.

Quest'ultima grandezza è importante nei film sottili perché se lo *spessore* D vi è inferiore, allora il campo riesce a penetrare abbastanza uniformemente e a dare un effetto Meissner incompleto, che porta ad avere un valore di H_c molto maggiore che nel bulk [1]. Secondo la teoria di *London* questo campo H_c^{film} è inversamente proporzionale a D [23]:

$$H_c^{film} \cong H_c \cdot \frac{\lambda_L}{D} \quad (1.10)$$

1.2 La superconduttività in RF

Le proprietà peculiari dei superconduttori descritte sopra non trovano un analogo riscontro in corrente alternata. Infatti in questo caso la dissipazione energetica al di sotto di T_c non è più nulla anche se, come vedremo, è molto inferiore che nel caso normalconduttivo.

Consideriamo un qualsiasi metallo a contatto con un campo in radiofrequenza: le dissipazioni sono definite dall'*impedenza superficiale* Z_s , esprimibile come:

$$Z_s = \frac{E_t}{H_t} \quad \text{o come} \quad Z_s = R_s - iX_s \quad (1.11)$$

dove E_t e H_t sono le componenti tangenti alla superficie dei campi elettrico e magnetico, mentre R_s e X_s sono rispettivamente la *resistenza* e la *reattanza superficiale*. R_s quantifica le perdite dovute al passaggio di corrente in RF, ed è funzione della geometria del metallo e della frequenza di radiazione ω secondo la relazione:

$$R_s = X_s = (\pi\mu_0\omega\rho_n)^{\frac{1}{2}} \quad (1.12)$$

dove μ_0 è la *costante magnetica del vuoto* e ρ_n la *resistività in corrente continua* alla temperatura di lavoro. X_s invece dà la variazione di fase dell'onda riflessa dalla superficie.

In un metallo normalconduttore, R_s è presente solamente entro uno strato superficiale δ (*lunghezza di penetrazione* nell'effetto pelle) in quanto solo in questa zona gli elettroni risentono del campo (nel caso superconduttore questo corrisponde a λ_L). Lo spessore di questa zona è correlato alla frequenza della radiazione secondo:

$$\delta = \sqrt{\frac{2\rho_n}{\mu_0\omega}} \quad (1.13)$$

L'impedenza ad una data frequenza ω vale:

$$Z_n = (1 - i) \frac{\rho_n}{\delta} \quad (1.14)$$

In condizioni normali, la relazione tra R e X è:

$$R = X = \sqrt{\frac{2\pi\omega\rho_n}{c^2}} \quad (1.15)$$

La resistività nei metalli decresce al calare della temperatura, e di conseguenza cala δ ; quest'effetto viene ulteriormente esaltato se si aumenta ω .

Tuttavia, visto che a basse temperature l_0 aumenta, può accadere che per opportuni valori di ρ_n e ω esso diventi maggiore di δ . In questo caso l'ipotesi di campo omogeneo considerata fin'ora² non è più verificata, per cui gli elettroni che scorrono parallelamente o ad angoli radenti rispetto alla superficie risentono per un tempo molto lungo del campo elettrico, e assorbendo una porzione dell'onda elettromagnetica molto maggiore di quelli con traiettorie non radenti, subiscono pure un'accelerazione maggiore [14].

In queste condizioni la densità elettronica effettiva è data praticamente solo dagli elettroni all'interno di δ , ed è proporzionale ad $n_e\delta/l_0$ (n_e è la densità elettronica del metallo). Questo fatto, dopo una serie di calcoli, porta ad ottenere una resistenza elettrica costante anziché proporzionale a ρ_n (*effetto pelle anomalo*). Ciò implica che le dissipazioni RF non possono essere eliminate migliorando la conducibilità elettrica del materiale, ad esempio incrementandone la purezza o abbassandone la temperatura di utilizzo, ed è per tale motivo che le cavità normalconduttrici vengono fatte lavorare a temperatura ambiente.

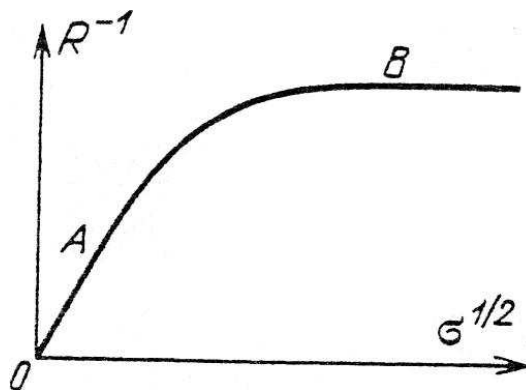


Figura 1.5: Esempio di effetto pelle anomalo. Deviazione dalla dipendenza $\sqrt{\rho_n}$.

²La legge di Ohm, $\vec{j} = \sigma\vec{E}$, è valida nell'ipotesi di campo omogeneo, mentre se \vec{E} varia in modo significativo in distanze minori o uguali ad l_0 , esso non può più essere definito tale.

In un metallo superconduttore, l'impedenza può essere trattata in modo analogo, considerando tuttavia una conducibilità complessa $\sigma_s = \sigma_1 - i\sigma_2$ in luogo di σ_n , come avviene per i metalli normali. Si tratta del *modello a due fluidi*³. La parte reale rappresenta le dissipazioni presenti entro λ_L da parte degli elettroni normalconduttori, mentre quella complessa tiene conto delle proprietà induttive sia degli elettroni normali che di quelli superconduttori. In questo modello, per $\omega = 0$ la dissipazione energetica è nulla, mentre per $\omega \neq 0$ c'è una dissipazione, entro δ , causata dagli elettroni normali.

Nell'ipotesi $T < T_c/2$, nel limite $k_{GL} \gg 1$, la resistenza superficiale secondo la teoria BCS vale:

$$R_{BCS}(T) \cong \frac{R_n}{\sqrt{2}} \left(\frac{\hbar\omega}{\pi\Delta} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{\sigma_1}{\sigma_2} = A \sqrt{\rho_n} \frac{e^{-\frac{\Delta}{kT_c}}}{\sqrt{s T_c T} \left(1 + e^{-\frac{\Delta}{kT_c}} \right)^2} \omega^2 \ln \frac{\Delta}{\hbar\omega} \quad (1.16)$$

dove Δ è il *gap del superconduttore*, ed s è il *fattore di strong coupling*. Questa relazione spiega come i migliori candidati per applicazioni RF siano i superconduttori ad alta T_c e bassa ρ_n , e definisce anche un andamento decrescente della resistenza con la temperatura. Inoltre si vede come la dissipazione energetica sia fortemente correlata alla frequenza di lavoro.

Tuttavia anche alle temperature più basse permane un termine residuo R_{RES} , costante in T , che dipende da una vasta schiera di fattori come impurezze, particelle di ossido, segregazione di H_2 , bordi di grano, difetti puntuali, pulviscolo atmosferico. In definitiva la resistenza superficiale totale è:

$$R_s(T) = R_{BCS}(T) + R_{RES} \quad (1.17)$$

I parametri cruciali per controllare R_{RES} sono fondamentalmente tre: *Temperatura critica*, *libero cammino medio degli elettroni* e *densità dei bordi di grano*, per cui risulta essenziale l'impiego di materia di partenza extra pura, con una lavorazione il più possibile pulita e con un processo produttivo che massimizzi la crescita dei grani [10].

La *dissipazione di potenza* P avviene secondo:

$$P = \frac{H^2}{2R_s} \quad \text{con} \quad H = \text{campo magnetico tangenziale} \quad (1.18)$$

Il meccanismo principe per la dissipazione energetica pare sia da attribuire alla generazione di fononi a livello locale sulla superficie del materiale.

Per quanto riguarda l'interazione magnetica, in regime di radiofrequenza i superconduttori di secondo tipo rispondono ancora secondo l'effetto Meissner, ma

³Il modello a due fluidi considera un materiale superconduttore come un metallo nel quale sono presenti, in analogia al modello di Drude, due tipi di gas di elettroni: quelli normali e quelli superconduttori. Ognuno segue diverse leggi di trasporto e dà un diverso contributo al comportamento elettrico del materiale.

ai fini pratici vengono impiegati solo fino ad H_{c1} per evitare di avere dissipazioni localizzate e conseguente transizione del materiale.

Un effetto analogo al superheating, ma legato alla frequenza della radiazione, si ha nel caso la semi-lunghezza d'onda sia inferiore a λ_L del materiale. Analogamente, se la frazione di semiperiodo nella quale il campo eccede H_{c1} è inferiore al tempo necessario al vortice per nucleare e penetrare nel superconduttore, non vi è un tempo sufficiente per cedere tutta l'energia della radiazione [11].

1.3 Le cavità risonanti

Una cavità risonante superconduttiva è un dispositivo di immagazzinamento di energia impiegato nell'intervallo di frequenza tra le microonde e la radiofrequenza [8].

Il principio di funzionamento è la continua trasformazione dell'energia immagazzinata al suo interno da completamente elettrica a completamente magnetica, con frequenza di due volte per ciclo. Questo significa che, se in un certo istante l'energia è di tipo elettrico, e si manifesta con la opposta polarizzazione delle due metà della cavità, dopo un quarto di ciclo sarà di tipo magnetico, sotto forma di una corrente elettrica generata dalle cariche di polarizzazione che tendono ad annichilarsi.

Ai fini dell'accelerazione di particelle, l'applicazione agli estremi di una cavità di un'opportuno stimolo RF fa sì che il campo elettrico si propaghi in modo sinusoidale lungo l'apparato, sotto forma di onda stazionaria, e che i picchi della sinusoide cadano ognuno su una metà della cella. In questo modo si ha, al centro della cavità, una risultante netta di campo parallela all'asse, che imprime il moto alle particelle. Ovviamente i pacchetti di particelle immessi nella cavità devono avere una velocità ed una fase sincronizzate con frequenza e fase del dispositivo.

In realtà non c'è una sola frequenza di risonanza per una data cavità, in quanto la soluzione delle equazioni di Maxwell per un risonatore presuppone che siano possibili un numero infinito di diversi stati stazionari, ad ognuno dei quali corrispondono differenti frequenza di risonanza e configurazione dei campi. La totalità degli stati stazionari costituisce l'insieme dei modi normali, e la loro disposizione all'interno dello spettro delle frequenze dipende principalmente dalla geometria della cavità. Inoltre, ogni modo normale ha una caratteristica distribuzione dei campi all'interno del dispositivo e delle correnti circolanti sulle pareti.

La configurazione tipica di un modulo accelerante RF è quella che sfrutta l'eccitazione da parte del modo a più bassa frequenza, la cui caratteristica più importante è di avere il campo elettrico diretto longitudinalmente all'asse della cavità, mentre il campo magnetico si sviluppa ortogonalmente lungo linee di flusso circolari, con modulo massimo in prossimità delle pareti [36].

1.3.1 Proprietà delle cavità

I parametri in assoluto più importanti per una cavità acceleratrice sono il campo accelerante E_{acc} ed il fattore di qualità (o di merito) Q .

Il campo accelerante è definito come:

$$E_{acc} = \frac{1}{L} \sqrt{\omega_0 \frac{r}{Q}} W \quad \text{con} \quad r = \frac{V_{acc}^2}{P} \quad (1.19)$$

dove L è la *lunghezza efficace accelerante* della cavità, ω_0 è la *frequenza di risonanza* del modo normale, r è la *resistenza di shunt*, W è la *potenza immagazzinata* nel risonatore, V_{acc} è l'*energia potenziale guadagnata da ogni particella* e P è la *potenza dissipata dalla cavità*.

Il fattore di qualità è definito come il rapporto tra W e P ad una data frequenza di risonanza:

$$Q = \omega_0 \frac{W}{P} \quad \text{con} \quad P = -\frac{dW}{dt} \quad (1.20)$$

La dissipazione di potenza all'interno del dispositivo è correlata all'impedenza superficiale Z_s secondo:

$$P = \frac{E_{acc}^2}{Z_s} \quad (1.21)$$

Tralasciando la trasmissione di energia ai fiotti di particelle, la potenza immagazzinata nella cavità, cessato l'impulso, segue un decadimento esponenziale del tipo:

$$W(t) = W_0 \cdot e^{-\frac{\omega_0}{Q}t} \quad (1.22)$$

Va da sé che, maggiore è Q , minore è la dissipazione energetica.

Nell'immagazzinamento di potenza elettromagnetica, ogni difetto sulla superficie della cavità che porti a perdite resistive, e quindi ad una fonte di calore, induce un crollo di prestazioni nel dispositivo ad un valore di campo o temperatura tale per cui il materiale non riesce più a dissipare efficacemente il calore.

Lo stesso fenomeno si presenta per effetto del pinning nei bordi di grano o nei difetti, in regime di stato misto.

Oltre a quantificare la dissipazione energetica all'interno della cavità, il fattore di qualità ne definisce anche la larghezza della banda di risposta:

$$\Delta\omega = \frac{\omega_0}{Q} \quad (1.23)$$

Ciò significa che tanto più stretta è la banda, tanto più intensa è l'efficienza del dispositivo, alla frequenza di risonanza.

Il fattore di qualità è inoltre dato da:

$$Q = \frac{\Gamma}{R_s} \quad (1.24)$$

dove Γ è un *fattore geometrico*, che per le cavità con cui lavoriamo vale circa 270Ω .

Un altro aspetto importante che riguarda il fattore di merito è la temperatura critica del materiale costituente la cavità. Il motivo base per cui una temperatura critica elevata è importante è che questa permette -a parità di efficienza- di lavorare a temperature maggiori (elio liquido anziché superfluido) o alternativamente -a parità di temperatura- con Q più elevati:

$$Q \sim e^{-\frac{2T_c}{T}} \quad (1.25)$$

1.3.2 Le cavità 6 GHz

Le cavità a 6 GHz sono dei prototipi nati allo scopo di avere un banco di prova per le prestazioni in radiofrequenza del materiale, cosa che, ad esempio, potrebbe altrimenti essere ottenuta inserendo un campione di superconduttore all'interno di una cavità di prova (*pill-box*) e misurando la differenza di prestazioni indotta da questa perturbazione.

Chiaramente, le cavità *pill-box* hanno problemi di sensibilità. Infatti, se si vogliono misurare le proprietà di un superconduttore avente minori perdite RF del Nb e si utilizza una *pill-box* di Nb, il contributo perturbativo del campione è molto piccolo rispetto a quello della cavità.

Il vantaggio intrinseco delle cavità prototipo è che, oltre a permettere lo studio del materiale in regime di radiofrequenza, danno anche la possibilità di confrontarsi con tutte le problematiche legate all'applicazione del processo al substrato di interesse, che ha una geometria completamente differente rispetto ai provini. In questo modo le tecniche di deposizione e di trattamento superficiale -sia del substrato che del materiale accresciuto- possono venire ottimizzate e fungere da base di partenza per l'eventuale estensione del processo alle cavità acceleratrici.

1.3.3 Produzione delle cavità

La tecnica di fabbricazione delle cavità è coperta da brevetto INFN e consiste nella formatura a freddo per tornitura in lastra, ovvero nella deformazione plastica di un disco su di un apposito stampo rotante (*spinning*).

Questa tecnica porta ad innumerevoli vantaggi, primo tra i quali l'assenza di saldature. In questo modo è garantita l'uniformità delle proprietà elettriche e termiche, che potrebbero altrimenti essere mantenute solo con l'impiego di saldature non convenzionali come quella per fascio elettronico (che presenta costi elevati, richiede condizioni di ultra-alto vuoto, oltre ad essere scarsamente diffusa sul territorio).

Altri vantaggi sono legati alla possibilità di poter ottenere cavità costituite da un unico cristallo, eliminando così gli effetti deleteri dei bordi di grano, e non ultimo un costo di lavorazione basso, soprattutto nel caso delle cavità 6 GHz che vengono prodotte a partire da ritagli di lamiera di 12-15 centimetri di diametro.

Tuttavia ci sono anche degli inconvenienti: un processo artigianale porta a risultati non sempre riproducibili in termini di finitura interna, in quanto la storia di ogni cavità è differente, e strettamente legata alla mano ed all'umore del tornitore. Se consideriamo inoltre che questi prototipi hanno dimensioni molto piccole (lunghezza circa 100 mm, diametro massimo circa 50 mm), i difetti hanno un effetto di distorsione di campo applicato maggiore che nelle cavità più grandi. In sostanza, cavità così piccole sono più difficilmente riproducibili delle sorelle di dimensioni maggiori, ed i difetti sono maggiormente evidenti ed influenti sulle proprietà RF. Inoltre le dimensioni ridotte limitano fortemente molti tipi di trattamenti superficiali, così come la pulizia per abrasione meccanica e la deposizione per sputtering, restringendo la cerchia delle tecniche impiegabili.

Capitolo 2

I materiali A15

2.1 Definizione di materiali A15

I materiali A15 sono dei composti intermetallici binari caratterizzati da proprietà superconduttive decisamente interessanti per quanto riguarda temperatura, corrente e campo critici.

Dal punto di vista cristallografico, la struttura è di tipo cubico a corpo centrato, gruppo spaziale $O_h^3 - Pm\bar{3}n$. Gli atomi B formano un reticolo cubico a corpo centrato, mentre gli atomi A sono disposti lungo catene parallele alle direzioni $\langle 100 \rangle$, $\langle 010 \rangle$, $\langle 001 \rangle$.

Queste catene sono estremamente compatte, con una densità lineare molto maggiore che in un cristallo omogeneo di metallo puro, infatti nel Nb la distanza tra atomi primi vicini è di 0,286 nm, mentre nelle catene nel Nb₃Sn ogni atomo dista dal vicino 0,265 nm [37].

Rispetto all'origine della cella, per A ci sono 2 atomi a 000 e $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$, mentre per B ci sono 6 atomi a $\frac{1}{4}0\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\frac{1}{4}0$, $0\frac{1}{2}\frac{1}{4}$, $\frac{3}{4}0\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\frac{3}{4}0$ e $0\frac{1}{2}\frac{3}{4}$.

Definiti il parametro reticolare a ed il raggio atomico r , il numero di coordinazione degli atomi A è pari a 14, con 2 atomi A a distanza $\frac{1}{2}a$, 4 atomi B a $\frac{5}{4}a$, 8 atomi A a $\frac{6}{4}a = 2r_A$. Gli atomi B hanno invece un numero di coordinazione pari a 12, ad una distanza $\frac{5}{4}a = r_A + r_B$.

Perché la struttura cristallina sia di tipo A15 è importante che il rapporto r_A/r_B sia vicino ad 1, il che implica un buon grado di ordine a lungo raggio. Sperimentalmente il rapporto è compreso tra 0,84 e 1,12, ma il valore più probabile è 0,94. L'ordine è descritto da S (*parametro di Bragg-Williams*), che può essere determinato quantitativamente dalle seguenti relazioni:

$$S_A = \frac{r_A - \beta}{1 - \beta} \quad e \quad S_B = \frac{r_B - (1 - \beta)}{1 - (1 - \beta)} \quad (2.1)$$

r_A ed r_B sono i raggi atomici delle speci A e B, β è la frazione molare dell'elemento B, in A_(1-β)B_β. Con perfetta stechiometria, $S_i=1$, con perfetto disordine, $S_i=0$.

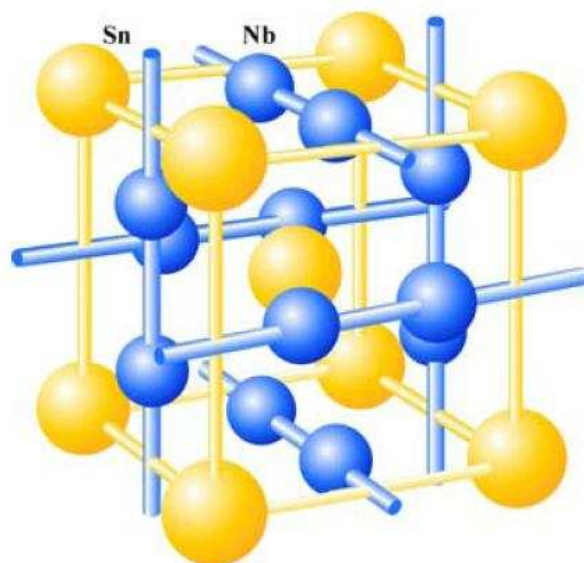


Figura 2.1: Rappresentazione della cella unitaria di tipo A15 per il Nb₃Sn. Si notino le catene di atomi "A" che bisecano le facce del reticolo bcc.

Sperimentalmente si vede inoltre come la sensibilità del materiale al grado di ordine reticolare decresca molto, se l'elemento B è un metallo di transizione. Ad esempio, il sistema MoRe soffre molto meno di questo problema rispetto ai sistemi Nb₃Sn e V₃Si.

E' ora necessario fare una distinzione importante che riguarda la struttura A15 e la stechiometria di tipo A₃B.

Molti materiali con struttura di tipo intermetallico A15 sono caratterizzati dall'avere proprietà superconduttive. All'interno di questo gruppo ci sono dei composti con stechiometria A₃B, tuttavia il materiale può presentare superconduttività anche per variazioni dal rapporto 3:1, purché i vincoli dimensionali relativi ai raggi atomici siano rispettati. Infatti, quello che accade di solito è che, partendo da un fuso, la fase stechiometrica è presente solamente ad alta temperatura, mentre con il raffreddamento si ha la tendenza ad avere un arricchimento nell'atomo A, fermo restando che il materiale rimane all'interno della fase A15.

L'omogeneità della stechiometria è di enorme importanza per evitare la formazione di fasi estranee, localizzate in modo disordinato nel materiale, che romperebbero l'ordine a lungo raggio. In particolare, l'integrità delle catene di atomi A è fondamentale ai fini di una elevata temperatura critica, ed infatti i difetti puntuali che comportano la sostituzione di atomi A in B sono molto meno influenti, ai fini della T_c , del caso opposto con gli atomi B in A.

Sempre per quel che riguarda la stechiometria, si vedrà in dettaglio al paragrafo 2.4.1 come il contenuto atomico dell'atomo B influenzi la T_c ed il campo H_{c2} .

Dal punto di vista chimico gli atomi A appartengono ai gruppi $IV - A$, $V - A$

e $VI - A$, coi metalli Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo e W, mentre gli atomi B provengono per la maggiore dai gruppi $III - B$ e $IV - B$, con l'aggiunta di Os, Ir, Pt e Au.

Si pensa che un fenomeno importante coinvolto nella generazione della fase A15, in una stechiometria A_3B , sia la tendenza degli atomi A a raggiungere una configurazione elettronica d^5 , mentre per gli atomi B ci sarebbe quella di fornire più di un elettrone s, p .

Dal punto di vista elettronico, la regola di Matthias citata nel paragrafo 1.1.1 vale anche per gli intermetallici A15.

La peculiarità di questi materiali di avere delle catene di atomi A lungo le tre direzioni principali porta ad avere una densità elettronica essenzialmente monodimensionale, con un picco molto stretto al livello di Fermi, nella banda d [16, 37]. Dalle considerazioni tratte in precedenza è quindi ben comprensibile come la T_c degli A15 sia più alta che nei metalli puri.

Una rottura delle catene porterebbe ad un arrotondamento dei picchi di $D(E)$ mentre, in caso di sostituzione di atomi B con atomi A, si creerebbe un'altra banda d , competitiva a quella preesistente, che ne sottrarrebbe elettroni.

In particolare per la sostituzione, va distinto il caso in cui l'elemento B è un elemento di transizione da quello in cui non lo è: nel primo (Nb_3Sn e V_3Si) la variazione di stechiometria porta ad un forte degrado delle proprietà, nel secondo (sistema $Mo_{1-x}Re_x$) il forte apporto di elettroni da parte del Re permette di mantenere un picco di $D(E_F)$ molto intenso anche per rapporti atomici diversi da A_3B .

Al di là di questa distinzione, comunque, le prestazioni di questi intermetallici sono strettamente correlate al grado di ordine reticolare a lungo raggio, e quindi anche alla percentuale di impurezze, vacanze, difetti puntuali.

Il grado di disordine reticolare è misurabile direttamente dalla resistenza residua, il cui aumento influisce su $D(E)$ allargandone i picchi ed abbassandone l'intensità in corrispondenza ad E_F , e di conseguenza diminuendo la T_c .

Nei materiali A15 l'effetto è ancora più accentuato rispetto ai superconduttori metallici, a causa della maggiore deformazione cui è sottoposta $D(E)$.

L'alta T_c di questi materiali è influenzata anche da un forte accoppiamento elettrone-fonone, per cui ogni variazione nella distribuzione fononica del superconduttore porta a conseguenze nelle proprietà finali, seppur in misura minore rispetto a quelle ottenibili modificando le proprietà elettroniche.

2.2 Applicazioni per i materiali A15

Solitamente i materiali A15, ed in particolare il Nb_3Sn , trovano nella costruzione di bobine superconduttrici una delle applicazioni più rilevanti. In particolare

la caratteristica più importante degli A15 rispetto ai metalli superconduttori è il campo H_{c2} , che permette di ottenere prestazioni di gran lunga superiori anche rispetto a quelle ottenibili con le tradizionali leghe Nb-Ti.

I più importanti campi di impiego della tecnologia dei magneti superconduttori sono:

1. Applicazioni NMR, per ottenere frequenze di lavoro più elevate;
2. Fusione nucleare, per il confinamento magnetico del plasma;
3. Acceleratori di particelle, per controllare le traiettorie delle particelle e focalizzarne il fascio.

Per applicazioni in radiofrequenza, su cavità risonanti superconduttive, il materiale fin'ora più usato è invece il Nb.

Essendo tuttavia molto caro -circa 500 euro al Kg per il puro materiale non lavorato- si sono cercati negli anni strategie per ridurre i costi. La soluzione più efficace è quella di depositare un film sottile di Nb su un substrato ad alta conducibilità termica, come il Cu OFHC (*Oxygen Free High Conductive*).

Pur essendo una soluzione dai vantaggi soprattutto economici e non solo, come pure le migliori stabilità meccanica e conducibilità termica del sistema rispetto al Nb bulk, essa presenta l'inconveniente di avere un Q che cala esponenzialmente ai campi acceleranti più alti.

Per risolvere questo problema di prestazioni, pur sempre nell'ambito della riduzione dei costi di produzione e gestione, si sta focalizzando l'attenzione sull'impiego di nuovi materiali che permettano di avere prestazioni di rilievo abbinate ad una maggior economicità di produzione e di esercizio.

In quest'ottica l'impiego degli A15 sta suscitando un interesse sempre maggiore, in quanto, avendo una T_c più alta del Nb permettono di ottenere un maggiore rendimento. Ciò significa che possono funzionare -a parità di prestazioni- a temperature maggiori rispetto a quelle del Nb, ovvero impiegando elio liquido, a 4,2 K, anziché elio superfluido, a 1,8 K.

2.3 Materiali A15 ad alte prestazioni

I materiali A15 più promettenti nelle applicazioni superconduttive sono Nb₃Ge, Nb₃Ga, Nb₃Al, Nb₃Sn, V₃Si, V₃Ga e V₃Al.

Di seguito sono elencate le principali caratteristiche fisiche, in relazione ai diagrammi di fase, per ognuno di essi. Il Nb₃Sn ed il V₃Si saranno trattati in modo più approfondito nelle sezioni successive.

Nb₃Ge ($T_c = 23,4$ K)

La fase A15 si forma per reazione peritettica a 1900°C da un fuso al 18% di Ge. Il contenuto massimo di Ge nella fase A15 è 22% a 1865°C, ma scende al 18% sotto i 1500°C, dove la percentuale minima è 15%.

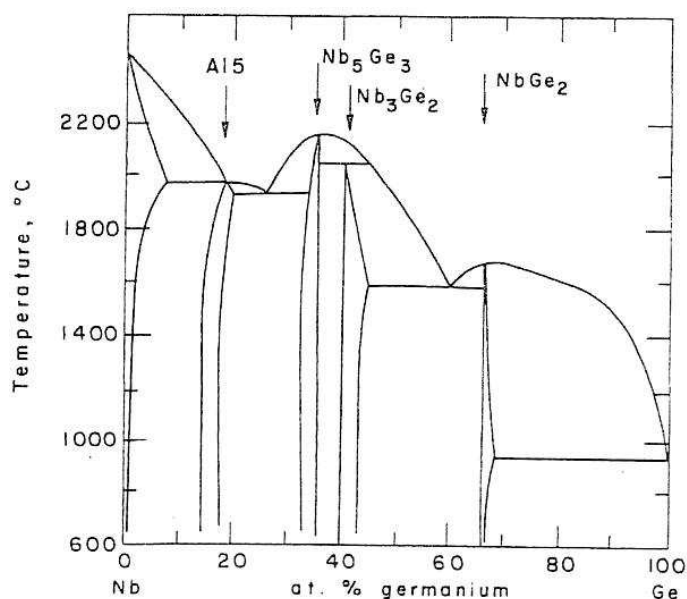


Figura 2.2: Il diagramma delle fasi del Nb₃Ge.

Il raffreddamento lento di un fuso al 25% di Ge porta alla formazione di una miscela di due fasi, con una T_c media pari a circa 6 K.

Il raffreddamento rapido porta invece ad un aumento della T_c fino ai 17 K, in quanto si favorisce la formazione di una fase A15 al 22% di Ge, con migliori proprietà superconduttive.

Per superare il limite dei 17-18 K del materiale bulk, mediante tecniche chimiche e fisiche (CVD, sputtering e deposizione da fascio elettronico) è possibile ottenere film sottili di fase metastabile pseudo-stechiometrica. La temperatura critica varia da 9 K ai 23,4 K, per composizioni dal 15 al 25% di Ge. La differenza in T_c , a parità di composizione, si spiega con le minori temperature di produzione dei film sottili, che gli permettono di crescere con un ordine reticolare maggiore.

Nb₃Ga ($T_c = 20,7$ K)

La fase A15 si forma per reazione peritettica a 1860°C, ed il contenuto di Ga si aggira attorno al 21%. La composizione stechiometrica si osserva a 1740°C, mentre a temperature più basse l'intervallo di omogeneità si restringe rapidamente, fino a che sotto i 1000°C diviene compreso tra il 19,7 ed il 20,6% di Ga.

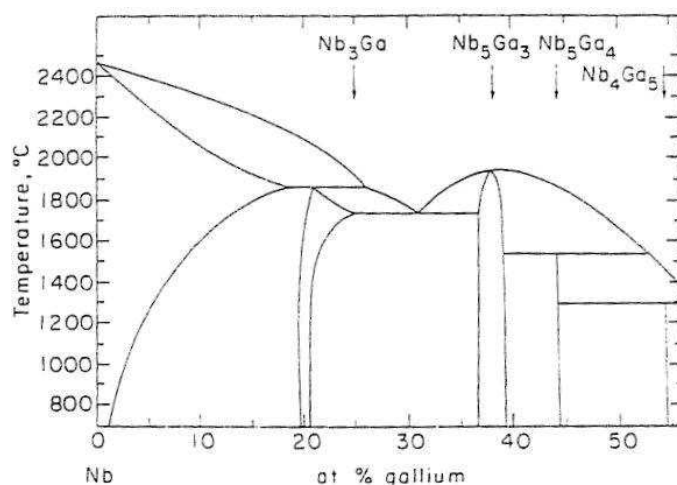


Figura 2.3: Porzione del diagramma delle fasi del Nb_3Ga .

La T_c varia da 9 a 18 K per composizioni tra il 20,8 ed il 24,3% di Ga. Nell'ultimo caso, campioni prodotti per raffreddamento rapido e successivamente ricotti a temperature inferiori a $700^\circ C$ hanno presentato una T_c di 20,7 K, grazie al miglioramento dell'ordine a lungo raggio.

Nb_3Al ($T_c = 18,9$ K)

Il Nb_3Al si forma dalla reazione tra la soluzione solida *bcc* e la fase σ (Nb_2Al) a $1730^\circ C$, e contiene il 26% di Al.

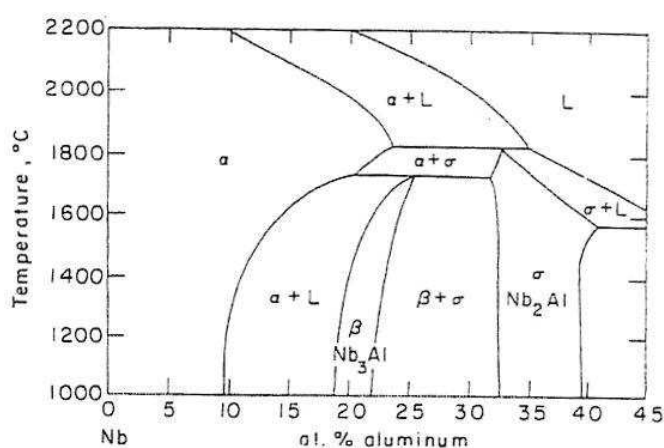


Figura 2.4: Porzione del diagramma delle fasi del Nb_3Al .

La percentuale di Al della fase A15 decresce col diminuire della temperatura; il range di omogeneità a $1000^\circ C$ è compreso tra il 19 ed il 22% di Al.

La temperatura critica aumenta da 10,2 a 18,6 K, passando dal 20,2 al 24,5% di Al, mentre per quanto riguarda il parametro reticolare a_0 , per questa variazione di composizione esso decresce da 5,196 a 5,184 Å.

V_3Ga ($T_c = 15,9$ K)

La fase V_3Ga si forma direttamente dalla soluzione solida *bcc* a 1300°C.

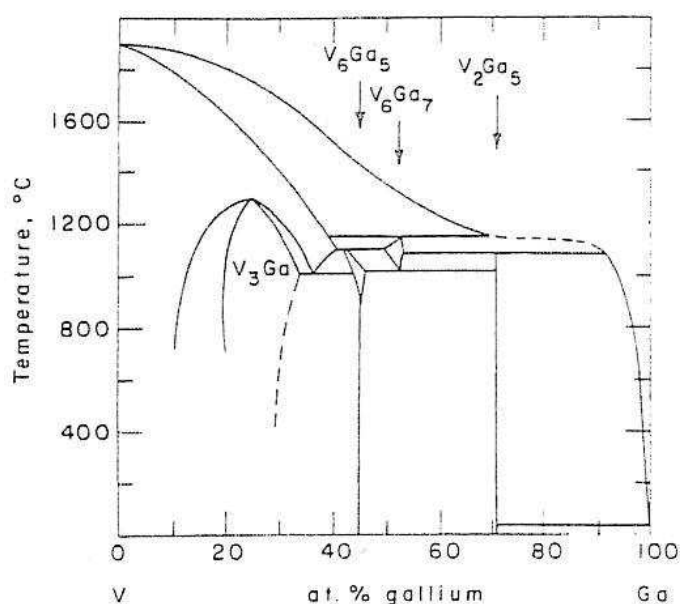


Figura 2.5: Diagramma delle fasi del V_3Ga .

L'intervallo di omogeneità è caratterizzato da una percentuale di Ga compresa tra il 21 ed il 31,5% a 1010°C, e tra il 21 ed il 29% a 600°C. Questa finestra così ampia rende tale materiale buon candidato per lo studio degli effetti di composizione sulla T_c . La massima temperatura critica, pari a 15,3 K, si osserva in corrispondenza del 25% di Ga.

V_3Al ($T_c = 14,0$ K)

È un composto metastabile, superconduttivo soltanto sotto forma di film sottile. Tuttavia la minore temperatura critica non ne rende vantaggiosa l'applicazione alle cavità.

I migliori valori di T_c sono prerogativa dei composti Nb_3Ge , Nb_3Ga e Nb_3Al . Dallo studio dei diagrammi delle fasi di tali sistemi si nota che le zone nelle quali compare la fase A15 presentano alcune peculiarità comuni, come la reazione peritettica, la presenza di fasi tetragonali e *bcc* adiacenti, la stabilità della fase stechiometrica solamente ad alte temperature.

Proprio quest'ultima caratteristica ne rende molto difficoltosa la produzione, in quanto il Nb₃Ge non esiste, in condizioni di equilibrio, con la corretta stechiometria, mentre il Nb₃Ga ed il Nb₃Al presentano una stechiometria corretta a temperature talmente elevate da non permettere l'ordine reticolare [16].

Per questi motivi, il Nb₃Sn ed il V₃Si, pur non avendo le temperature critiche più alte, sono degli ottimi candidati per l'applicazione in processi produttivi, in quanto la formazione della fase A15 risulta garantita all'interno dell'intervallo di stabilità.

2.4 La fase Nb₃Sn

2.4.1 Generalità

La superconduttività del Nb₃Sn è stata scoperta nel 1954 da Matthias, e la sua massima T_c misurata è di 18,3 K.

Questo materiale è attualmente il solo che sia stato applicato con successo a dispositivi in radiofrequenza ed è quindi, ad oggi, l'alternativa al Nb più promettente. Per avere un'idea delle potenzialità di questo composto, può essere utile confrontare i dati fisici più importanti, riassunti nella tabella 2.1.

| Confronto proprietà superconduttive di Nb e Nb ₃ Sn | | | | | | |
|--|--------|----------|----------|----------|-------------|-------------------------------|
| Materiale | T_c | Δ | H_{c0} | H_{c2} | λ_L | ρ (0 K) |
| Nb | 9,26 K | 150 meV | 2 KG | 4,2 KG | 400 Å | 0,1 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ |
| Nb ₃ Sn | 18,3 K | 3,35 meV | 5,35 KG | 300 KG | 1000 Å | 10 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ |

Tabella 2.1: Proprietà superconduttive di Nb e Nb₃Sn a confronto.

Dallo studio del diagramma delle fasi in figura 2.6, si nota come la fase A15 si formi da un peritettico a 2130°C con solo il 18% circa di Sn. Sotto i 1800°C l'intervallo di omogeneità si estende fino al 25,1%, includendo dunque la composizione stechiometrica. In accordo con il diagramma 2.6[37], la fase A15 è stabile fino a temperatura ambiente, anche se il relativo intervallo si restringe gradualmente a 22-25%, passando dai 1300 ai 600°C. Non è ben chiaro cosa si formi nella finestra tra i 18 e i 22 K: sicuramente c'è Nb₃Sn, ma potrebbe essere "inquinato" da Nb- α . Secondo altri -meno recenti- studi tuttavia, la fase A15 diverrebbe instabile sotto i 775°C, ma anche in questo caso non è ben chiaro cosa si formi.

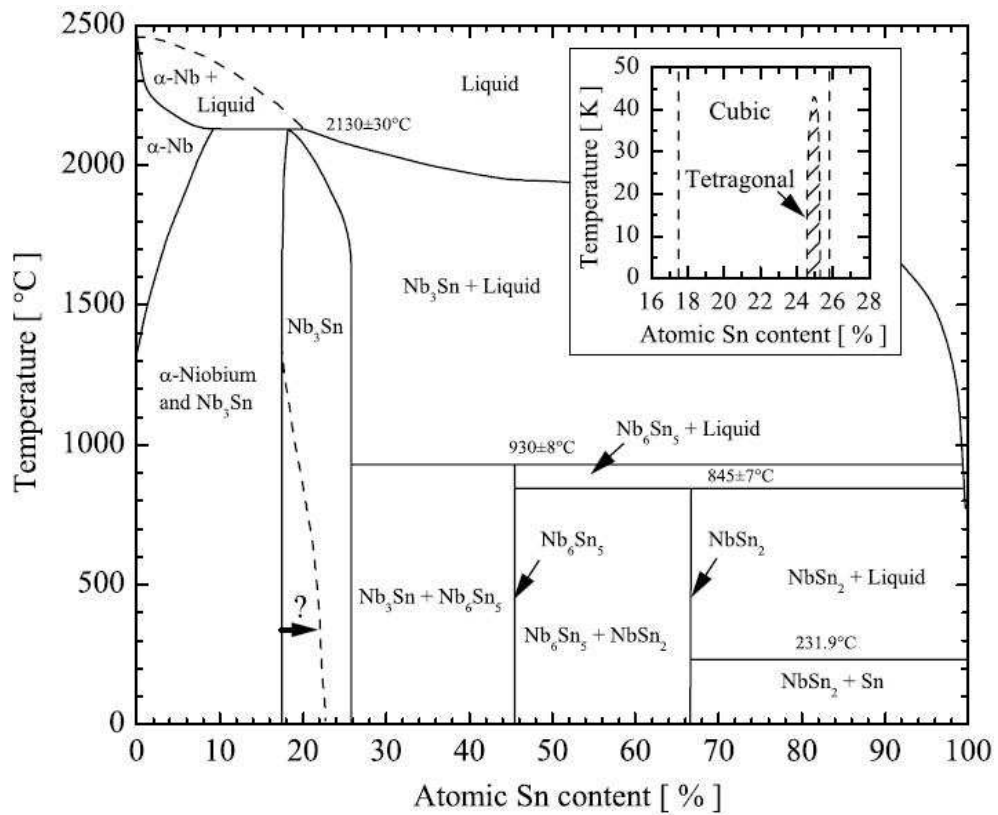


Figura 2.6: Diagramma delle fasi del sistema Nb-Sn. Nel riquadro il diagramma delle fasi a bassa temperatura, con l'intervallo di stabilità per la struttura tetragonale.

Per concentrazioni di Sn superiori al 24,5% inoltre, a circa 43 K si ha una transizione martensitica nel materiale, con trasformazione della struttura cristallina da cubica a tetragonale. Questo tipo di comportamento non è prerogativa del solo Nb_3Sn , ma è presente per molti intermetallici A15.

Dallo studio della T_c in funzione del rapporto Nb/Sn si è visto che se la percentuale di Nb si scosta dal 75% nella composizione, le prestazioni del superconduttore decrescono. L'effetto si ha sia per un arricchimento che per un depauperamento di un metallo rispetto all'altro. Infatti, all'interno dell'intervallo di stabilità della fase A15 -tra il 18% e il 25% di Sn- la T_c del Nb_3Sn passa da 18,3 K a 6 K circa [31, 32], seguendo una relazione del tipo:

$$T_c(\beta) = \frac{-12,3}{1 + e^{\left(\frac{\beta-0,22}{0,009}\right)}} + 18,3 \quad (2.2)$$

Ovviamente, non solo la T_c , ma anche H_{c2} e λ_L risentono negativamente di una scorretta stechiometria. In particolare, il primo ha un andamento dato dalla

somma di un fit esponenziale con uno lineare:

$$\mu_0 H_{c2}(\beta) = -10^{(-30)} e^{\left(\frac{\beta}{0,00348}\right)} + 577\beta - 107 \quad (2.3)$$

Le due relazioni sono rappresentate in figura 2.7.

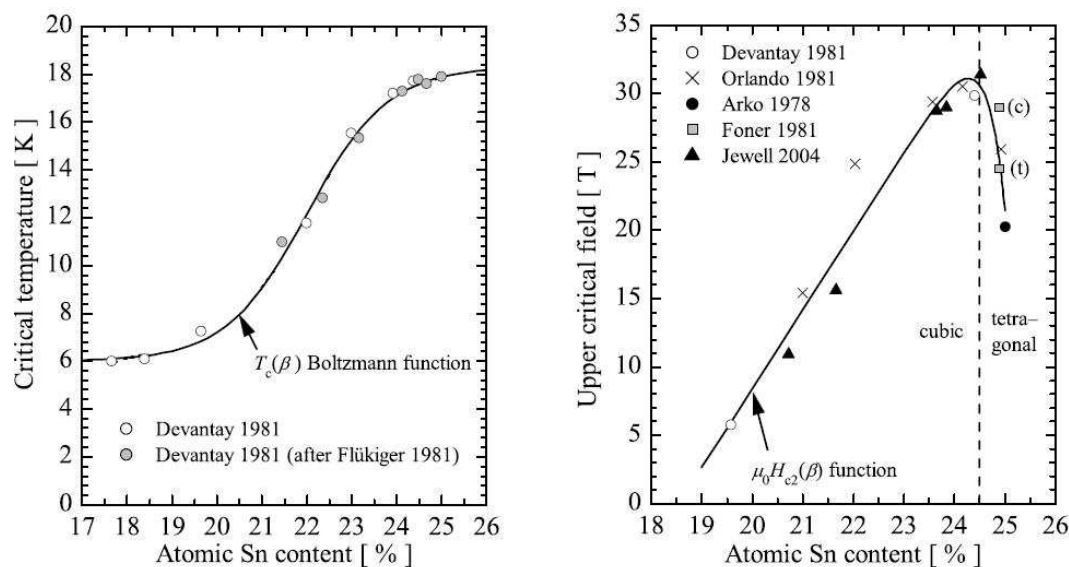


Figura 2.7: Temperatura critica T_c (a sinistra) e campo magnetico H_{c2} a 0 K (a destra) in funzione della composizione, per il Nb_3Sn .

Un effetto benefico sulla T_c di questo materiale si ottiene con l'aggiunta di lievi quantità di impurezze, in sostituzione agli atomi B. Un esempio di elementi utili allo scopo si ha in Ga, In, Tl, Pb, As e Bi, che possono dare aumenti di T_c fino a 0,35 K. Probabilmente l'effetto è dovuto al maggior apporto di elettroni, che modifica la densità degli stati al livello di Fermi.

Oltre alla T_c , un'altra quantità che risente molto delle variazioni di composizione è la resistività nello stato normale appena prima della transizione, che passa da $20 \mu\Omega\text{cm}$ (24,4% di Sn) a meno di $4 \mu\Omega\text{cm}$ (25% di Sn). Tale netta variazione riflette, ancora una volta, l'effetto sull'ordine a lungo raggio di una corretta stechiometria.

La formazione della fase A15 può essere affetta dal fenomeno parassita della generazione di fasi spurie, come ad esempio il Nb_3Sn amorfo ($T_c = 3,1$ K) e le fasi ricche in Sn come il Nb_6Sn_5 ($T_c = 2,6$ K) ed il $NbSn_2$ ($T_c = 2,1$ K). Usualmente queste formazioni sono locate negli spigoli tra i grani [24]; oltre a questi composti, in certi casi si possono avere contaminazioni da Sn residuo ($T_c = 3,7$ K). Ovviamente la presenza di queste impurezze all'interno di una cavità ne limiterebbe fortemente le prestazioni.

Il Nb_3Sn , oltre ad essere caratterizzato dalla tipica fragilità degli A15, è anche estremamente sensibile agli stress meccanici (si veda il paragrafo 3.1.2). Que-

sti sono particolarmente dannosi, in quanto causano la distorsione del reticolo, modificando in modo drastico i valori di T_c , H_{c2} e λ_L [37].

2.4.2 Metodi di produzione

Vi sono svariati metodi di produzione del Nb_3Sn : da quelli di diffusione termica, che può avvenire da fase vapore, liquida e solida, alle tecniche di tipo chimico o fisico, fino alle varianti che comprendono più meccanismi portati a termine in sequenza.

La diffusione termica da fase liquida, tecnica adottata negli esperimenti, verrà introdotta nel capitolo 3.

Diffusione da fase vapore

Questa tecnica è molto probabilmente quella concettualmente più semplice tra quelle disponibili. Consiste nel mettere un substrato di Nb in una camera da alto vuoto, in prossimità di un crogiolo riscaldato ad alta temperatura -fino a 1250°C - e sfruttare la pressione di vapore dello Sn per farne depositare i vapori sul Nb. Le pressioni di lavoro possono arrivare a 10^{-3} mBar, a causa della massiccia generazione di vapori.

Data la lentezza della reazione, soprattutto nella fase iniziale di nucleazione, è preferibile incentivare questi processi effettuando innanzitutto un'anodizzazione del materiale, per metterne in risalto i bordi di grano, seguita da un trattamento con un precursore che fornisca dei centri di nucleazione per il vapore, come ad esempio SnCl_2 . Quest'ultimo viene polverizzato sulla superficie del metallo, e dopo un trattamento termico a 500°C , la decomposizione del cloruro permette la formazione di germi di Sn sulla superficie.

Questa tecnica è stata impiegata con successo all'Università di Wuppertal [18] per preparare le prime cavità di Nb ricoperte con Nb_3Sn .

Diffusione da fase solida

La diffusione da fase solida (*bronze process*) è un processo ampiamente studiato per la produzione dei magneti superconduttori, e sfrutta una matrice di bronzo (lega Cu-Sn) nella quale è inglobato un filamento di Nb. L'effetto termico promuove la migrazione dello Sn contenuto nella lega a formare Nb_3Sn , con una reazione allo stato solido.

In questo caso il processo diffusivo si svolge a bassa temperatura, generalmente dai 600 ai 750°C .

Dato che questa tecnica promuove la formazione di un materiale fortemente policristallino, quindi con grani molto piccoli, essa è largamente impiegata nella produzione di nastri multi-filamento per la realizzazione di bobine superconduttrici. Le prestazioni dei magneti sono ottime: campi magnetici fino a 9 T a $4,2\text{ K}$,

e 12 T a 1,8 K [29].

Un altro tipo di processo che sfrutta la diffusione da fase solida è la sintesi di polveri. L'effetto combinato di pressione e temperatura favorisce l'interdiffusione delle speci a formare l'A15. Il grosso vantaggio della tecnica è che composizione, pressione e temperatura di processo possono essere variati indipendentemente, tuttavia il materiale prodotto non è denso come quello bulk, e contiene anzi una grande quantità di ossigeno.

Questa tecnica è la più semplice per la produzione di target per arco o sputtering.

CVD

Facendo fluire del gas Cl_2 su dei substrati distinti in Nb e Sn, a 8-900°C avviene la formazione di NbCl_3 e SnCl_2 , prodotti volatili. Viene inoltre introdotto nel flusso dell' HCl gassoso, in modo da evitare la precipitazione di NbCl_3 .

I cloruri prodotti sono quindi inviati a dei substrati riscaldati, dove per decomposizione termica avviene la formazione del film. I parametri più importanti sono la temperatura dei substrati e il flusso della miscela dei cloruri.

I parametri critici sono la temperatura del substrato, il flusso e la concentrazione reciproca dei reagenti.

PVD

E' possibile produrre film di Nb_3Sn mediante tecniche fisiche, quali ad esempio *arco* e *sputtering*.

Il meccanismo dello sputtering si basa sull'erosione, ad opera di un gas inerte ionizzato, di un target del materiale che si vuole depositare, quindi le particelle erose vanno a depositarsi sul substrato di interesse.

I target possono essere prodotti in vari modi: il più semplice dei quali è la sintesi. Tuttavia, a causa dei problemi già elencati, questo metodo porta ad avere un'alta porosità, con una grandissima area specifica che si traduce in una massiccia presenza di ossigeno all'interno del target, e quindi in una deposizione di materiale già in partenza contaminato.

Inoltre, considerando anche l'ipotesi di avere un target di Nb_3Sn puro, l'erosione potrebbe avvenire preferenzialmente su di un solo componente, a causa delle diverse rese di sputtering degli elementi costituenti, portando ad ottenere un film non stechiometrico. Una soluzione a questo problema è quella del co-sputtering di due target, di Nb e Sn, a formare dei multistrati con spessori tali da garantire la stechiometria, seguito poi da un trattamento termico per interdiffondere gli atomi delle due speci ed ottenere il materiale A15.

2.5 La fase V_3Si

2.5.1 Generalità

Il V_3Si è stato il primo superconduttore con struttura A15 ad essere scoperto; accadde grazie ad Hardy e Hulm nel 1953 [37]. La massima T_c misurata è di 17,1 K

La fase A15 si forma in modo congruente a partire dal fuso a 1735°C. L'intervallo di omogeneità della fase ha un massimo a 1800°C, con una percentuale di Si tra il 19 ed il 25%, ma sotto i 1200°C il range si abbassa al 24-25%.

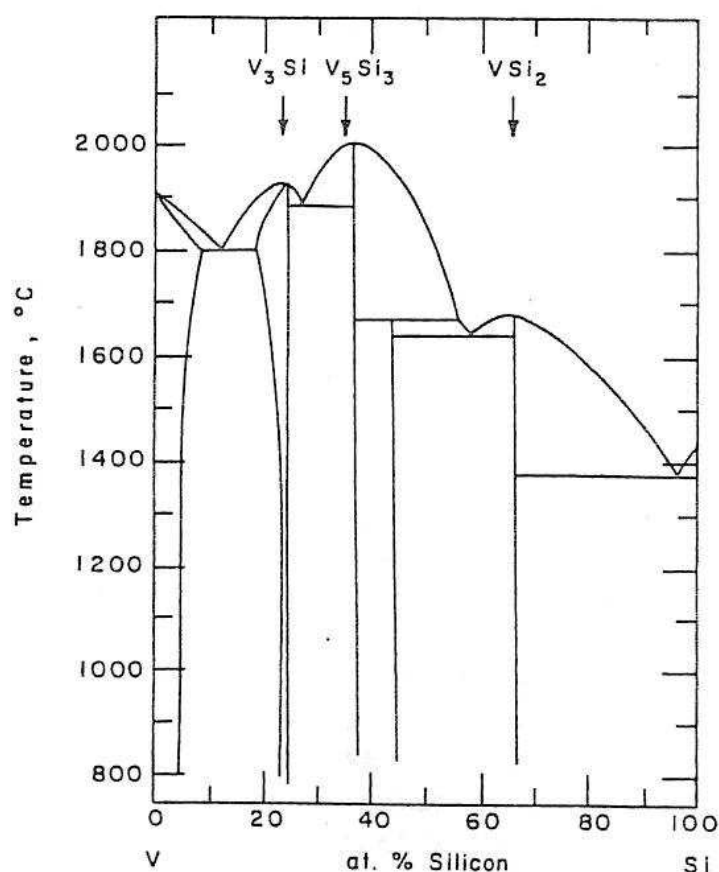


Figura 2.8: Diagramma delle fasi per il V_3Si .

Si possono ottenere cristalli singoli nell'intero intervallo di composizione sia per fusione localizzata che per ricristallizzazione a 1870°C. La T_c cresce linearmente passando dal 19 al 25% di Si.

Il problema di adottare materiali diversi dal Nb per le cavità superconduttive è la loro resistività, generalmente troppo alta per la radiofrequenza. Ciò è causato dall'insufficiente grado di ordine a lungo raggio nei sostituitivi del Nb. In

questo senso, il V_3Si è estremamente promettente, in quanto alla composizione stechiometrica è perfettamente ordinato, con un picco di RRR molto pronunciato (figura 2.9).

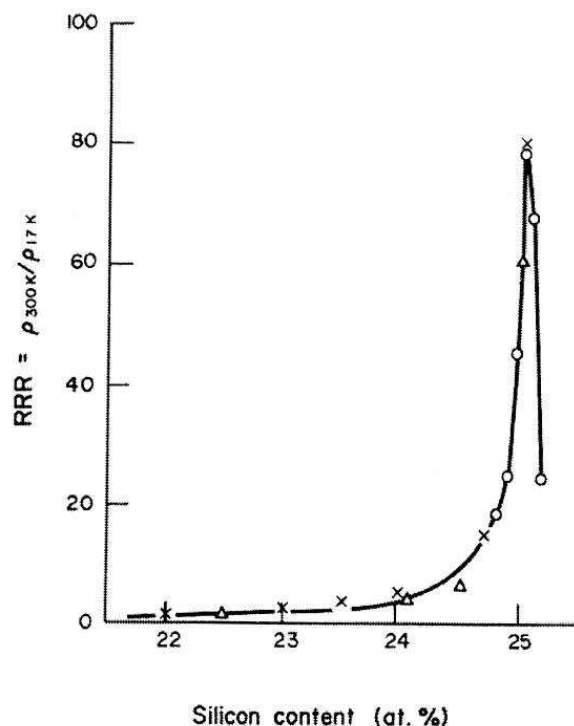


Figura 2.9: RRR nel V_3Si al variare della stechiometria.

2.5.2 Metodi di produzione

I metodi di produzione per questo tipo di materiale non sono concettualmente differenti da quelli relativi al Nb_3Sn .

Verranno ricordate qui di seguito alcuni fondamenti riguardo la diffusione da fase solida e le tecniche PVD, in particolare lo sputtering con tutte le sue varianti.

La decomposizione termica di un precursore in fase gassosa, tecnica adottata negli esperimenti, verrà introdotta nel capitolo 4.

Bronze Process

Analogamente al Nb_3Sn , anche per il V_3Si è possibile l'impiego della diffusione da fase solida.

Il "bronzo", in questo caso, è una lega Cu-Si, entro la quale vengono inseriti gli inserti in V. Solitamente questi sono in forma di fili o nastri, per la produzione di bobine superconduttrici multifilamentari. Successivamente la diffusione viene stimolata da un trattamento termico.

PVD

Negli scorsi anni, ai LNL sono stati portati avanti esperimenti di sputtering reattivo e di co-sputtering.

Lo sputtering reattivo impiegò un target di V eroso in atmosfera di Ar - SiH_4 , e decomponendo quest'ultimo all'interno del plasma, si fornivano le speci ioniche necessarie alla formazione del film.

Il co-sputtering fu invece portato a termine con l'uso di due distinti target, uno in V e uno in Si, posti affacciati ed erosi mediante un plasma sostenuto da gas inerte. Impostando opportunamente i potenziali applicati a ciascun magnetron veniva regolata la velocità di deposizione di ogni elemento.

Una variante di questa tecnica è quella che prevede la deposizione sequenziale di film in V e di Si, di spessori opportuni, in modo da produrre multistrati. Successivamente, mediante un trattamento termico, la diffusione del materiale portava alla formazione di V_3Si .

Parte II

Esperimenti

Capitolo 3

Nb₃Sn

3.1 La diffusione da fase liquida

La diffusione da fase liquida fu il primo metodo impiegato nella produzione di nastri in Nb₃Sn per solenoidi superconduttori.

Successivamente, questa tecnica è stata soppiantata dalla diffusione da fase solida, tuttavia vi sono ora nuovi filoni di interesse, soprattutto per quanto riguarda l'applicazione alla produzione di sistemi di accelerazione.

3.1.1 Scelta del metodo

I motivi della scelta di produrre questo intermetallico per diffusione da fase liquida sono molteplici.

Innanzitutto, come già accennato nell'introduzione, è una tecnica relativamente economica, necessita di una strumentazione non molto complessa ed è semplice da applicare, soprattutto in vista del ricoprimento di substrati estesi e geometricamente irregolari come le cavità.

Rispetto alla diffusione da fase vapore, portata avanti per la prima volta su cavità di Nb all'Università di Wuppertal [18], un vantaggio non indifferente è la mancanza di necessità di un trattamento di anodizzazione per generare i centri di nucleazione. Oltretutto, questo comporta di non dover manipolare reagenti pericolosi, come l'SnCl₂, senza contare che la diffusione da fase liquida permette velocità di crescita molto maggiori.

Rispetto al bronze process, con la diffusione da fase liquida non si presenta il problema dell'inquinamento del film ad opera dei componenti del bronzo, senza contare che l'applicazione di questa tecnica alle cavità sarebbe un'operazione estremamente sconveniente.

Rispetto alle tecniche PVD, quali sputtering ed arco, si evitano tutti i problemi di contaminazione da ossigeno e di alterazione della microstruttura tipicamente dovuti alle polveri sinterizzate, impiegate usualmente nella produzione dei target. Per quanto riguarda lo sputtering, anche prendendo in considerazione target di lega anziché sinterizzati, e trascurando il problema delle diverse rese di sputtering dato dalle differenti sezioni d'urto degli elementi da erodere, la realizzazione di un catodo di composizione stechiometrica e di forma adatta alla deposizione su cavità non è di certo né semplice né economica, ed in ogni caso le omogeneità di composizione e di stechiometria non sono così facilmente raggiungibili come per la diffusione.

La deposizione via arco invece comporta la produzione di microparticelle, dei difetti estremamente pericolosi per le applicazioni in radiofrequenza. Normalmente il flusso di materiale da depositare viene depurato da queste particelle mediante filtri elettrostatici ma, nella deposizione all'interno di cavità, ciò risulta di fatto impraticabile.

Rispetto ad un processo CVD infine, l'uniformità dovrebbe essere più elevata, anche a lungo raggio, senza contare che per questa tecnica è ben noto il problema dell'inquinamento dei film con i sottoprodotti di reazione.

3.1.2 Teoria della diffusione

La diffusione è un processo di natura cinetica, che permette il trasporto di materia lungo un percorso in cui esista un gradiente di concentrazione.

La descrizione del fenomeno avviene mediante un approccio termodinamico, con le *leggi di Fick*, che valgono indipendentemente dal fatto che il mezzo da attraversare sia solido, liquido o gassoso.

Prima legge:

$$J = -D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{T,P} \quad (3.1)$$

nella quale J è il *flusso di materia*, D è il *coefficiente di diffusione*, a T e P costanti, e c è la *concentrazione* dell'elemento migrante.

Questa legge, valida nel caso monodimensionale di diffusione lungo uno spessore x , è utile in condizioni stazionarie, quando cioè la concentrazione della specie mobile non varia nel tempo.

Nel caso più generale si ha invece la seconda legge:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \left(-D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (3.2)$$

e se D non è funzione della concentrazione si ha la forma semplificata:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (3.3)$$

Il significato fisico di questa relazione è che dove c'è una carenza di materiale diffuso all'interno del solido, la diffusione tenta di porvi rimedio apportando nuovi atomi.

Il coefficiente di diffusione è funzione della temperatura, secondo una relazione di tipo *Arrhenius* che considera anche la *barriera di attivazione della diffusione* E_D :

$$D = D_0 e^{-\frac{E_D}{kT}} \quad (3.4)$$

Considerando uno spesso strato di materiale solido A , diffondente entro un substrato pure solido, con le opportune condizioni al contorno quest'ultima equazione ha una soluzione del tipo:

$$C_A(x, t) = C_A^0 \left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-a^2} da \right] \quad (3.5)$$

Da questa espressione, ed in particolare dagli estremi di integrazione, si ricava la proporzionalità tra lo spessore interessato alla diffusione ed il tempo trascorso:

$$x \propto \sqrt{t} \quad (3.6)$$

L'effetto grafico è rappresentato in figura 3.1.

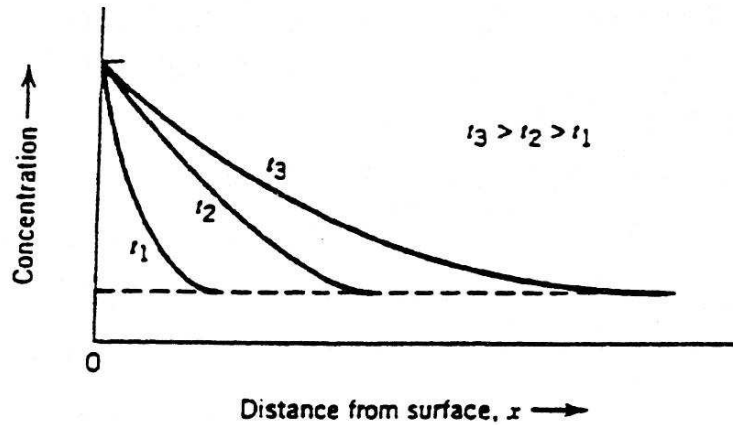


Figura 3.1: Profili di concentrazione per diffusione di un materiale solido A all'interno di un altro solido, per differenti tempi.

Quanto appena visto vale per la pura diffusione via bulk, mentre è noto come su una superficie reale i difetti estesi giochino un ruolo predominante nei confronti della diffusione, che avviene con una velocità mediamente 4-5 ordini di grandezza maggiore, almeno alle temperature più basse, cioè dove l'energia degli atomi migranti è inferiore ad E_D .

Inoltre il modello prende in considerazione la diffusione di un metallo all'interno di un'altro, entrambi allo stato solido. Nel nostro caso invece il metallo diffondente è liquido, quindi il fenomeno è ancora maggiormente incentivato grazie alla

più alta mobilità dei suoi atomi [3].

La diffusione dello Sn liquido (la specie a maggior mobilità) all'interno del Nb per formare il composto intermetallico avviene secondo due meccanismi distinti: all'inizio si tratta della classica diffusione via bulk mentre poi, dopo la formazione di uno strato iniziale, il fenomeno procede attraverso i bordi di grano [22] e le dislocazioni [23] interne al materiale appena formato.

Ciò significa che nelle prime fasi della reazione si ha la formazione di grani cristallini di Nb_3Sn , che crescono fino ad una dimensione massima determinata dall'ingombro reciproco dei cristalli¹ e funzione del numero di centri di nucleazione preesistenti; in questa fase la velocità di crescita è di tipo parabolico (2° legge di Fick). Successivamente, la diffusione rallenta in quanto lo strato fa da barriera, e l'unico modo per gli atomi di Sn di diffondere è tramite i bordi di grano e le dislocazioni, che fungono da percorsi diffusivi preferenziali; in questo caso la velocità è inferiore, e di tipo lineare. Il meccanismo proposto per spiegare questo rallentamento nella crescita del materiale è un doppio processo di soluzione-dissoluzione dell'intermetallico [22], che considera un equilibrio tra la crescita del film per diffusione e la sua dissoluzione all'interno del bagno.

Le tecniche di crescita basate sulla diffusione danno dei prodotti solitamente caratterizzati da regioni a diversa composizione e microstruttura (*macroinomegeneità*). Stress interni e fluttuazioni nella composizione dei grani cristallini sono invece chiamati *microinomegeneità*. Entrambi i fenomeni agiscono generalmente in modo negativo sulla larghezza della curva di transizione superconduttiva.

Per quanto detto, il film di Nb_3Sn può essere considerato come una distribuzione gaussiana di grani cristallini, ognuno con propria forma, orientazione e proprietà elettriche.

Uno dei principali effetti di questa inomegeneità statistica è la differente influenza dello stress applicato al film sulla T_c dei grani, a causa della diversa orientazione dei relativi assi cristallografici. In particolare, l'origine di tale stress risiede nella differenza di espansione termica del film rispetto al substrato, a seguito di variazioni nella temperatura [31].

La procedura per ottenere il film prevede due fasi. Il campione viene immerso nello Sn fuso (*dipping*) dove ha inizio la diffusione; la dinamica di processo è funzione delle variabili temperatura del bagno e tempo di immersione, ma sono altresì importanti la purezza dei materiali impiegati ed il grado di finitura superficiale, che determinano la densità dei centri di nucleazione del Nb_3Sn sulla superficie.

Successivamente il campione viene estratto dal bagno e mantenuto nella zona calda ad esso sovrastante (*annealing*) in modo da completare la diffusione dello Sn non reagito che bagna la superficie; questa è l'operazione in assoluto più delicata, in quanto le variabili da cui dipende -temperatura e tempo- controllano

¹Nel Nb_3Sn , la crescita colonnare porta ad un aumento in volume di circa il 40% [24].

l'omogeneità e la stechiometria del Nb_3Sn . E' fondamentale che lo Sn reagisca completamente, che non si formino fasi parassite e che la stechiometria sia corretta ed omogenea lungo tutto lo spessore del film.

Per quanto riguarda la variabile temperatura, come si vede dal diagramma delle fasi in figura 2.6, la stabilità della fase A15 è garantita per buona parte dell'intervallo di composizione del Nb_3Sn per tutte le temperature, mentre sopra la quantità stechiometrica di Sn, a temperature inferiori ai 930°C possono formarsi anche fasi spurie.

Tuttavia, secondo altri autori [16] il diagramma delle fasi sarebbe diverso, e comporterebbe una zona di dubbia composizione (Nb_3Sn , Nb_6Sn_5 e NbSn_2) sotto i 930°C per un largo spettro di composizione. Per questo motivo, durante entrambe le fasi della diffusione si è operato al di sopra di tale limite, ed i cicli termici sono stati interrotti con un rapido raffreddamento, portando il campione in zona fredda, in modo da congelare la struttura stabile ad alta temperatura.

E' importante fare in modo che nel processo produttivo la quantità di Sn da diffondere non sia eccessiva, di modo che il film risultante sia omogeneo e liscio. Quando tuttavia c'è un'eccessiva quantità di metallo da far diffondere, pur forzando il processo con trattamenti termici prolungati o energici, la superficie risponde contraendosi e corrugandosi. Questo è dovuto alla penetrazione dello Sn in eccesso tra i grani dell'intermetallico, che sfrutta i canali diffusivi dei bordi di grano per portare a termine il processo; ovviamente una superficie non liscia porta ad avere delle perdite RF notevoli.

Per applicazioni che richiedono alta corrente critica, incrementi notevoli di questa grandezza si possono ottenere immettendo impurezze di ZrO_2 nel Nb e di Cu o Pd nel bagno di Sn. Le prime minimizzano le dimensioni dei grani, fornendo un'altissima densità di centri di nucleazione², le seconde ne aumentano la velocità di crescita. In ogni caso, il meccanismo che agisce sull'aumento della corrente critica non è ancora ben chiaro [17], né tanto meno è chiaro il ruolo di J_c sulle prestazioni delle cavità.

Anche se il processo si svolge secondo un protocollo semplice, la comprensione profonda dell'effetto delle variabili in gioco (che come si vedrà sono ben più di quelle sopra elencate), considerato l'effetto sinergico delle stesse e le loro combinazioni, non è banale. In funzione di queste variabili cambiano lo spessore del film, la forma e le dimensioni dei grani, la stechiometria ed il tipo di fasi presenti, la temperatura critica.

La relazione tra condizioni operative e risultati ottenuti è complessa, in quanto le variabili sono interdipendenti in maniera complicata e talvolta i risultati stessi

²A differenza della diffusione da fase vapore, nella diffusione da fase liquida non sono necessari centri di nucleazione per la formazione del Nb_3Sn . Tuttavia in questo caso il fenomeno viene catalizzato dalle impurezze nel Nb, in modo da aumentare la densità dei grani.

possono essere affetti da fenomeni parassiti, introdotti magari a seguito di piccole variazioni nella procedura.

3.1.3 Obiettivi dell'esperimento

Ai fini del trasporto di corrente in RF, gli obiettivi primari dell'esperimento sono stati quelli di ottenere una alta temperatura critica con un materiale esente da fasi estranee e con la maggiore estensione possibile dei grani cristallini.

In questo modo il campo critico viene innalzato considerevolmente, dato che ci sono molte meno barriere da superare da parte degli elettroni, mentre la corrente critica viene abbassata, in quanto vi sono meno bordi di grano disponibili al pinning. L'importanza di massimizzare H_c a scapito di J_c sta nel fatto che la potenza RF dissipabile risulta maggiore, secondo quanto descritto nell'eq 1.18.

La corrente critica in funzione delle dimensioni dei grani ha un massimo, che nel caso del Nb_3Sn è presente attorno agli 800 Å[16]. Essa è determinata principalmente dalla massima forza di pinning, nel caso il campo applicato sia basso ($\sim H_{c2}/2$), mentre è legata direttamente ad H_{c2} , nel caso il campo sia maggiore [29]. Questo rende ancora una volta l'idea di come la condizione superficiale, ai fini del trasporto RF, sia di importanza cruciale per il controllo delle proprietà critiche del materiale.

La dimensione dei grani è determinata dal grado di purezza della materia prima, dalla densità dei grani del metallo substrato, dai tempi e temperature dei trattamenti termici. Questo implica che premesse fondamentali siano la purezza del materiale di partenza e la bontà del vuoto in camera; infatti le impurezze agiscono come centri di nucleazione, ed il materiale si assembla con una maggiore densità di grani, mentre se il grado di vuoto non è soddisfacente, il film (ma anche lo Sn fuso nel crogiolo) viene contaminato da ossidi e nitruri, durante le fasi calde del processo.

Uno dei grossi limiti del Nb_3Sn è la sua bassa conducibilità termica, circa tre ordini di grandezza inferiore a quella del Nb [27], che ne limita l'utilizzo alle potenze più elevate. In ogni caso, dato che la penetrazione del campo RF è dell'ordine di 650-930 Å, si è deciso di tenere come obiettivo il raggiungimento di uno spessore utile di 1-2 μm , in modo da minimizzare l'impedenza termica del film.

3.2 Apparato strumentale

Il sistema usato per produrre il Nb_3Sn è costituito da una camera cilindrica in Inconel, una lega Ni-Cr-Fe resistente ad alte temperature, alla base della quale è alloggiato un crogiolo di allumina contenente dello Sn con purezza nominale 99,99%. L'estrazione del crogiolo è possibile per mezzo di un'asta metallica, da infilare all'interno della camera, e che va ad agganciarsi ad una camicia in Inconel

che racchiude il crogiolo stesso.

La camera è equipaggiata con una termocoppia Chromel-Alumel, situata tra la parete della camera e quella del crogiolo, che monitora la temperatura in prossimità del bagno di Sn. E' presente poi un sensore di pressione Bayard-Alpert, un ingresso di azoto comandato da una leak-valve, a valle di un'altra valvola all-metal, ed infine il sistema di pompaggio, composto da una pompa turbomolecolare da 70 L/s a monte di una rotativa TriScroll da 12,6 m³/h, e separato dal corpo della camera da una valvola elettropneumatica.

Il resto del sistema è costituito da un manipolatore lineare da ultra alto vuoto, che permette di spostare i campioni lungo la camera e di ruotarli attorno al relativo asse. Per evitare contaminazioni con elementi estranei a quelli del film da produrre, il prolungamento del manipolatore soggetto a lavorare in zona calda è di Nb.

La parte inferiore della camera è isolata termicamente da quella sovrastante tramite una camicia di raffreddamento, nella quale durante il processo viene flussata acqua; questa camicia definisce la zona fredda della camera. Per migliorare l'isolamento termico ed evitare che i vapori di Sn condensino all'interno del manipolatore, è stato posizionato un disco di Ti lungo la barra che, ad alta temperatura, ha anche la funzione di getter per l'ossigeno.

All'esterno della camera trova posizione la fornace tubolare programmabile, che ne circonda il fondo per un'altezza utile riscaldante di 30 cm. La massima temperatura di lavoro è pari a 1150°C a regime, con punte di 1200°C. Durante il funzionamento, il fondo viene schermato termicamente con un disco in refrattario ceramico.

3.2.1 Modifiche apportate alla macchina

Il settaggio preesistente della macchina prevedeva l'uso di una termocoppia poco funzionale, che è stata sostituita con un sistema costituito da una barra in Inconel, fissata superiormente tramite un supporto cilindrico adagiato all'imboccatura della camera. In questo modo i fili della termocoppia, agganciati alla barra e schermati con delle perline ceramiche, sono guidati dal fondo della camera fino al passante sovrastante.

Data la sopravvenuta necessità, per esigenze sperimentali, di rimuovere lo Sn dalla camera in una determinata fase del processo, è stata inoltre costruita una camicia atta a contenere il crogiolo, equipaggiata di un sistema di ancoraggio che permetta di estrarlo senza capovolgere l'intero sistema.

Al fine di trattare le cavità è stato costruito anche un opportuno supporto, in grado di mantenerle in posizione assiale per far defluire opportunamente lo Sn a seguito dell'estrazione del bagno, in modo da garantire la migliore omogeneità

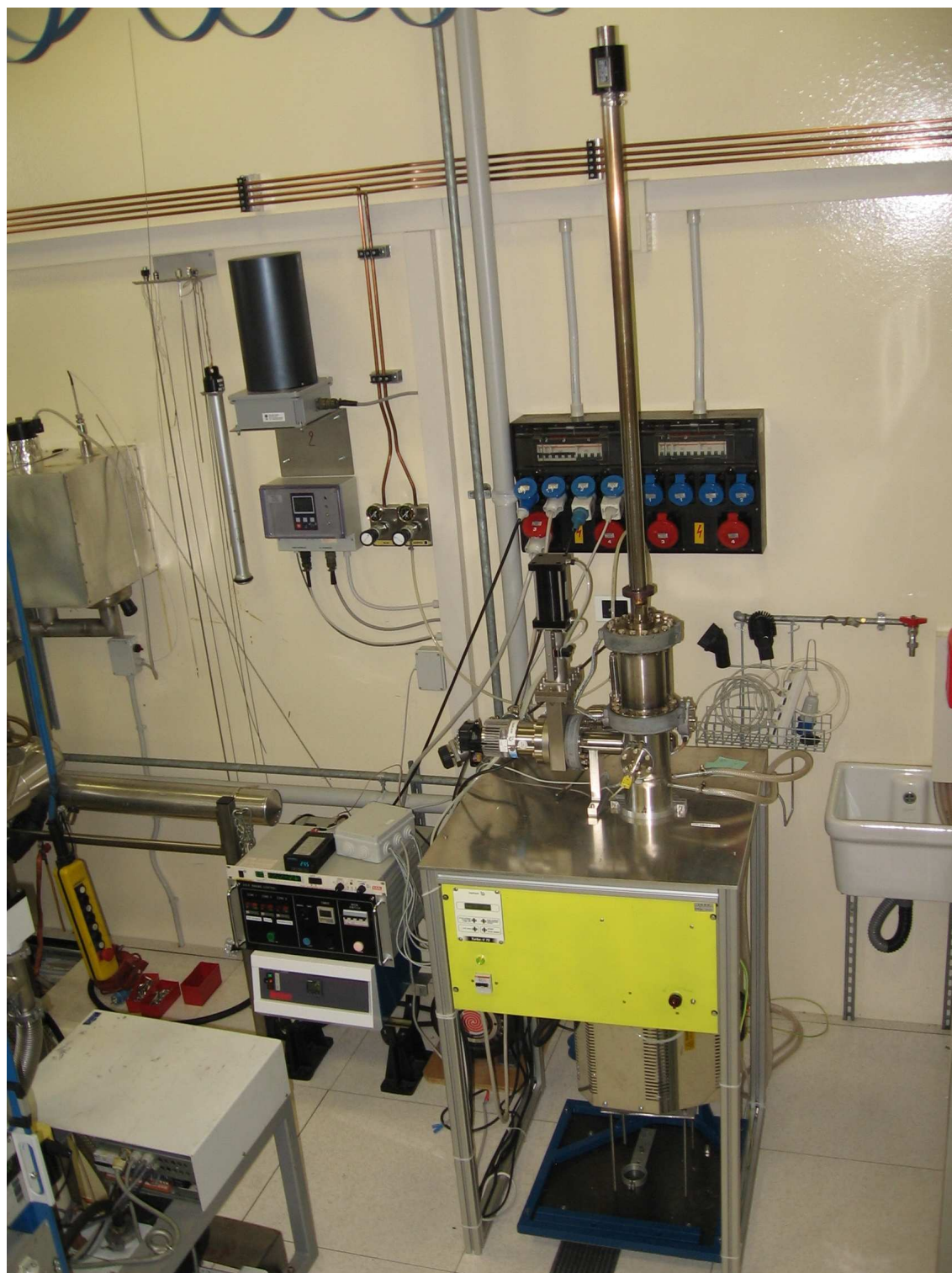


Figura 3.2: Il sistema per la produzione del Nb_3Sn mediante diffusione termica da fase liquida. Si nota la fornace, in basso, racchiusa attorno alla camera. nella parte superiore si vedono i collegamenti per il raffreddamento di parte della camera, per la termocoppia, e parte del sistema di pompaggio. A sinistra ci sono i controller per la fornace ed il baking, i lettori di pressione e di temperatura.

possibile nella formazione del film.

Infine, un'altra importante modifica introdotta nel sistema riguarda l'impiego di un sistema di baking operante su tutta la parte superiore della camera che, coadiuvato dalla fornace nella parte inferiore, ha permesso di raggiungere livelli di vuoto molto migliori della situazione di partenza, arrivando a pressioni limite di circa $2 \cdot 10^{-8}$ mBar.

3.3 Campioni

Il materiale di partenza per la preparazione dei campioni in Nb_3Sn è Nb in lastra dello spessore di 2 mm, ad elevata purezza e con RRR pari a 300.

La preparazione dei campioni prevede il taglio con trancia meccanica di pezzi rettangolari di circa 1x4 cm, la loro foratura, ed una serie di trattamenti di preparazione e finitura superficiale.

Dapprima venivano eseguiti solamente dei trattamenti chimici, ma poi è stato ritenuto necessario anche l'impiego di una serie di procedure meccaniche propedeutiche.

3.3.1 Trattamenti preliminari

Nella produzione dei film di Nb_3Sn , sia i campioni che le cavità in Nb sono stati trattati secondo varie tecniche al fine di avere una superficie la più perfetta, liscia ed omogenea possibile.

I trattamenti impiegati sono stati differenti per i due tipi di substrato, e questo per varie ragioni. Prima di tutto la condizione superficiale iniziale dei campioni è totalmente differente rispetto a quella delle cavità, e non rende necessaria una preparazione così importante e dispendiosa in termini di tempo. In secondo luogo, non avendo la possibilità di effettuare la caratterizzazione RF dei campioni, una preparazione adeguata a questo scopo sarebbe inutile, in quanto ininfluenza ai fini di temperatura critica, struttura cristallina, morfologia dei grani e stechiometria del materiale.

Trattamenti meccanici

Per la rimozione delle asperità superficiali dei campioni, dovute a graffi e strisci accidentali durante lo stoccaggio e la manipolazione delle lastre, su gran parte degli ultimi provini è stata effettuata una levigazione meccanica con carte abrasive, al carburo di silicio a diversa granulometria, in modo da ottenere una finitura sufficiente a garantire una superficie omogenea con il successivo trattamento chimico. Tipicamente la lappatura ha previsto l'uso sequenziale di carte a grana 600, 800 e 1200, seguito da un ulteriore passaggio con panno morbido per eliminare gli eventuali residui. Durante l'uso in levigatrice, un flusso refrigerante

di acqua è sempre mantenuto per evitare riscaldamenti anomali dei campioni, che potrebbero portare a modificazioni locali della struttura granulare e a reattività differenti nelle fasi di etching chimico e di formazione del film.

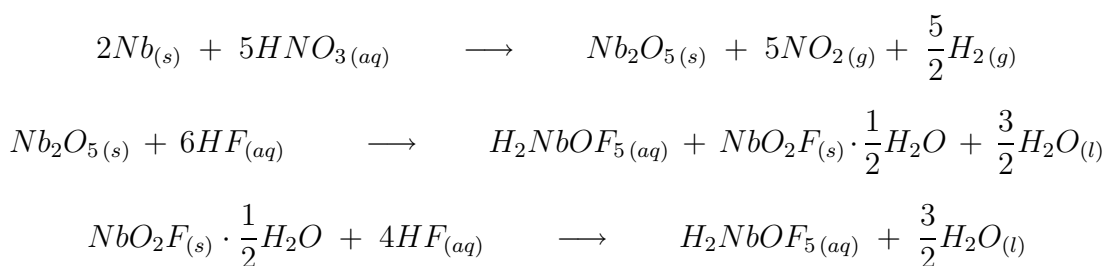
A fine trattamento viene eseguito un lavaggio ad ultrasuoni³ con un detergente apposito (solitamente *Rodaclean*, della *NGL*) a circa 45°C per una decina di minuti, seguito da 3-4 risciacqui con acqua deionizzata ($\rho \approx 18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$) per eliminare i residui di tensioattivo, e infine con alcool etilico per avere completa rimozione anche dell'acqua.

Trattamenti chimici

I campioni di Nb vengono trattati chimicamente in modo da avere una superficie “nuda”, priva cioè dello spesso strato di ossido protettivo di passivazione, oltre che di eventuali contaminazioni da carte abrasive. La soluzione impiegata è ormai una pietra miliare per quanto riguarda questo materiale, si tratta infatti della miscela di acidi HF 40%, HNO_3 65%, H_3PO_4 85% in rapporto 1:1:2, usata in alternativa alla stessa miscela in rapporto 1:1:1.

L'effetto dell'HF è quello di dissolvere e portare in soluzione lo strato di Nb_2O_5 , mentre lo stesso ossido viene poi riformato dall' HNO_3 e quindi ancora rimosso e così via. L' H_3PO_4 ha invece una duplice funzione: modera la velocità della reazione, rendendola più controllabile attraverso la formazione di uno strato viscoso sulla superficie del metallo, e ne abbassa la rugosità superficiale, in quanto lo strato viscoso incentiva l'erosione delle protuberanze -in corrispondenza delle quali esso è più sottile, e la diffusione delle speci reattive è più efficiente- a scapito degli avvallamenti.

Le reazioni coinvolte sono:



Per i campioni, il tempo di trattamento è di circa 10 minuti, noto che la velocità di erosione è di circa $1 \mu\text{m}/\text{min}$, e si fa per immersione diretta nella miscela sotto blanda agitazione. La qualità del trattamento viene controllata visivamente.

E' stato valutato anche l'uso di una soluzione più aggressiva, in rapporti 1:1:1, ma nel trattamento dei campioni questa ha portato ad erosione troppo violenta,

³Questo tipo di lavaggio impiega gli ultrasuoni per ottenere il fenomeno della *cavitazione* del liquido di lavaggio. A causa degli enormi gradienti di pressione si formano in continuazione delle micro-bolle di vapore sulle pareti del substrato, che con la loro azione meccanica ne permettono una pulizia profonda

con perdita di controllo della reazione e con sviluppo di calore fino ad ebollizione della miscela in soli 3 minuti. Ciò non è positivo, in quanto la cinetica di una reazione chimica cresce esponenzialmente con la temperatura, per cui anche piccole variazioni di quest'ultima cambiano la velocità di erosione ed il risultato sulla superficie, aumentando la probabilità di produzione di H_2 e la conseguente diffusione dello stesso nel Nb.

3.3.2 Produzione dello strato diffuso

I campioni provenienti dal trattamento chimico vengono montati all'estremità del passante lineare mediante un filo di Nb. Da una misura della lunghezza che intercorre tra la flangia del manipolatore ed il campione, conoscendo il livello dello Sn dentro la camera, si calcolano facilmente le escursioni necessarie per avere il campione immerso nel bagno o nella zona calda sopra di esso.

Inseriti i campioni, la camera viene portata in vuoto e, quando la pressione è sotto i $5 \cdot 10^{-6}$ mBar, viene effettuato un baking per degassarne le superfici. Questo si protrae per almeno 12 ore, ad una temperatura della fornace di 150-200°C. Successivamente all'adozione del sistema di baking, è stato possibile effettuare anche il riscaldamento della parte superiore della camera, a 120, 100, 95°C rispettivamente per il corpo della camera, la zona della gauge, il manipolatore. Una volta raffreddato il sistema, la pressione raggiunge i 10^{-8} mBar.

L'operazione di baking non è tuttavia sempre stata effettuata, soprattutto per i primi campioni; in questi casi il grado di vuoto è generalmente un ordine di grandezza inferiore.

In entrambi i casi, al raggiungimento di una pressione stazionaria è possibile iniziare il riscaldamento dello Sn alla temperatura desiderata. La fornace può essere programmata sia in temperatura che in velocità di riscaldamento; tipicamente per raggiungere 1000°C con una velocità di 7-8°C/minuto ed ottenere una stabilizzazione ottimale della temperatura e della pressione ($\leq 1 \cdot 10^{-6}$ mBar) sono necessarie circa tre ore.

Il processo di diffusione può quindi essere iniziato.

Sono state seguite nel tempo varie tecniche di pre-immersione nel bagno. I primi campioni venivano posizionati in zona calda ancor prima di accendere la fornace, in modo che avessero il tempo di termalizzarsi opportunamente. Tale procedura è stata successivamente modificata in quanto si è pensato che la lunga esposizione ai vapori di Sn, a temperature inferiori a quella di processo, potesse portare ad una formazione eccessiva di Nb_3Sn o peggio di fasi spurie, compromettendo così la riproducibilità del processo.

La scelta di rimbalzo è stata quindi quella di mantenere i campioni in zona fredda -all'interno della camicia di raffreddamento- prima della loro immersione nel bagno. Tuttavia questa metodologia ha il grosso inconveniente della mancanza di degassaggio dell'idrogeno adsorbito durante il trattamento chimico -che si mani-

festa invece quando i campioni sono portati in zona calda per il dipping- mediante un brusco aumento di pressione.

La soluzione che è parsa più corretta, e per questo tutt'ora utilizzata, è quella di mantenere il campione in zona fredda fino al completo riscaldamento della camera, e di termalizzarlo successivamente sopra il bagno fino a degassarne la superficie; tipicamente per raggiungere il vuoto originario è sufficiente mezz'ora.

L'operazione di dipping consiste semplicemente nell'abbassare il campione sotto il livello dello Sn. Questa fase è stata portata a termine per svariate combinazioni di tempo e temperatura.

La successiva fase di annealing consiste nell'estrarre il campione dal bagno e nel mantenerlo sopra di esso, all'interno della zona calda. Anche questa fase è stata condotta per diversi tempi e temperature, e con tre diverse varianti, di seguito descritte.

3.3.3 Tipi di processo impiegati

La maggior parte dei primi campioni, prodotti con la metodologia sopra descritta, presentano una cospicua presenza di goccioline di Sn uniformemente distribuite sulla superficie, per qualsiasi ricetta impiegata nella produzione.

Si pensa che queste derivino dal fatto che l'ammontare di vapori all'interno della camera è tale che, nella fase di trattamento termico fuori dal bagno, essi spostano l'equilibrio liquido-vapore dello Sn verso la fase liquida, probabilmente anche a causa di una temperatura leggermente più bassa del campione. La pressione di vapore dello Sn a 1000°C è circa $5 \cdot 10^{-4}$ mBar, mentre la pressione in camera arriva al limite a $7 \cdot 10^{-7}$ mBar, ciò significa che c'è un flusso molto intenso di vapore, proveniente dal crogiolo, che investe il campione durante la fase di annealing.

Un'altra ragione, che spiegherebbe l'assenza di goccioline su alcuni dei primi campioni, potrebbe essere il grado di finitura superficiale che, se non particolarmente elevato, favorirebbe la nucleazione dei vapori e la successiva crescita delle gocce. Va segnalato che il problema dell'eccesso di Sn in superficie è presente anche nella diffusione da fase vapore [25, 27]; tuttavia le condizioni iniziali sono differenti, in quanto nella fase liquida il campione è totalmente coperto da Sn dopo il dipping, e lo disperde solo parzialmente nell'annealing. Nella fase vapore invece questo condensa sul campione, ma con una velocità superiore a quella di diffusione entro il Nb, per cui si ha la coalescenza in goccioline; oltretutto, con questa tecnica, sia la temperatura dello Sn che la pressione di lavoro sono molto più alte.

Ai fini dell'applicazione in radiofrequenza, scopo della preparazione di questo materiale, una superficie contaminata con Sn o con fasi spurie comporta una maggiore resistenza superficiale R_{BCS} , in quanto la temperatura critica di queste impurezze è molto inferiore a quella del Nb_3Sn e del Nb stesso (paragrafo 2.4.1). Per ovviare a questo problema si è pensato di modificare la procedura di annealing eseguendola in assenza di crogiolo; in questo modo la sorgente principale di

vapori di Sn viene a mancare, e sul film non restano gocce indesiderate.

La rimozione del crogiolo implica che le due fasi del processo non possono più essere eseguite in modo sequenziale in quanto ora, per effettuare la ricottura, devono essere ripercorsi tutti i passaggi per l'ottenimento dell'ultra alto vuoto: pompaggio, baking e riscaldamento fornace, senza contare che dopo la prima fase il crogiolo necessita di circa 8 ore per raffreddare a sufficienza e per permettere di aprire la camera.

Il processo è stato dunque nominato “2 step”, ed il campione necessita di almeno un paio di giorni in più per essere prodotto (tipicamente una settimana lavorativa).

Oltre a questa variante, considerati i pregi di entrambi i processi -alta T_c dei campioni “1 step”, e assenza di goccioline nei campioni “2 step”- si è pensato fosse opportuno eseguire delle prove con una procedura ibrida, eseguendo un primo annealing in presenza di Sn, seguito da un secondo in sua assenza.

3.3.4 Campioni prodotti

Sono stati prodotti ed analizzati in tutto 64 campioni: 26 col metodo “1 step”, 30 con quello “2 step” e 8 col metodo “ibrido”.

Nelle tabelle che seguono sono riportati i campioni prodotti, corredati dalle informazioni sulle condizioni di processo, le temperature critiche e, nei casi in cui è stato possibile misurarli, gli spessori. La temperatura di processo è quella impostata alla fornace, e non quella alla termocoppia⁴. Il valore di T_c è riferito alla media tra le temperature al 90% e al 10% della transizione, mentre il valore di *onset* è il primo punto della stessa, che ne definisce quindi l'inizio. La larghezza della transizione è stata calcolata come semidifferenza tra le temperature al 90% e al 10% della transizione. Lo spessore è stato misurato, per alcuni campioni, al microscopio elettronico (*SEM*).

⁴La temperatura alla termocoppia non è stata ritenuta attendibile in quanto, a parità di settaggio della fornace, il valore letto dipende dalla presenza o meno del crogiolo, dalla posizione del campione rispetto alla termocoppia, ed in ultima battuta anche dalla bontà della giunzione Chromel-Alumel nella termocoppia stessa.

E' tuttavia utile per fornire indicazioni sul raggiungimento delle condizioni stazionarie in camera, o per indicare anomalie nel processo riscaldante.

I seguenti campioni sono stati prodotti con un trattamento termico in presenza di vapori di Sn:

| Metodo "1 step" | | | | | |
|-----------------|-------------------------------------|---------------------------------|------------------------------|------------------|----------------------|
| Campione n° | T_{dipp} (°C) t_{dipp} (min) | T_{ann} (°C) t_{ann} (h) | T_c (K) T_c onset (K) | ΔT_c (K) | Spessore (μm) |
| 4 | 1000 30 | 1000 6 | / / | / | 11,8 |
| 5 | 1000 120 | 1000 14,5 | 16,8 17,4 | 0,45 | 26,4 |
| 7 | 1050 120 | 1050 14 | 17,2 17,4 | 0,08 | 27,4 |
| 8 | 1025 120 | 1025 14 | 17,3 17,4 | 0,11 | 14,4 |
| 9 | 1000 60 | 1000 14 | 17,3 17,0 | 0,22 | 10,5 |
| 10 | 1000 30 | 1000 14 | 17,2 17,4 | 0,15 | 12,3 |
| 11 | 1000 30 | 1000 10 | 17,1 17,3 | 0,17 | 12,6 |
| 12 | 1000 30 | 1000 10 | 17,7 17,8 | 0,11 | / |
| 14 | 1000 120 | 1000 14 | 17,7 17,8 | 0,12 | 21,8 |
| 15 | 1000 120 | 1000 14 + 15 | 16,9 17,1 | 0,15 | 19,2 |
| 16 | 1000 120 | 1000 14 + 500°C x 5h | 17,7 17,8 | 0,07 | 12,0 |
| 17 | 1050 120 | 1050 14 + 500°C x 5h | 16,1 16,3 | 0,19 | 13,1 |
| 18 | 1050 120 | 1050 14 + 8 | 17,0 17,1 | 0,08 | 13,7 |
| 19 | 1025 60 | 1025 6 | 16,9 17,1 | 0,11 | 14,9 |
| 20 | 1025 15 | 1025 6 | 16,8 17,0 | 0,20 | 14,9 |
| 21 | 1025 15 | 1025 6 | 17,5 17,0 | 0,12 | 15,4 |
| 22 | 1025 15 | 1025 13,75 | 17,0 17,2 | 0,11 | 11,4 |
| 23 | 1025 15 | 1025 15 | 16,3 16,4 | 0,14 | 26 |
| 24 | 1025 15 | 1025 20 | 16,3 16,4 | 0,10 | 19,8 |

| | | | | | |
|------|------|------|------|------|------|
| 25 | 1025 | 1025 | 16,1 | 0,22 | 9,0 |
| | 15 | 6 | 16,4 | | |
| 26 | 1025 | 1025 | 16,3 | 0,08 | 10,9 |
| | 10 | 15 | 16,4 | | |
| 27 | 1025 | 1025 | 16,9 | 0,22 | / |
| | 5 | 15 | 17,2 | | |
| 28 | 1025 | 1025 | 17,0 | 0,20 | 14,7 |
| | 2 | 15 | 17,2 | | |
| 29 | 1025 | 1025 | 16,3 | 0,08 | 18,7 |
| | 2 | 15 | 16,4 | | |
| 41-1 | 1000 | 1000 | 17,0 | 0,15 | / |
| | 30 | 10 | 17,1 | | |
| 41-2 | 1000 | 1000 | 17,0 | 0,07 | / |
| | 30 | 10 | 17,1 | | |

Tabella 3.1: Campioni di Nb₃Sn prodotti con vapori di Sn

Come si può vedere, i risultati per i film prodotti in presenza di vapori di Sn sono molto buoni, e in certi casi vicini ai dati relativi al Nb₃Sn puro monocristallino ($T_c = 18,3$ K). Inoltre la transizione è generalmente molto stretta, segno di un grande valore della lunghezza di coerenza del materiale.

Su alcuni campioni è stato effettuato un ulteriore trattamento termico, in modo da vedere l'effetto sulla T_c . Nei 15 e 18 il post-annealing si è svolto alla stessa temperatura dell'annealing precedente, rispettivamente sui campioni 14 e 7; nei 16 e 17 invece il trattamento termico si è svolto a temperature inferiori, su campioni appositamente preparati sfruttando le ricette dei campioni 14 e 7.

Il post-annealing ad alta temperatura, come si vede, piuttosto che migliorare la struttura porta a sensibili peggioramenti, anche se la larghezza della transizione non viene sostanzialmente intaccata. Il calo di prestazioni del materiale è più accentuato per tempi maggiori.

Nel caso dei trattamenti a bassa temperatura, dal confronto tra i campioni 14 e 16 non si nota alcun peggioramento, mentre per la coppia 7-17 la differenza è molto ampia (1,1 K). Questa anomalia potrebbe essere stata causata da una preparazione iniziale non ottimale del substrato, che ne avrebbe compromesso la crescita del film.

I seguenti campioni sono stati prodotti con un trattamento termico in assenza di vapori di Sn:

| Metodo "2 step" | | | | | |
|-----------------|-------------------------------------|---------------------------------|------------------------------|------------------|-------------------------|
| Campione n° | T_{dipp} (°C) t_{dipp} (min) | T_{ann} (°C) t_{ann} (h) | T_c (K) T_c onset (K) | ΔT_c (K) | Spessore (μm) |
| 30 | 1025 2 | 1025 14 | 14,0 14,8 | 0,73 | 8,4 |
| 31 | 1025 5 | 1025 15 | 14,2 16,9 | 0,67 | 16,2 |
| 32 | 1025 10 | 1025 15 | 15,2 15,7 | 0,41 | / |
| 33 | 1025 15 | 1025 15 | 14,9 15,2 | 0,34 | 18,2 |
| 34 | 1025 30 | 1025 15 | 14,0 14,4 | 0,48 | 21,8 |
| 35 | 1025 60 | 1025 15 | 14,6 14,9 | 0,29 | / |
| 36 | 1025 60 | 1025 15 | 12,6 12,8 | 0,62 | / |
| 37 | 1025 15 | 1025 6 | 16,9 17,0 | 0,08 | / |
| 38-5 | 1025 5 | 1050 5 | 15,4 16,7 | 1,03 | / |
| 38-6 | 1025 5 | 1050 10 | 15,5 16,6 | 0,56 | 7,8 |
| 38-7 | 1025 5 | 1050 15 | 15,2 16,0 | 0,65 | / |
| 38-8 | 1025 5 | 1050 20 | 14,9 15,5 | 0,43 | / |
| 39-1 | 1025 30 | 975 10 | 16,1 16,9 | 0,64 | / |
| 39-2 | 1025 30 | 1000 10 | 16,6 16,9 | 0,32 | / |
| 39-3 | 1025 30 | 1025 10 | 15,4 15,9 | 0,41 | / |
| 39-4 | 1025 30 | 1050 10 | 14,9 15,5 | 0,40 | / |
| 40-0 | 975 30 | no annealing | 16,3 16,6 | 0,34 | / |
| 40-1 | 975 30 | 975 5 | 15,7 16,6 | 0,74 | / |
| 40-2 | 975 30 | 975 10 | 15,8 16,4 | 0,50 | / |

| | | | | | |
|------|-----|-----|------|------|---|
| 40-3 | 975 | 975 | 16,1 | 0,60 | / |
| | 30 | 15 | 16,8 | | |

Tabella 3.2: Campioni di Nb₃Sn prodotti senza vapori di Sn

Come è evidente, questo secondo metodo, pur fornendo campioni privi di gocce di Sn non reagito, porta a risultati mediamente più scadenti sia in termini di T_c che di larghezza della transizione, che è tipicamente molto più ampia.

Anche se i dati verranno trattati nel capitolo 5.8, in collegamento a quanto già descritto si può anticipare che i campioni dal 30 al 36 sono stati prodotti senza una previa termalizzazione, con effetti particolarmente negativi.

Il campione 35 è stato prodotto per un errore di procedura senza immersione, e quindi per diffusione da fase vapore, seguita da un normale annealing in assenza di Sn.

Il campione 36 è stato estratto dal bagno molto lentamente, per permettere allo Sn residuo di colare via al meglio. Il risultato è stato pessimo sia per quanto riguarda la rugosità del film che per la T_c .

Anticipando le analisi di cui al paragrafo 5.8.2, va detto che la misura nel campione 37 è stata inavvertitamente effettuata in un punto molto vicino alla goccia di Sn residua, per cui la misura è da considerarsi non significativa.

Sono stati eseguiti tre studi sistematici sull'effetto della variazione di un parametro, mantenendo tutti gli altri invariati.

Nella sessione 39 sono stati inseriti 4 campioni contemporaneamente: in seguito al dipping, i diversi substrati sono stati sottoposti ciascuno ad un distinto processo di annealing, a diverse temperature.

Nelle sessioni 38 e 40 sono stati inseriti ancora 4 campioni: dopo il dipping, è stato effettuato un primo annealing su tutti, quindi un secondo dopo aver rimosso un campione e così via, in modo da avere tempi di ricottura differenti.

Il campione 40-0 è stato prodotto esclusivamente mediante dipping, in modo da studiare la effettiva necessità di un annealing, al fine della formazione del film.

I campioni seguenti, infine, sono stati prodotti con un trattamento termico ibrido, prima con vapori di Sn, poi senza.

| Metodo "ibrido" | | | | | | |
|-----------------|-------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|------------------------------|------------------|-------|
| Campione n° | T_{dipp} (°C) t_{dipp} (min) | T_{ann1} (°C) t_{ann1} (h) | T_{ann2} (°C) t_{ann2} (h) | T_c (K) T_c onset (K) | ΔT_c (K) | Gocce |
| 41-3 | 1000 | 1000 | 1000 | 16,9 | 0,15 | Si |
| | 30 | 10 | 5 | 17,1 | | |
| 42-1 | 975 | 975 | 975 | 16,8 | 0,16 | Poche |
| | 30 | 2 | 2 | 17,0 | | |
| 42-2 | 975 | 975 | 975 | 16,6 | 0,28 | No |
| | 30 | 2 | 2+3 | 17,0 | | |
| 43-1 | 1000 | 1000 | 975 | / | / | Si |
| | 30 | 10 | 5+950x10 | / | | |
| 43-2 | 1000 | 1000 | 950 | 16,2 | 0,59 | Si |
| | 30 | 10 | 10+10 | 16,9 | | |
| 44 | 1000 | 1000 | 1000 | 15,9 | 0,84 | Poche |
| | 30 | 2 | 5 | 16,8 | | |
| 45 | 1000 | 1000 | 975 | / | / | No |
| | 30 | 2 | 5 | / | | |

Tabella 3.3: Campioni di Nb_3Sn prodotti con metodo ibrido

Come auspicato, questo metodo porta a risultati migliori del processo a 2 step per quanto riguarda le T_c , che sono molto vicine a quelle del processo ad 1 step. La cosa più importante tuttavia è la drastica riduzione di Sn residuo, che in alcuni casi è totalmente assente; in questi la superficie che ne risulta è estremamente omogenea.

In figura 3.3 sono rappresentati, a titolo di confronto visivo, tre campioni prodotti coi diversi metodi. Si noti che solamente in quello prodotto in presenza di vapori sono presenti goccioline in superficie.

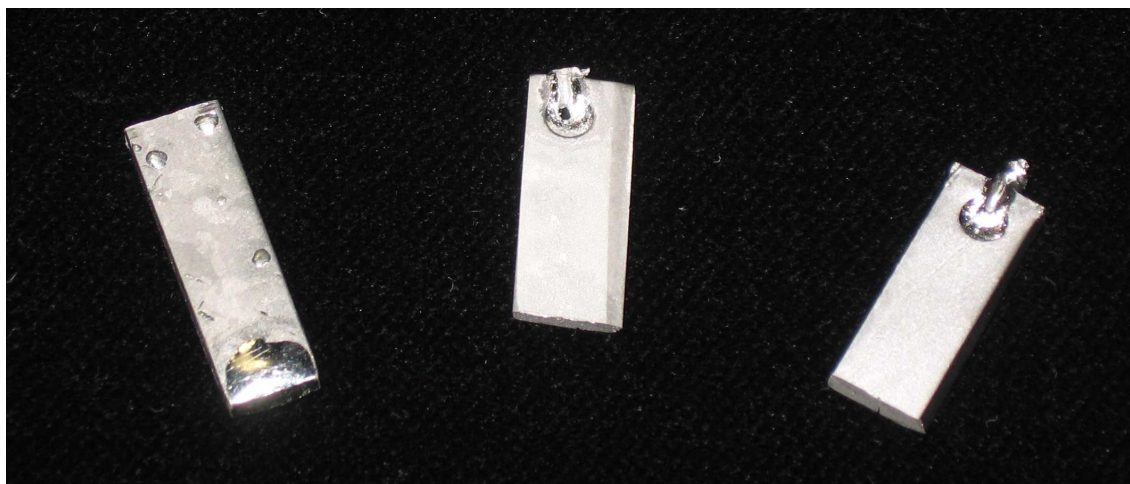


Figura 3.3: Campioni di Nb₃Sn: a sinistra uno prodotto col metodo "1 step" (10), al centro col "2 step" (40-3) e a destra col metodo "ibrido" (42-1).

3.3.5 Trattamenti post-processo

Nonostante tutti gli sforzi fatti per ottenere una superficie priva di gocce, ogni campione prodotto presenta una zona in cui lo Sn si accumula stabilmente: il fondo. Qui infatti è sempre presente una goccia di percolazione, anche dopo i trattamenti termici più drastici.

Per risolvere il problema sono state eseguite delle prove di rimozione chimica. In base a dei test, eseguiti in passato mediante vari reagenti, si è visto che un buon mezzo per la dissoluzione dello Sn è l'HCl concentrato. E' quindi stata eseguita una prova iniziale sul campione 27, con HCl 37% bollente.

Successivamente si è pensato di eseguire un'analisi sistematica, sull'effetto del trattamento acido, su campioni prodotti nella stessa identica maniera, in modo da avere dati confrontabili per i diversi tipi di trattamento. Sui campioni trattati chimicamente è stato valutato inoltre l'effetto di una successiva ricottura, con lo scopo di capire se un trattamento termico protratto per un breve tempo sia in grado di ripristinare la struttura danneggiata dall'acido.

Sono stati preparati 8 campioni gemelli, e la T_c del materiale così formato è stata misurata su una porzione di uno di essi. Successivamente, a due a due sono stati effettuati quattro trattamenti diversi, con HCl 37% a differenti temperature. I tempi di reazione sono stati valutati essere sufficienti quando nessuna traccia residua di Sn era ancora visibile. Alla fine, quattro campioni relativi ai diversi trattamenti chimici sono stati sottoposti, assieme, ad un unico post-annealing.

I parametri impiegati ed i risultati ottenuti sono schematizzati in tabella 3.4.

| Rimozione chimica Sn | | | | |
|----------------------|--------------------|-------------------------------|--|---------------------|
| Campione n° | Temperatura Durata | Post-annealing T (°C) / t (h) | T _c (K) T _c onset (K) | ΔT _c (K) |
| 37 | / | / | 16,9 17,0 | 0,08 |
| 37-1 | 20°C 18 min | 1025 6 | 15,7 16,3 | 0,47 |
| 37-2 | 20°C 18 min | / | 16,6 17,0 | 0,28 |
| 37-3 | 40°C 12 min | 1025 6 | 16,4 16,9 | 0,42 |
| 37-4 | 40°C 12 min | / | 16,8 17,0 | 0,18 |
| 37-5 | 60°C 5 min 30" | 1025 6 | 16,3 16,6 | 0,21 |
| 37-6 | 60°C 5 min 30" | / | 15,0 16,0 | 0,89 |
| 37-7 | 80°C 4 min | 1025 6 | 16,0 16,7 | 0,56 |
| 37-8 | 80°C 4 min | / | 16,2 16,9 | 0,66 |

Tabella 3.4: Campioni di Nb_3Sn trattati con HCl e post-annealing

Risulta immediato che il trattamento chimico non può non danneggiare il materiale, ma vi sono condizioni per le quali il danno è minimo, come nel caso del trattamento a 40°C (campione 37-3).

Per quanto riguarda il post-annealing, esso sembra avere un effetto benefico solamente per i film maggiormente danneggiati dall'acido.

Un'analisi completa è presente al paragrafo 5.8.2.

3.4 Cavità

Le cavità in Nb sono ricavate per tornitura dalle stesse lastre impiegate per i campioni.



Figura 3.4: Una cavità 6 GHz di Nb.

L'alto valore di RRR del materiale di partenza (definito come il rapporto tra la resistività a 300 K su quella a 4,2 K, allo stato normalconduttore) è un indice della sua purezza, ed è di vitale importanza ai fini delle prestazioni RF perché le impurità, come ad esempio quelle interstiziali di ossigeno, portano ad avere fenomeni di emissione di campo ed instabilità termica con l'immagazzinamento di potenza, che vanno a limitare il campo accelerante.

Un miglioramento della purezza del materiale si traduce anche in un aumento della sua conducibilità termica λ [18], che è una proprietà importantissima per smaltire efficacemente il calore formato soprattutto ai campi acceleranti più elevati:

$$RRR = 4,0 \cdot \lambda(4,2K) \quad [W/mK] \quad (3.7)$$

3.4.1 Trattamenti preliminari

L'operazione di formatura introduce nel materiale una quantità enorme di difetti superficiali, oltre a stress e dislocazioni. Per esempio, spesso uno dei due fusti della cavità ha una superficie interna raggrinzita, esattamente come accade per una mela che invecchia. Questa caratteristica deriva dall'operazione di chiusura della lastra dopo la formazione della pancia della cavità, per cui una grande quantità di materiale viene costretta a compattarsi e quindi tende a "sormontarsi".

Un altro difetto frequente si trova proprio nel punto più delicato del dispositivo: la pancia. Qui sono evidenti dei segni in rilievo, a mo' di spicchio, dovuti allo

stampo impiegato per dare la corretta curvatura.

Tutti questi difetti, oltre ad essere dei siti preferenziali per l'annidarsi di impurezze, sono anche deleteri per il passaggio delle supercorrenti, che si trovano a dover percorrere dei percorsi tridimensionali ben più lunghi che su una superficie liscia.

Oltre ai problemi introdotti dalla lavorazione meccanica, altri sono dati dai lubrificanti impiegati, a contatto col metallo nella formatura, che proprio a causa della deformazione plastica esercitata sul metallo, possono interdifferenziarsi all'interno.

Questa premessa serve ad indicare che la superficie di una cavità, anche se apparentemente liscia, deve comunque essere trattata in un modo molto energico per mettere in luce, oltre che una finitura superiore, anche la porzione di metallo vergine non affetta dagli inquinanti introdotti nella lavorazione.

Va inoltre chiarito che la produzione della cavità in Nb_3Sn è dovuta passare attraverso tutti gli step necessari a massimizzare le prestazioni della cavità di partenza in Nb.

Inoltre una finitura superficiale superiore del Nb non può che incrementare le proprietà RF anche del Nb_3Sn , ad esempio migliorando l'omogeneità del film, permettendo un maggior controllo dello spessore ed incentivando l'ordine a lungo raggio senza contare che, se lo spessore del film fosse inferiore alla lunghezza di penetrazione della radiazione, i difetti nel Nb porterebbero al Q-switching della cavità [18].

Trattamenti meccanici

Per la lucidatura meccanica delle cavità, il metodo impiegato all'inizio del lavoro di tesi -cavità Nb1- è stato quello di porla in tornio, e di sfruttare la rotazione ad alta velocità per abraderne manualmente la superficie interna con pagliette Scotch-Brite. Questa tecnica ha il grande vantaggio di essere praticamente priva di sorgenti di inquinamento del materiale, ma presenta vari inconvenienti: prima di tutto una bassa velocità di erosione, funzione oltretutto della forza applicata alla superficie, della velocità locale della zona da levigare (diversa tra pancia e fusto), del grado di usura della paglietta. Inoltre la superficie, dopo il trattamento, resta comunque molto ruvida.

L'effetto è quindi un'azione non omogenea lungo la cavità, per niente riproducibile e non in grado di dare una finitura accettabile al metallo.

Fatte queste premesse, si è pensato di agire in un modo diverso, mediante l'impiego di un *buratto*. Questo apparecchio genera un moto combinato di tipo rotatorio, traslatorio ed oscillatorio della cavità, la quale viene previamente riempita con un agente abrasivo e tappata alle estremità. L'agitazione fa sì che il materiale introdotto venga sballottato da una parte all'altra in modo casuale, portando ad un'erosione uniforme, controllata e riproducibile del metallo.

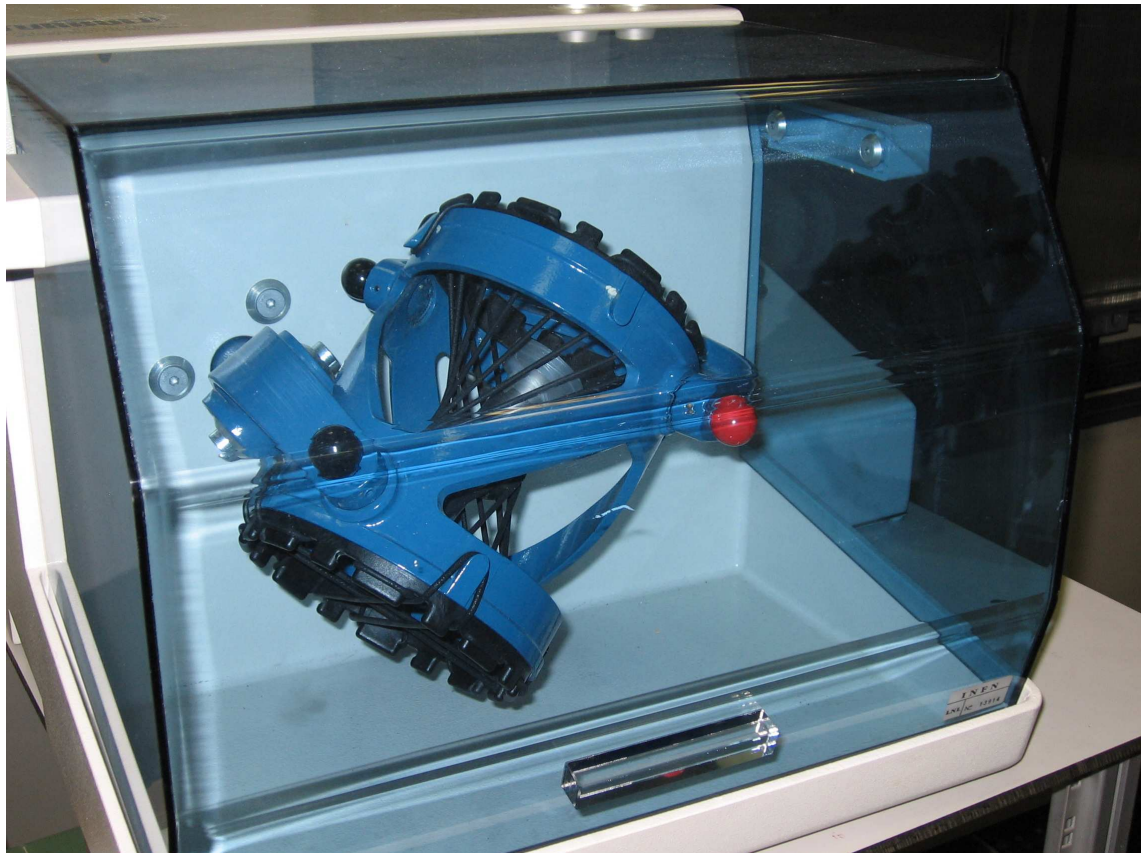


Figura 3.5: Il buratto impiegato per il trattamento meccanico delle cavità. Si nota al centro una cavità, tappata, durante il processo.

I materiali sperimentati per questo tipo di trattamento sono stati tre: blocchetti di carburo di silicio in polvere pressata, palline di zirconia stabilizzata con ittria, e scagliette di polveri di allumina e silice immerse in matrice poliestere.

Il SiC è di per sé un materiale molto duro, altamente abrasivo, ma in questa forma si presenta come un aggregato leggero e polverulento, quasi come la pietra pomice. E' stato impiegato sulle cavità come trattamento primario.

La ZrO₂ stabilizzata con YO₂ è in forma di perle bianche, diametro 5 mm circa, con superficie lucente. Sono molto dense, per cui l'effetto balistico all'interno delle cavità è di rilievo. Sono state utilizzate come trattamento intermedio.

L'Al₂O₃ + SiO₂ in PET sono scagliette leggere e soffici al tatto, molto poco resistenti all'abrasione. Sono state usate per ottenere un trattamento fine.

I vari passaggi del processo si sono susseguiti allo stesso modo, riempiendo per metà una cavità, precedentemente pulita ad ultrasuoni, col media di interesse e tappandola alle estremità.

La velocità di rotazione del buratto è stata mantenuta non troppo elevata in modo da avere un effetto di levigatura della cavità, da parte del media, ma senza che esso vi rimbalzasse dentro.



Figura 3.6: I diversi media impiegati nel trattamento meccanico delle cavità: a sinistra il SiC, in centro la ZrO_2 , a destra l' $Al_2O_3 + SiO_2$.

Il tempo di trattamento è stato deciso valutando otticamente, al tatto e con la microcamera intraorale l'effetto caso per caso.

La variazione di peso è stata monitorata, ove possibile, mediante una bilancia analitica.

I tre media agiscono, come previsto, in maniera qualitativamente differente anche se, essendo le cavità diverse l'una dall'altra, non è possibile correlare in modo soddisfacente l'effetto di ognuno.

Per quanto riguarda il SiC, col suo impiego non sono state riscontrate riduzioni significative nei difetti caratteristici delle cavità. Tuttavia si è notato un certo effetto ottico sulla superficie, il che significa che l'azione abrasiva è molto blanda, adatta eventualmente ai trattamenti di finitura.

Quello che si è osservato, con l'impiego di questo media, è la grande quantità di polvere generata a causa della consistenza stessa dei blocchetti. E' un problema in quanto un semplice lavaggio in ultrasuoni non basta a rimuoverla, poiché penetra nelle porosità del metallo, saturandole in modo abbastanza stabile. Una soluzione al problema è venuta dall'impiego delle vasche ad ultrasuoni ad alta potenza presenti nel laboratorio. Dopo questo lavaggio, la superficie è sufficientemente pulita e non rilascia più materiale durante i lavaggi successivi.

La ZrO_2 ha dato invece risultati sorprendenti per quanto riguarda l'aspetto superficiale. La superficie del metallo risulta scurita, ma molto uniforme anche al tatto. Restano visibili solamente i difetti più grossi, che diminuiscono comunque di entità ad ogni trattamento.

Le palline, dopo il processo, sono anch'esse scurite a causa della rimozione di polvere di Nb, che si presenta molto fine e di colore nero. La loro condizione iniziale di brillantezza superficiale è praticamente impossibile da ritrovare in quanto, an-

che dopo svariati lavaggi, delle inclusioni polverulente sotto la superficie vitrea sono ancora presenti.

Un effetto che non si presenta per gli altri media utilizzati è che la superficie della ZrO_2 sembra perdere efficacia con l'uso. Ciò può essere spiegato col fatto che, essendo questo materiale molto duro, esso non espone mai nuova superficie durante l'azione meccanica, a differenza di SiC e $Al_2O_3 + SiO_2$, che si consumano molto. Questo porterebbe ad una saturazione, o quantomeno ad una modifica del potere abrasivo della superficie, che in certi casi si è manifestata sul Nb con un'effetto leggermente squamato.

L' $Al_2O_3 + SiO_2$, come previsto, non dà fenomeni di erosione particolari, ma si porta piuttosto ad una blanda lucidatura della superficie. Tuttavia la matrice polimerica è molto tenera, per cui l'azione meccanica consuma le scaglie producendo una grande quantità di polvere, che crea sulla superficie metallica un film "cuscinetto" che attenua l'azione meccanica, oltre ad inquinare il metallo.

I dati relativi alle ricette usate e agli effetti in termini di rimozione di materiale sono presenti in tabella 3.5. Gli effetti sono invece visibili mediante le foto alla microcamera, al paragrafo 5.2.2.

| Trattamenti meccanici su cavità 6 GHz di Nb | | | | | |
|---|----------------------------|--------------------------|--------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------|
| Cavità | Media Durata Erosione | Media Durata Erosione | Media Durata Erosione | Media Durata Erosione | Spessore totale eroso |
| Nb1 | Scotch-Brite / 0,6 g | / | / | / | 15,6 μm |
| Nb2 | ZrO_2 96h 0,15 g | / | / | / | 3,9 μm |
| Nb3 | SiC 36h / / | ZrO_2 96h / / | Al_2O_3 48h 0,1 g / | ZrO_2 48h + 60h 0,1 g / | >5,2 μm (stimati 10 μm) |
| Nb4 | SiC 60h / / | ZrO_2 96h / / | Al_2O_3 60h / | / | / |
| Nb5 | SiC 60h / / | ZrO_2 96h / / | ZrO_2 48h 0,0212 g | / | 0,5 μm |

Tabella 3.5: Cavità di Nb trattate meccanicamente

La variazione di peso dopo ogni trattamento è in molti casi trascurabile, dell'ordine del decimo di grammo al massimo su pesi iniziali dell'ordine di 150-170 g. Solamente il trattamento con Scotch-Brite ha portato ad un calo significativo di peso. E' quindi opportuno focalizzarsi sulla migliorata finitura superficiale: l'a-

zione meccanica dei media impiegati consiste essenzialmente nella spianatura di un sottile strato superficiale, con trasporto di materia dalle protuberanze agli avvallamenti [9].

Questo fenomeno fa sì che la superficie sia, anche se liscia, composta da uno strato profondamente difettuale, formato da grani molto piccoli in superficie, e che aumentano in dimensioni andando in profondità. Dal punto di vista della conducibilità termica, una struttura di questo genere è molto problematica.

Un altro fatto sorprendente che riguarda il trattamento meccanico è che l'effetto di un media sembra essere, almeno in certi casi, funzione dei trattamenti precedenti, cioè della storia della cavità. Ad esempio, trattando nuovamente le cavità Nb3 e Nb5 con della nuova ZrO_2 l'effetto è drasticamente diverso da quello previsto in base ai trattamenti precedenti, in quanto sono state rimosse scagliette lucenti di circa 2-3 mm² -anziché polvere nerastra- e l'interno delle cavità si presenta lucido, quasi come dopo un trattamento chimico; inoltre il media non risulta per niente sporco, a differenza dei casi precedenti. Questo pare confermare quanto detto poc'anzi riguardo la saturazione superficiale della zirconia.

Lo studio su questi mezzi abrasivi non ha tenuto conto dell'effetto tampone che la polvere, formata durante l'erosione, porta ad avere sulla capacità abrasiva. Per ovviare a questo problema sarebbe stato opportuno pulire completamente il sistema cavità-media ogni 12-24 ore di trattamento.

Firing

Prima di trattare chimicamente la cavità, la letteratura [26] propone un forte trattamento termico (*firing*) a temperature di 1600-1900°C, per le cavità ad alto β^5 come le 6 GHz, in modo da stimolare una seconda ricristallizzazione dei grani che, ingrossando, abbassano la densità dei bordi e quindi anche l'erosione preferenziale che questi comportano con il successivo trattamento chimico. La stessa letteratura suggerisce inoltre che tra i 900 e i 1200°C il Nb lavorato a freddo rilassa gli stress e ricristallizza, portando ad aumenti di H_c^{AC} di addirittura quattro volte, ed abbassando i fenomeni di erosione preferenziale sui difetti nella fase di trattamento chimico.

Considerando che i sistemi riscaldanti in nostro possesso non permettono di raggiungere temperature oltre i 1200°C e che, ai fini della riduzione dei costi di produzione, il primo trattamento esposto non sarebbe applicabile, si è preferito lavorare ad una temperatura più bassa per un tempo molto lungo. In particolare è stata utilizzata la camera di reazione in assenza di crogiolo per trattare contemporaneamente le cavità Nb3 e Nb5.

Le condizioni sono state di 1000°C per 58 ore, con altre 3,5 ore per abbassare

⁵ β è il rapporto v/c delle particelle accelerate all'interno della cavità. Le "alto β " sono impiegate nell'accelerazione di elettroni, le "basso β " in quella di ioni positivi. A parità di energia fornita dalla cavità, la velocità per gli elettroni è maggiore.

lentamente la temperatura e mantenerla a 750°C.

Successivamente, il raffreddamento è stato fatto in modo brusco, portando le cavità in zona fredda. Questo in considerazione del fatto che la nucleazione di particelle di sub-ossido, promossa dall'ossigeno residuo dell'atmosfera della camera, comincia a 700°C, per cui è opportuno avere un gradiente di temperatura il più alto possibile in questa fascia, per inibire il processo parassita. In ogni caso, la presenza di uno strato residuo di circa 1,5 nm di Nb₂O₅ è normale dopo il raffreddamento.

Trattamenti chimici

Al fine di levigare ulteriormente la superficie, e di rimuovere lo strato di ossido ed inquinanti da tornitura di cui si è parlato precedentemente, viene eseguito un trattamento chimico. I dati in letteratura riguardanti lo spessore dello strato danneggiato a seguito della formatura a freddo sono poco concordi, e le stime variano dai 150 ai 250 μm, per cui ci si è posto quest'ultimo valore come obiettivo minimo per la nostra cavità.

La soluzione impiegata nel trattamento è la 1:1:2, come per i campioni, solo che questa volta il trattamento viene fatto tramite circolo pulsato in un circuito chiuso, grazie all'impiego di una pompa a membrana.

Questa configurazione permette di erodere la sola parte interna della cavità, ed il moto turbolento della miscela fornisce un'erosione più efficace ed omogenea, non affetta dai fenomeni parassiti tipici del moto laminare. In particolare ci si riferisce alla formazione di uno strato cuscinetto tra il liquido ed il metallo, che limita la velocità di reazione a causa del gradiente di concentrazione ivi presente, e dello sviluppo di H₂, che porta ad avere bassa omogeneità di erosione, in quanto le bolle, scorrendo lungo le pareti, mescolano la miscela fornendo acido fresco al metallo, ma poi ristagnano nella pancia, inibendo la reazione a livello locale. A tal proposito, per evitare l'accumulo di bolle, la cavità è stata trattata in posizione verticale, e con il flusso di acido dal basso verso l'alto.

Secondo letteratura, un raffreddamento a circa 15°C stabilizza la cinetica di reazione a circa 1 μm/min, e un valore simile è pure riconosciuto, nel nostro laboratorio, in base alle esperienze sulle cavità 1,3-1,5 GHz.

Il trattamento chimico è stato effettuato su due cavità: essendo tuttavia differenti le condizioni superficiali di partenza, non è stato ritenuto opportuno agire nel medesimo modo per entrambe.

La Nb1 era stata trattata solamente con Scotch-Brite, con risultati non buoni per quel che riguarda la finitura superficiale. Per questo motivo è stato preferito l'impiego di una soluzione più aggressiva, di tipo 1:1:1. Sono seguiti svariati risciacqui in acqua deionizzata ed un lavaggio in ultrasuoni.

Nella cavità Nb3 invece i risultati ottenuti con il buratto hanno permesso di seguire la procedura standard con la miscela 1:1:2, che garantisce risultati più omogenei. È stato effettuato un raffreddamento del serbatoio con acqua corrente a 18°C, in modo che l'acido nella cavità mantenesse una temperatura costante



Figura 3.7: Il sistema di flange per il trattamento chimico mediante pompaggio pulsato delle cavità 6 GHz. Durante il processo la cavità è mantenuta in posizione verticale.

di circa 20°C. Questo è molto importante, in quanto l'erosione è esotermica e la cinetica di reazione risente in modo esponenziale della temperatura, e la riproducibilità del processo varia con essa.

Dopo il trattamento, la cavità è stata risciacquata immettendo acqua deionizzata nel sistema di pompaggio e facendolo lavorare per una mezz'ora, ma senza ricircolo.

Normalmente le cavità risonanti vengono poi lavate mediante un flusso di acqua a 200 Bar (*High Pressure Water Rinsing*) ma essendo sprovvisti, per le cavità 6 GHz, di tale apparecchiatura, e consci del fatto che gli effetti locali degli ultrasuoni ad alta potenza sono gradienti di pressione dello stesso ordine di grandezza, si è valutata sufficiente quest'ultima alternativa. Sono perciò stati effettuati svariati risciacqui nelle vasche ad alta potenza, cambiando periodicamente il bagno della cavità.

Le ricette impiegate sono le seguenti:

| Trattamento chimico cavità | | | | |
|----------------------------|---------|--------|-------------------|----------------------------|
| Cavità | Miscela | Durata | Erosione | Velocità erosione |
| Nb1 | 1:1:1 | 25 min | 233 μm | 9 $\mu\text{m}/\text{min}$ |
| Nb3 | 1:1:2 | 60 min | 355 μm | 6 $\mu\text{m}/\text{min}$ |

Tabella 3.6: Cavità di Nb trattate chimicamente

Per la cavità Nb1, la miscela 1:1:1 ha portato ad un'erosione di $233 \mu\text{m}^6$, con un rate di $9 \mu\text{m}/\text{minuto}$. Questo dato è quasi un ordine di grandezza superiore a quello stimato per la miscela 1:1:2. Ciò è spiegabile in termini dell'eccessiva aggressività della soluzione, che la porta ad un riscaldamento maggiore, e rende lo scambio termico col bagno di raffreddamento più difficoltoso. Nonostante un'erosione così massiccia, la bassa finitura preesistente e l'eccessiva aggressività della miscela hanno portato ad un risultato non buono in termini di finitura superficiale. Sono infatti ancora visibili molti dei graffi preesistenti.

Nella cavità Nb3 invece la variazione di peso ha confermato un'erosione di $355 \mu\text{m}$, con un rate di ben $6 \mu\text{m}/\text{minuto}$.

Tale risultato non è spiegabile in termini di cinetica stimolata dalla temperatura, bensì può essere ben compreso considerando l'effetto già citato di spianatura superficiale da parte del buratto. Ciò significa che anche se di primo acchito il trattamento meccanico non sembra portare a risultati soddisfacenti, esso è in realtà estremamente importante per quel che riguarda l'incremento di reattività chimica del materiale. In particolare il rimescolamento dello strato superficiale del metallo porta ad un significativo aumento dell'area specifica, e quindi della reattività.

L'effetto ottico è quello di una superficie lucida, quasi speculare lungo i fusti e con i grani cristallini estremamente esposti, soprattutto in certe zone della pancia.

In realtà, uno dei fusti presenta ancora pesanti segni del raggrinzimento da formatura, il che fa meglio comprendere l'entità del problema iniziale.

Trattamenti termici

Il trattamento descritto fin'ora per le cavità in Nb, per essere effettivo, deve essere integrato con un altro trattamento termico.

Il motivo è la necessità di rimuovere dal reticolo metallico l' H_2 , adsorbito nella precedente operazione, che altrimenti darebbe problemi su due fronti. In primo luogo ai fini delle proprietà RF del Nb puro: durante il raffreddamento, infatti, si formerebbe un precipitato di NbH, un idruro che, oltre ad essere un'impurezza, agisce anche stericamente sul reticolo cristallino, deformandolo. In secondo luogo, questo idruro fungerebbe da centro di nucleazione preferenziale per il Nb_3Sn in formazione, modificandone le condizioni di crescita.

In ogni caso, indipendentemente dall' H_2 adsorbito, l'alta temperatura è comunque utile a rilassare gli stress della nuova superficie esposta dopo l'attacco chimico.

La ricottura non è stata fatta per la cavità Nb1, mentre per la Nb3 il processo si è svolto in una camera apposita, costituita al suo interno da un tubo in Ti avvolto da una serpentina riscaldante, entro il quale viene alloggiata la cavità.

⁶La densità del Nb è $8,570 \text{ g}/\text{cm}^3$, mentre la superficie interna della cavità è di 45 cm^2 .

Nota la differenza di peso dopo il trattamento, nell'ipotesi di un'erosione uniforme, è stato calcolato lo spessore mediamente eroso.

All'esterno vi è uno schermo in Inconel, e la temperatura viene monitorata sia all'interno che all'esterno del tubo in Ti, mediante due termocoppie. L'azione del Ti è quella, evaporando ad alta temperatura, di legarsi stabilmente ai gas reattivi come H_2 ed O_2 (effetto *getter*), sottraendoli all'ambiente.

Raggiunto l'alto vuoto, sotto i $4 \cdot 10^{-7}$ mBar, la temperatura è stata portata a $780^\circ C$. Non è stato possibile accrescerla fino agli $800^\circ C$ desiderati in quanto il filamento riscaldante, separato dalla guaina esterna da polvere isolante di MgO , veniva a toccarla direttamente per dilatazione termica, o più probabilmente per arco, provocando il cortocircuito del sistema.

Il tempo di trattamento a regime avrebbe dovuto essere di circa quattro ore, tuttavia nel corso dell'esperimento, i cortocircuiti erano troppo frequenti e così si è dovuto interrompere il trattamento dopo sole tre ore. Comunque, l'intero ciclo di riscaldamento e raffreddamento ha mantenuto la cavità sopra i $100^\circ C$ per quasi una decina di ore.

Durante il processo il Ti, evaporando, ricopre la cavità (leggermente più fredda) con un sottile film che, a causa dell'elevata temperatura, forma una soluzione solida con il Nb per uno spessore di qualche μm . E' stato quindi necessario trattare nuovamente la cavità con la miscela 1:1:2, semplicemente per immersione e per soli tre minuti, in modo da rimuovere lo strato parassita.

Dopo 7-8 risciacqui, sono stati effettuati due lavaggi in vasca ad ultrasuoni ad alta potenza, con sola acqua deionizzata, per un totale di un'ora e mezza. Quindi il dispositivo è stato montato sul sistema di misura RF.

Trattamenti elettrochimici

Il semplice trattamento chimico, per quanto efficace in termini di erosione, limita le prestazioni di accelerazione delle cavità in Nb puro a campi inferiori a quelli riconducibili ad H_c [13]. Infatti, gli spigoli di grano ed i difetti geometrici sono dei centri nei quali il campo RF applicato trova magnificazione: per quanto riguarda il contributo magnetico, esso può eccedere H_c rompendo la superconduttività (rottura RF, Q-switch), mentre per quello elettrico, l'emissione di campo porta a comportamenti non risonanti [26]. Inoltre, una bassa planarità della superficie costringe le correnti superficiali a percorrere un percorso contorto, in luogo di uno bi-dimensionale. Per questi motivi, è importante un secondo processo, di elettropulitura, a base di HF ed H_2SO_4 concentrati in rapporto 1:9.

Il principio del processo si basa sull'azione combinata di acido e corrente elettrica. L'elettrodo inserito nella cavità è un catodo, quindi la cavità fa da anodo, e viene forzata ad ossidarsi con un meccanismo che dipende dalle condizioni di lavoro. Successivamente l'acido rimuove l'ossido formato.

Dal punto di vista elettrico, il processo elettrochimico è definito da una caratteristica $I - V$ nella quale spiccano tre zone: nella prima il fenomeno prevalente è il *pitting*, l'erosione del metallo in punti localizzati, ad effetto percolante; nella

seconda si ha il *polishing*, in un plateau di corrente definito da un certo ΔV ; nella terza si ha la fase di *evoluzione di ossigeno*, con un'impennata di I che porta ad avere, appunto, formazione di bolle all'anodo.

I migliori risultati si ottengono in zona plateau, ad alti valori di potenziale, in modo da massimizzare la resistenza. Normalmente in questa zona la formazione di bolle stazionarie sulla superficie porta ad avere pitts, per cui quello che si fa è andare in zona di evoluzione di ossigeno, in modo che il ristagno delle bolle venga impedito [9]. Nel nostro caso tuttavia il flusso pulsato di acido elimina il problema a monte, permettendo di seguire le condizioni migliori sulla curva $I - V$.

Ancora, il processo dovrebbe essere portato a termine su due scale di rugosità, sia microscopica che macroscopica, in modo da avere un effetto completo sulle varie tipologie di difetto presenti nel materiale. Ciò si realizza con l'applicazione alternata di una corrente alta e di una bassa. Nel nostro caso questa procedura è stata effettuata spazzolando periodicamente il potenziale, in modo da costruire ogni volta una nuova caratteristica al procedere della reazione. Dopo ogni verifica della nuova curva, il generatore veniva impostato sul potenziale in zona plateau.

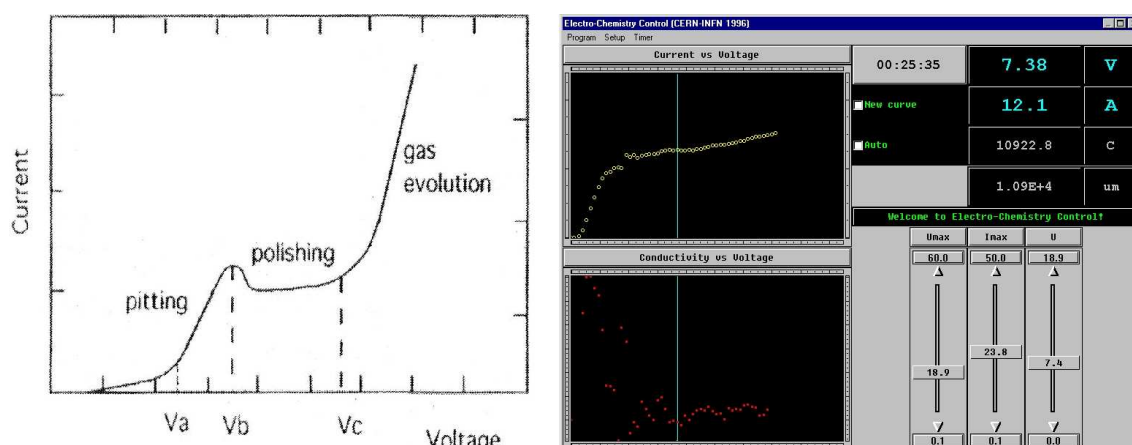
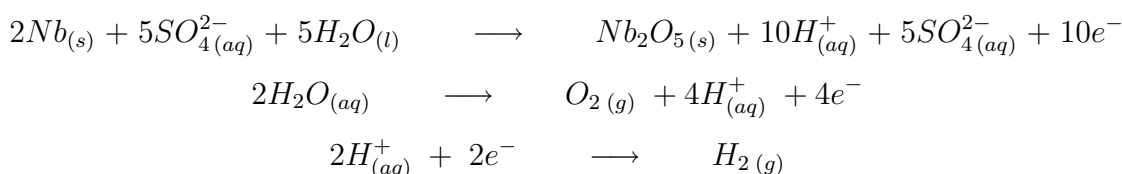
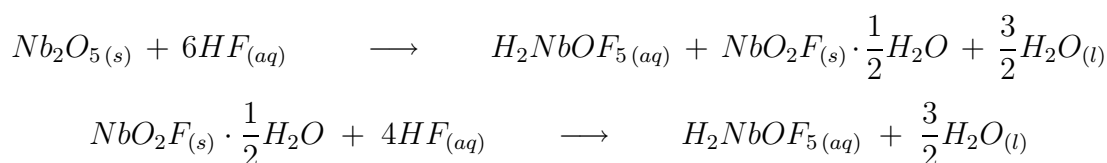


Figura 3.8: Caratteristiche $I - V$: a sinistra la curva teorica, a destra quella sperimentale, all'interno del software impiegato.

Dal punto di vista chimico, le reazioni all'anodo sono l'ossidazione del metallo e l'evoluzione di ossigeno, mentre al catodo si ha evoluzione di idrogeno:



Le reazioni successive sono analoghe a quelle del trattamento chimico:



Come si vede, l'effetto dell'acido solforico è puramente quello di elettrolita, mentre l'acido fluoridrico agisce efficacemente nella rimozione dell'ossido formato per via elettrica.

Il meccanismo di erosione del processo elettrochimico si basa sulla diffusione delle molecole di acido all'interno di uno strato viscoso a contatto col metallo. I parametri che influenzano la reazione sono *temperatura, conducibilità dell'elettrolita, viscosità della soluzione e agitazione del bagno*. I primi due correggono solamente la densità di corrente, mentre gli ultimi modificano anche il gradiente di concentrazione nello strato viscoso e l'intervallo di potenziale: la viscosità agisce sulla densità di corrente anodica secondo una proporzionalità inversa, mentre l'agitazione la favorisce in modo praticamente lineare.

Per quanto riguarda la geometria, essa agisce modificando la densità delle linee di campo tra gli elettrodi, per cui spigoli e protrusioni agiscono aumentando localmente il campo elettrico, e quindi la velocità di diffusione degli ioni, i gradienti di concentrazione e in ultima battuta la velocità di erosione [26]. Il risultato è la levigazione dei grani più esposti, con lo smussamento degli spigoli ed il rilassamento degli stress superficiali, che comportano la rimozione delle imperfezioni e delle deformazioni plastiche.

A prescindere dall'effetto della distribuzione del campo elettrico sulla superficie, la finitura ottica ottenibile con i trattamenti chimico ed elettrochimico è possibile grazie al sottile strato di ossido che separa il metallo dall'acido in quanto, in mancanza di questo, l'erosione sarebbe preferenziale su siti ad alta energia come bordi di grano e difetti. La prova di quanto appena detto si ha osservando che nelle caratteristiche $I - V$ sperimentali ci sono solitamente delle frastagliature all'interno della zona plateau, che indicano proprio la formazione dell'ossido (i minimi - alta resistenza) e la sua successiva distruzione (i massimi - bassa resistenza). Nel nostro caso, tuttavia, queste non erano evidenti.

Il processo non era mai stato portato avanti per le cavità 6 GHz, per cui è stato necessario progettare un sistema di flange in grado di supportare l'elettrodo, pur mantenendo la tenuta per il flusso di miscela acida, che anche in questo caso è stato fornito dal sistema pulsato impiegato nel trattamento chimico.

Sono stati effettuati 3 trattamenti sulla cavità Nb3, i primi due di un'ora ciascuno, l'ultimo di soli 15 minuti.

Per avere un'effetto il più omogeneo possibile, la cavità è stata montata ogni volta con una diversa orientazione, in modo da compensare eventuali erosioni preferenziali su, di una metà della cavità, dovute all'entrata della miscela più fresca.

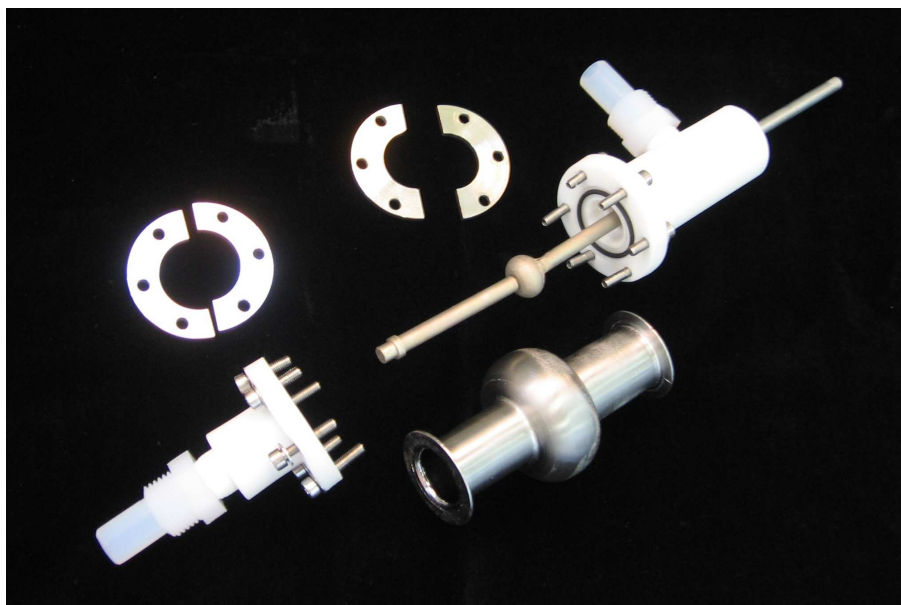


Figura 3.9: Il sistema di elettropulitura progettato per le cavità 6 GHz.

Lo spessore S eroso dopo ogni trattamento è stato calcolato, con ottima approssimazione, dalla seguente relazione:

$$S (\mu m) = \frac{I (A) \cdot t (s) \cdot P.E. (g/eq)}{96500 (C/eq) \cdot \rho (g/cm^3) \cdot S (cm^2)} \cdot 10^4 \quad (3.8)$$

Nel primo trattamento, lo spessore eroso è risultato essere $213 \mu m$, nel secondo $189 \mu m$, mentre per quanto riguarda il terzo, il peso non è ancora stato rilevato dato che, per evitare di contaminarla, la cavità è stata montata sul sistema di misura RF immediatamente dopo il lavaggio.

Il risultato finale è una finitura superficiale di livello superiore rispetto al trattamento chimico, con una superficie liscia e molto più lucente, speculare e senza grani. Piccoli residui dei difetti preesistenti sono ancora visibili, dopo il terzo trattamento, solamente su uno dei fusti.

Dopo i trattamenti chimico od elettrochimico, la superficie del metallo può essere contaminata da prodotti di reazione come ossidi, solfuri, fluoruri. Queste particelle sono dannose ai fini delle prestazioni RF, in quanto hanno un'emissione di campo molto maggiore di quella del Nb, e limitano quindi i campi acceleranti delle cavità. Per evitare quest'effetto negativo è opportuno lavare la cavità con una soluzione di acqua ossigenata, il cui effetto è quello di rendere solubili i prodotti di reazione che non lo erano [26].

Con lo stesso ragionamento fatto per il trattamento chimico, si è optato per il lavaggio in ultrasuoni ad alta potenza in luogo dell'HPWR, per cui la cavità, dopo il primo trattamento è stata lavata per mezz'ora in H_2O_2 al 5%, quindi

risciacquata in acqua e poi in alcool, sottoposta a baking, risciacquata brevemente con acqua, alcool e montata sul sistema di misura RF.

Dopo il secondo trattamento, la prassi è stata la stessa, solo che a seguito di problemi sperimentali è stato necessario rimuovere per tre volte, mediante un trattamento chimico per immersione -miscela 1:1:2 per 1 minuto, 30 secondi e ancora 30 secondi rispettivamente- lo strato di ossido che aveva inquinato la superficie. Sono comunque seguiti i lavaggi sequenziali con H_2O_2 ed alcool.

Dopo il terzo trattamento, la cavità ha subito tre risciacqui in H_2O_2 diluita, per un totale di 90 minuti, quindi è stata sottoposta a baking e lavata in etanolo per due volte, per un totale di un'ora.

Baking

Anche il processo di elettropulitura delle cavità dev'essere seguito da una leggera ricottura, pena un forte calo di Q ai campi acceleranti più elevati⁷.

Secondo letteratura, un processo condotto a 120-140°C per 24-48 ore porta ad un abbassamento della resistenza superficiale di un fattore 2, ed all'annullamento del degrado di $Q(E)$.

Il meccanismo che porta al miglioramento delle prestazioni è il riassorbimento da parte del reticolo cristallino dei difetti superficiali.

Altri dati sperimentali [13] dimostrano che l'effetto combinato dell'elettropulitura e del baking migliora il campo critico di superficie H_{c3} del solo trattamento elettrochimico fino al 42%, e risulta essere fino al 56% in più del limite teorico secondo la teoria di Ginzburg-Landau.

Questo miglioramento è attribuibile all'aumento del libero cammino medio degli elettroni, promosso dal rilascio di ossigeno dall'ossido superficiale a formare delle particelle di sub-ossido, interstiziali ai grani, disperse in uno spessore di 2-300 nm.

Dopo ogni elettropulitura è quindi stato effettuato un baking della cavità. Per i primi due a 130°C per 48 ore, utilizzando la stessa camera del precedente trattamento termico, per il terzo a 140°C per 24 ore, nella camera del Nb_3Sn .

3.4.2 Produzione del film

E' stata ricoperta con il film di Nb_3Sn solamente la cavità Nb1.

La ricetta impiegata è stata un dipping di 15 minuti a 1025°C, seguito da un annealing in assenza di crogiolo per 15 ore, alla stessa temperatura. Preventivamente la cavità è stata termalizzata per 60 minuti appena sopra il bagno di Sn,

⁷Come si vedrà nel paragrafo 5.9.3, le curve sperimentali $Q(E)$ hanno un andamento leggermente decrescente all'aumentare del campo accelerante, con pendenze generalmente costanti all'interno di una stessa misura. Nel calo di Q citato invece la curva presenta uno scalino ad un certo E_{acc} .

in modo da degassare l'idrogeno adsorbito.

Dopo il trattamento, ad una ispezione visiva si sono viste nella pancia zone nelle quali il materiale era cristallizzato in modo massiccio. Queste sono state generate dalla reazione del metallo fuso ristagnante nei punti critici della cavità. Erano inoltre ancora presenti i difetti residui provenienti dal Nb sottostante.

A causa di problemi di natura tecnica, legati all'approvvigionamento di He da parte della ditta fornitrice, non sono state possibili le misure RF sulla cavità Nb3 dopo la terza elettropulitura e dopo la successiva crescita del film di Nb₃Sn in programma.

Si anticipa che, a seguito degli studi sui provini, la ricetta in programma per questa cavità è quella relativa al campione 42-2, che unisce una buona T_c all'assenza di gocce residue.

3.4.3 Trattamenti post-processo

Dopo la formazione del film, è necessario rimuovere le fasi estranee a bassa T_c , come lo Sn, ed eventualmente quelle spurie con stechiometria diversa da A₃B, come il Nb₆Sn₅, il NbSn₂ e il Nb₃Sn amorfo.

Trattamenti meccanici

Nel caso della cavità Nb1, dopo la prima misura RF, per eliminare lo Sn residuo si è deciso di effettuare un trattamento chimico.

Per renderlo più efficace ed omogeneo in termini di erosione si è tuttavia pensato di anteporvi un trattamento meccanico, al fine di spianare il più possibile lo Sn depositato sulla pancia. In questo modo, si dovrebbe limitare l'erosione differenziale che si avrebbe sul Nb₃Sn coperto dalle gocce rispetto a quella sul materiale non ricoperto. A tal fine è stato nuovamente impiegato il buratto con ZrO₂ per 48 ore.

Dopo le prime 24 ore, le gocce cristallizzate all'interno della cavità erano ancora visibili, così come i difetti residui provenienti dal Nb. A fine trattamento la condizione superficiale non è migliorata di molto, salvo per la rimozione delle gocce cristallizzate; le palline sono state metallizzate in modo definitivo.

Trattamenti chimici

Successivamente, la cavità Nb1 è stata trattata per 10 minuti con HCl 37% bollente, per immersione diretta nel bagno. L'effetto è stato la rimozione totale dello Sn non reagito.

Dopo i risciacqui in ultrasuoni a bassa potenza, la cavità è stata misurata, e successivamente lavata un'altra volta, per circa 3 ore, in ultrasuoni ad alta potenza in etanolo. Dopo questa operazione, un cospicuo quantitativo di polvere è stato

rimosso, e quindi è stata effettuata una terza misura.

Tutti i dati relativi alle misure RF sono esposti ai paragrafi 5.9.3 e 5.9.4.

Anodizzazione

Il trattamento impiegato in letteratura per la rimozione delle fasi spurie è l'anodizzazione, che viene portata a termine con le stesse modalità operative viste per l'elettropulitura, impiegando HF concentrato associato ad un potenziale positivo di circa 60 V. Anche in questo caso, la corrente serve ad ossidare la superficie del materiale, l'acido a rimuovere l'ossido. Al termine della sequenza è opportuno un lavaggio in ultrasuoni con metanolo [18].

Il processo dovrebbe essere portato avanti fino alla rimozione di uno spessore di 0,1-0,5 μm circa di materiale.

Secondo altre fonti tuttavia, la resistenza superficiale del materiale può essere abbassata per mezzo di un trattamento elettrochimico a base di NH_4OH intervallato ripetutamente da una rimozione dell'ossido con HF [25].

Successivamente alla valutazione, sia ottica (con microcamera) che delle proprietà RF, della cavità Nb_3 a seguito della produzione del film, verrà eventualmente valutata una delle alternative sopra citate, al fine di ottenere il massimo delle prestazioni dal dispositivo.

Capitolo 4

V₃Si

4.1 La diffusione termica

Il metodo impiegato per produrre questo materiale è la diffusione termica da fase gas, ed in particolare da decomposizione termica di SiH₄.

4.1.1 Scelta del metodo

Le ragioni che hanno portato alla scelta di questa tecnica di deposizione sono legate alla sua semplicità, alla facile applicabilità nel trattamento di cavità 6 GHz ed all'ottenimento, in precedenti esperienze nei nostri laboratori, di buoni risultati nel trattamento di campioni sia di V bulk che di V sputterato. Dal punto di vista tecnico, quella che viene presentata è l'evoluzione di una tecnica già sperimentata in passato, e si distingue grazie ad un differente sistema di riscaldamento.

Per ragioni analoghe a quanto spiegato nel capitolo precedente, ed in base alla letteratura sul V₃Si, la diffusione da fase solida è un metodo scartato già in partenza, mentre le deposizioni via sputtering comportano una notevole difficoltà nel ricoprimento di substrati piccoli e complessi come le cavità 6 GHz. Per quanto riguarda le tecniche CVD infine, sono sempre all'erta i pericoli derivanti dalla diffusione nel film in crescita dei sottoprodotti di reazione.

4.1.2 Teoria della decomposizione-diffusione

Il SiH₄ è un gas a struttura tetragonale, analogamente al CH₄, ma con una reattività molto più spiccata. Infatti i legami Si-H hanno un'energia di 3,9 eV [44], e sono più deboli e molto più polari rispetto a quelli C-H. Inoltre, la presenza di orbitali *d* a bassa energia permette alla molecola la formazione di addotti con i reagenti, abbassando l'energia di attivazione della reazione. Queste caratteristiche portano il SiH₄ a presentare una spiccata reattività, che lo

porta a decomporre autonomamente a temperature oltre i 420°C. Inoltre, essendo il gas classificato come piroforico, in presenza di ossigeno si ha la immediata ossidazione a SiO_2 ed H_2O con un comportamento che, al limite, può essere di tipo deflagrante.

Sul meccanismo di decomposizione termica non si sa ancora molto, e ci sono varie teorie. Molta strada deve essere ancora percorsa per capirne a fondo i meccanismi, a causa del cospicuo numero di speci transienti coinvolte nella reazione e della loro grande reattività. Lo studio di queste ultime si è sempre rivelato difficile, a causa della loro bassa concentrazione e dei loro brevi tempi di vita.

La letteratura si limita spesso a trattare la sola decomposizione termica del SiH_4 su Si, per la crescita di film di Si mono/policristallino da applicare nel campo dell'elettronica.

In questo caso, la reazione che avviene alla superficie è:



Questa si sviluppa in due stadi: il primo è la scissione di un legame Si-H della molecola, il secondo è la formazione dei legami tra i radicali appena prodotti e dei legami liberi (*dangling*) sulla superficie del Si [44]. La reazione procede nello stesso modo fino a staccare dalla molecola tutti e quattro gli atomi di H. Questi, grazie alla loro alta diffusività intrinseca, incentivata dall'alta temperatura del substrato, nel moto in superficie si incontrano a formare H_2 , che viene desorbito lasciando sul substrato solamente il nuovo atomo di Si.

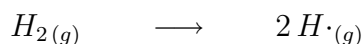
Nonostante questo esempio sia riferito ad un substrato di Si, è possibile ipotizzare che un meccanismo analogo avvenga su qualsiasi superficie calda a sufficienza da innescare la reazione.

In linea del tutto generale, esperimenti condotti con sistemi per decomposizione termica di SiH_4 basati su fornelli a lampade riscaldanti hanno permesso di studiare le reazioni che avvengono ad alta temperatura sulle lampade, in fase gas e sul substrato [49]:

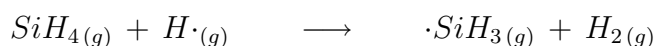
Cracking del silano (alle lampade):



Cracking dell'idrogeno (alle lampade):



Estrazione di idrogeno (in fase gas):



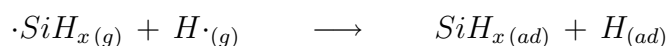
Disproporzionamento (in fase gas):



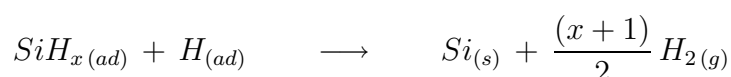
Polimerizzazione (in fase gas):



Deposizione (sul substrato):



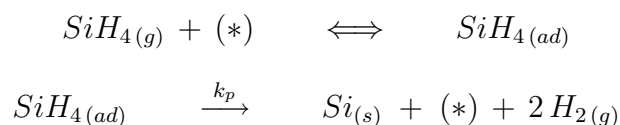
Riarrangiamento (sul substrato):



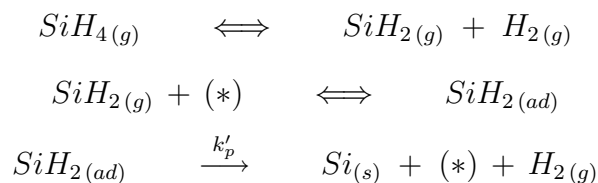
Altre fonti [46] riferiscono che la decomposizione termica del SiH_4 su di un substrato avviene con dei passaggi che coinvolgono la formazione di speci intermedie superiori come *disilano* (Si_2H_6) ed eventualmente anche *polisilani* (Si_xH_{2x+2}), i quali hanno maggior reattività rispetto al SiH_4 , ma per questo sono anche più instabili.

I tre meccanismi principi per la decomposizione termica sono:

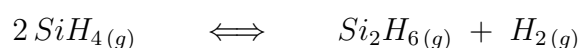
1. Decomposizione catalitica di SiH_4 :

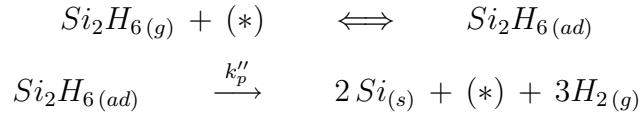


2. Dissociazione parziale del reagente per formare *sililene* (SiH_2), che successivamente decompone totalmente:



3. Polimerizzazione a dare disilano, seguita da decomposizione catalitica:





(*) rappresenta il *sito attivo di adsorbimento*, mentre k_p , k_p' e k_p'' sono le *costanti termodinamiche per le reazioni* di decomposizione catalitica.

Nel primo caso (il piÙ comune) la *concentrazione superficiale di SiH_4* $-\Theta_{SiH_4}$ - è ricavabile con il modello di *Langmuir-Hinshelwood*:

$$\Theta_{SiH_4} = \frac{K_{SiH_4} C_{SiH_4}}{1 + K_{SiH_4} C_{SiH_4}} \quad (4.1)$$

con K_{SiH_4} = *costante di equilibrio per l'adsorbimento superficiale*, e C_{SiH_4} = *concentrazione di SiH_4 all'equilibrio*.

Quindi, nella decomposizione di SiH_4 a dare Si , la *velocità di reazione alla superficie* $-J-$ è data da:

$$J = k_p \Theta_{SiH_4} = \frac{k_p K_{SiH_4} C_{SiH_4}}{1 + K_{SiH_4} C_{SiH_4}} \quad (4.2)$$

Linearizzando quest'espressione si ottiene:

$$\frac{C_{SiH_4}^0}{J} = a + b C_{SiH_4}^0 \quad (4.3)$$

dove $C_{SiH_4}^0$ è la *concentrazione iniziale di SiH_4* , cioè la concentrazione prima dell'inizio della reazione.

La cosa importante di quest'equazione è che vale indipendentemente dal meccanismo di reazione, cioè mantiene lo stesso andamento, mentre variano solamente i coefficienti a e b .

La caratteristica J in funzione di C_{SiH_4} , per varie temperature, è rappresentata in figura 4.1.

In seguito all'adsorbimento ed alla decomposizione termica del SiH_4 , secondo i meccanismi sopra esposti, il film di Si prodotto sul V diffonde all'interno del metallo a formare V_3Si , secondo il modello di diffusione di un solido all'interno di un'altro descritto al paragrafo 3.1.2.

Anche in questo caso, il processo è attivato termicamente, per cui la temperatura induce il Si a superare la barriera di attivazione alla diffusione E_D (eq. 3.4), ed a migrare all'interno del metallo per formare il composto A15.

Inoltre, ci si aspetta una velocità di crescita inizialmente di tipo parabolico (2° legge di Fick) nella fase di diffusione via bulk, che poi decresca ad un andamento lineare, per la diffusione lungo i bordi di grano e le dislocazioni del V_3Si .

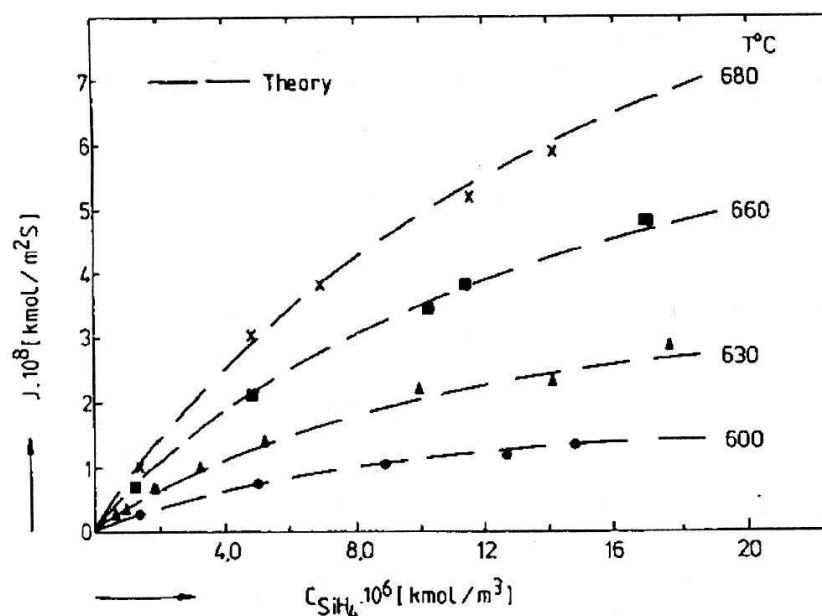


Figura 4.1: Velocità della reazione di decomposizione catalitica del SiH_4 su di una superficie, in funzione della concentrazione del gas, per varie temperature del substrato.

La procedura per ottenere il film prevede due fasi. Nella prima, il campione subisce un trattamento termico ad alta temperatura in atmosfera di SiH_4 . La formazione del film di Si ha inizio, ed esso viene man mano diffuso all'interno del V a formare V_3Si . Le variabili sono la pressione parziale di SiH_4 , la temperatura e la durata del trattamento ma, analogamente alla preparazione del Nb_3Sn , la finitura superficiale del metallo ed il grado di vuoto sono punti cruciali per la buona riuscita dell'esperimento.

Nella seconda fase si ha solamente un trattamento termico in vuoto, al triplice scopo di terminare la diffusione del Si, ricristallizzare il film di V_3Si ed eliminare l'idrogeno ivi intrappolato, prodotto nella decomposizione del SiH_4 . Quest'ultimo fenomeno è un processo parassita particolarmente importante nella decomposizione termica. Infatti l'atomo di H ha una mobilità estremamente alta, che lo porta a legarsi in modo stabile al metallo caldo ed al composto in crescita, rendendone estremamente difficoltosa la rimozione e, soprattutto, influenzandone in modo negativo le proprietà superconduttive. Anche se, in letteratura, non sono stati trovati dati a riguardo, il meccanismo del degrado delle proprietà superconduttive del film da parte dell'H potrebbe essere legato alla deformazione del reticolo metallico -o peggio, dell'A15- in modo simile a quanto visto nel paragrafo 3.4.1. Anche per questa fase del processo, le variabili importanti sono la durata e la temperatura.

E' importante notare come la deposizione del Si e la sua diffusione all'interno

del metallo siano due processi che devono andare avanti di pari passo. Infatti, ad una determinata temperatura, una eccessiva pressione parziale di SiH_4 in camera porta alla formazione di clusters di Si [39], dannosi in termini di prestazioni RF, mentre una pressione troppo bassa porta a film sottostechiometrici, come nel caso del Nb_3Sn , e con una bassa T_c .

4.1.3 Obiettivi dell'esperimento

Analogamente al Nb_3Sn , gli obiettivi sono stati quelli di ottenere un materiale ad alta T_c ed esente da fasi estranee.

Dato che il progetto della deposizione per decomposizione termica è stato ripreso dopo qualche anno di inattività, è stato importante eseguire innanzitutto un nuovo set-up del sistema, in modo da adeguarlo ai recenti standard di sicurezza, e quindi verificare, seppur utilizzando una tecnica consolidata, la validità sperimentale di una nuova configurazione del sistema riscaldante.

4.2 Apparato strumentale

Il sistema usato per produrre i film di V_3Si è costituito da una camera di reazione attrezzata con due termocoppie Chromel-Alumel, un passante elettrico, un sensore di pressione di tipo capacitivo ed uno Bayard-Alpert, uno spettrometro di massa RGA. Sono presenti tre ingressi di gas, per N_2 , Ar e SiH_4 , comandati rispettivamente da valvole all-metal, all-metal + leak e leak. Inoltre la camera è provvista di un sistema di baking.

Il sistema di pompaggio è costituito da una pompa turbomolecolare a doppio stadio da 330 L/s, a monte di una rotativa a palette da 25 m³/h. Tra le due pompe è installata una trappola, per evitare la retrodiffusione dell'olio della rotativa verso la camera.

La pompa rotativa è equipaggiata, in uscita, con un filtro di ricircolo del gas di scarico, in modo da evitare di sporcare la linea di scarico esterna con l'olio di funzionamento. Quest'ultimo è di tipo *PFPE* (*PerFluoroPoliEtere*), chimicamente inerte ed adatto a lavorare anche a contatto con gas reattivi, tossici e piroforici, in quanto non affine a questi tipi di molecole.

La pompa turbomolecolare invece, equipaggiata con un sistema di flussaggio ad N_2 dei cuscinetti, è adatta a lavorare con gas potenzialmente pericolosi grazie alle palette dei rotori ricoperte in teflon ed al raffreddamento ad acqua di cui è fornita. Dispone anche di un sistema di baking autonomo.

Infine, la valvola elettropneumatica tra camera e pompa turbomolecolare è anch'essa omologata a lavorare con gas piroforici, ed è pure munita di sistema di baking, centralizzato a quello della camera.



Figura 4.2: Il sistema impiegato nella produzione dei film di V_3Si . Nel rack a destra sono raggruppati i lettori di pressione, di temperatura e del gas analyzer, il controller della pompa turbomolecolare, i generatori DC ed il sistema di baking. Sul carrello, il sistema di alimentazione trifase delle lampade.

4.2.1 Modifiche apportate alla macchina

Sono stati installati un nuovo sensore di pressione Bayard-Alpert ed uno spettrometro di massa *RGA* (*Residual Gas Analyzer*), in modo da monitorare sia le speci formate durante il processo di decomposizione del SiH_4 che il desorbimento dell' H_2 intrappolato nel film.

E' stata sostituita la linea di flussaggio di N_2 , per i cuscinetti della pompa turbomolecolare, con una munita di valvola di regolazione. Il flusso è stato quindi tarato secondo le specifiche della pompa per una data configurazione del sistema di deposizione.

E' stata installata una nuova linea di scarico, appositamente studiata per po-

ter lavorare in condizioni di sicurezza anche con gas piroforici. Questa è munita, in prossimità dell'attacco per lo scarico della pompa rotativa, di un raccordo a T che permette di collegare, mediante un attacco a baionetta, la linea dell' N_2 . In questo modo è possibile flussare lo scarico ed evitare il ristagno dei gas di processo.

Sono stati installati due alimentatori di corrente DC, collegati in serie in modo da avere una tensione sufficiente ad alimentare le lampade. Dopodiché, verificata l'insufficiente potenza in uscita, essi sono stati sostituiti con un alimentatore trifase, adattato alle esigenze di lavoro con l'interposizione alla linea in uscita di un raddrizzatore a diodi.

E' stato progettato e costruito un sistema riscaldante a lampade IR, costituito da un supporto in Nb, atto a contenere sia le lampade che la cavità o i campioni, e da un sistema elettrico in grado di alimentare le lampade in modo parallelo. Quest'ultimo, costruito in Rame, è schermato termicamente mediante perline ceramiche a spina di pesce. La connessione in parallelo delle lampade garantisce che il sistema riscaldante funzioni comunque anche dopo l'eventuale rottura di un elemento.

Un sistema riscaldante di questo tipo presenta diversi vantaggi: innanzitutto è estremamente pulito, cioè permette di lavorare senza contaminazioni. In secondo luogo, sono molto veloci nell'andare a regime: possono raggiungere temperature dell'ordine dei $1100^\circ C$ in poche decine di minuti. Come terzo punto, la simmetria circolare delle lampade ben si adatta a circondare la cavità, fornendo una buona omogeneità di irraggiamento.

Infine, a seguito del grande riscaldamento della camera di reazione, sono stati costruiti degli schermi termici in Inconel per contenere la radiazione ed evitare di danneggiare la camera stessa.

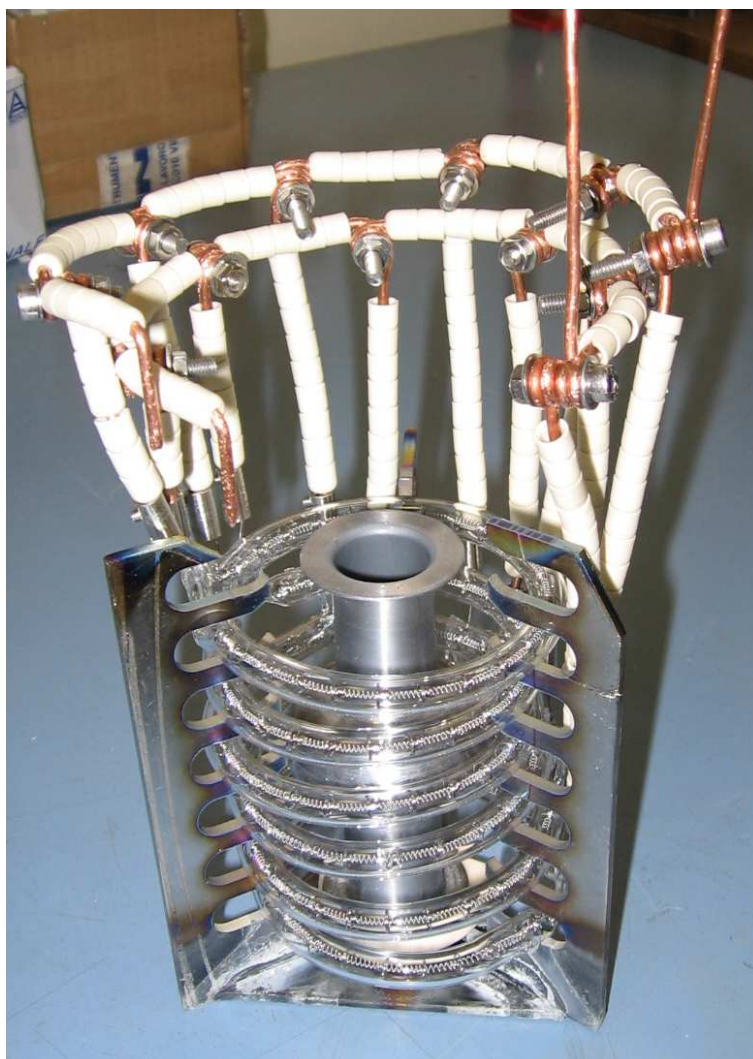


Figura 4.3: Il sistema riscaldante a lampade IR progettato e costruito per il trattamento sia di campioni che di cavità.

4.3 Campioni

I campioni di V, analogamente a quelli di Nb, sono prodotti da lastre di circa 1 mm di spessore, tagliate in pezzi di circa 1x3 cm e forati.

4.3.1 Trattamenti preliminari

Le lastre di V a nostra disposizione non presentano graffi o altri problemi superficiali, così che per avere una buona superficie è stato sufficiente un trattamento chimico.

Trattamenti chimici

A differenza del Nb, per il V non era nota una ricetta chimica specifica, per cui è stato necessario eseguire delle prove di etching, sia mediante miscele acide adatte a metalli simili al V -come il Nb- che con ricette nuove trovate in letteratura, al fine di ottenere il migliore risultato in termini di finitura superficiale, velocità ed omogeneità di reazione.

Le ricette impiegate per i campioni studiati sono rappresentate in tabella 4.1.

| Trattamenti chimici su provini di V | | | | |
|-------------------------------------|---|-------------|--------|-------------|
| Campione | Reagente | Temperatura | Durata | Erosione |
| 1 | HF 40%, HNO ₃ 65%, H ₃ PO ₄ 85% 1:1:2 | 50°C | 60'' | 7,8 μm/min |
| 2 | HF 40%, HNO ₃ 65% 1:4 | 20°C | 60'' | 73,8 μm/min |
| 3 | HF 40%, H ₂ O ₂ 32%, H ₂ O 1:1:4 | 20°C | 180'' | 0,2 μm/min |
| 4 | HF 40%, HNO ₃ 65%, H ₃ PO ₄ 85% 1:1:1 | 60°C | 120'' | 18,1 μm/min |
| 5 | HNO ₃ 65%, H ₂ O, NH ₄ F 25:12:1 | 20→38°C | 180'' | 15,5 μm/min |
| 6 | HF 40%, HNO ₃ 65% 1:4 | 20°C | 41'' | 75,6 μm/min |
| 7 | HF 40%, HNO ₃ 65%, H ₃ PO ₄ 85% 1:4:1 | 20°C | 240'' | 3,8 μm/min |
| 8 | HF 40%, HNO ₃ 65%, H ₃ PO ₄ 85% 1:4:1 | 20→48°C | 13' | 16,1 μm/min |
| 9 | HF 40%, HNO ₃ 65%, H ₃ PO ₄ 85% 1:1:1 | 20→35°C | 49' | 2,8 μm/min |
| 10 | HF 40%, HNO ₃ 65%, H ₃ PO ₄ 85% 1:1:2 | 50°C | 60'' | 7,8 μm/min |
| 11 | HF 40%, H ₂ O ₂ 32% 1:1 | 20→70°C | 400'' | 1,4 μm/min |

Tabella 4.1: Trattamenti chimici eseguiti su V

Le ricette che portano ad erosioni di circa 10 μm/minuto sono quelle che garantiscono i migliori risultati, sia in termini di finitura superficiale che di controllo della cinetica di reazione. In base a queste considerazioni, la scelta è stata effettuata fra i trattamenti avvenuti a bassa temperatura in quanto, nei futuri trattamenti alle cavità sfruttando il sistema a flusso pulsato, possono essere più facilmente controllati e sono più sicuri per quel che riguarda la prevenzione degli incidenti.

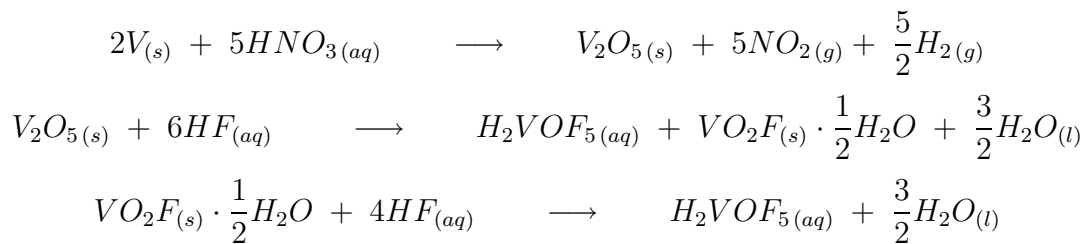
Sono state eseguite analisi al microscopio ottico e al profilometro per cercare di

capire, oltre alla reattività del metallo alle varie miscele acide, anche l'effetto microscopico delle stesse sulla superficie.

Il trattamento ottimale è risultato essere il 5, che presenta una reazione controllabile, con un velocità buona ma non eccessiva e con un riscaldamento della soluzione facilmente controllabile.

La reazione chimica non ha niente di diverso rispetto a quella vista per in Nb. L'HF proveniente dall'idrolisi dell' NH_4F agisce solubilizzando l'ossido di V, mentre l' HNO_3 ne forma di nuovo sulla superficie fresca. In questo caso, a far da moderatore al posto dell' H_3PO_4 c'è l' NH_3 .

Le reazioni coinvolte sono:



4.3.2 Produzione del film

I campioni provenienti dal trattamento chimico vengono montati, mediante filo di Nb, in prossimità delle lampade.

In particolare, per simulare il gradiente termico esistente tra il collo e la pancia della cavità, sono stati prodotti due campioni per ogni run di silanizzazione, uno posto molto vicino alle lampade, l'altro un po' più al centro. Attaccato ad ogni campione c'è una termocoppia Chromel-Alumel, alla cui estremità è stata pinzata una sottile lamina di V, in modo che la temperatura letta sia effettivamente quella relativa all'assorbimento della radiazione da parte del V.

Dopo i primi esperimenti, è stato necessario costruire degli schermi termici in Inconel, per confinare la radiazione solamente attorno ai campioni, migliorando il rendimento termico ed evitando di danneggiare la camera.

Dopo il pompaggio del sistema, è sempre necessaria una lunga operazione di baking, in quanto le palette della pompa turbomolecolare, essendo ricoperte in Teflon, assorbono l' H_2O , così che il sistema non riesce ad andare sotto i $5 \cdot 10^{-6}$ mBar. Il baking viene portato avanti a circa $150\text{-}160^\circ\text{C}$ in camera, ed anche sulla valvola elettropneumatica e sulla pompa turbomolecolare. Dopo 48-60 ore, al raffreddamento della camera il vuoto raggiunge i $10^{-8}\text{-}10^{-9}$ mBar.

Il processo inizia con il riscaldamento delle lampade, che dura circa mezz'ora, oltre la quale è necessario aspettare tipicamente altre due ore per permettere alla pressione di stabilizzarsi (attorno ai $10^{-6}\text{-}10^{-7}$ mBar). Infatti il forte riscaldamento della camera ne provoca un ulteriore degassaggio.

Quindi è possibile iniziare la silanizzazione alla pressione desiderata, al termine della quale, per iniziare l'annealing, è sufficiente chiudere le valvole del gas.

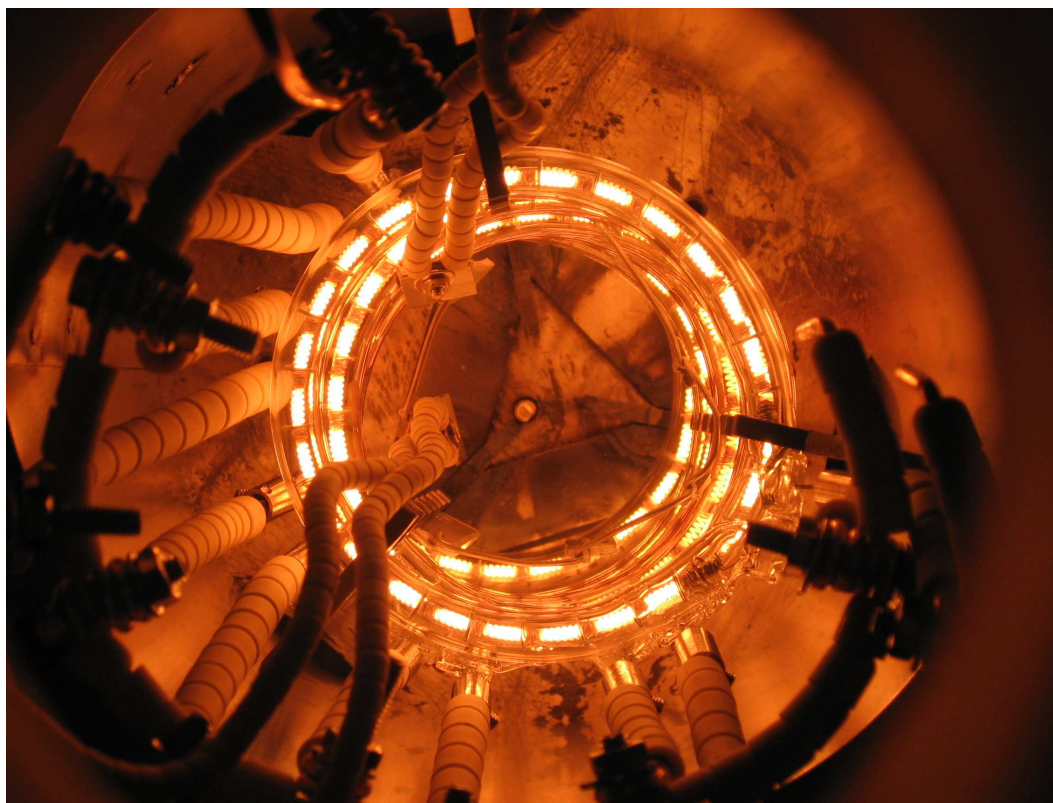


Figura 4.4: Un'immagine del sistema riscaldante a lampade IR in funzione. Sono visibili i campioni, disposti lungo la circonferenza delle lampade, e le termocoppie ad essi vicine.

Dopo la silanizzazione, ci si era posto l'obiettivo di studiare l'atmosfera residua di processo mediante l'RGA, in modo da capire il tipo di speci formate durante la decomposizione termica, e da monitorare il rilascio di H_2 da parte dei campioni, al fine di ottimizzare il processo di annealing.

Purtroppo, a causa di problemi sperimentali con la calibrazione del software, lo spettrometro non ha potuto trovare impiego.

Sono stati prodotti in tutto 17 campioni in 7 run distinti. Sono state variate sia la temperatura, che i tempi, che le pressioni di SiH_4 . In particolare per 3 run è stata variata in modo sistematico la temperatura, a parità di durata di trattamento e di pressione di SiH_4 .

In base all'esperienza accumulata nei precedenti esperimenti, nei quali i migliori risultati erano stati ottenuti a $800^\circ C$, è stato ritenuto opportuno partire da questa temperatura, per poi crescere progressivamente.

I dati relativi alle condizioni di processo ed alle T_c misurate sono rappresentati in tabella 4.2. I numeri indicano il run di deposizione, mentre le lettere “N” ed “F” stanno per “Near lamps” e ”Far from lamps”.

| Campioni di V_3Si | | | | |
|---------------------|-----------------------------|---------------------------|-----------------|------------------|
| Campione | T_{silan} ($^{\circ}C$) | T_{ann} ($^{\circ}C$) | T_c (K) | ΔT_c (K) |
| n $^{\circ}$ | t_{silan} (h) | t_{ann} (h) | T_c onset (K) | |
| 1N | 500 1,3 | 500 3 | No trans. | / |
| 2N | 800 10 | 800 20 | 14,6 15,1 | 0,27 |
| 3N | 850 10 | 825 20 | 15,0 15,5 | 0,27 |
| 3F | 825 10 | 825 20 | 14,6 15,5 | 0,56 |
| 4N | 900 870 | 900 20 | 8,3 11,3 | 1,25 |
| 4F | 870 60 | 870 20 | 9,3 11,1 | 0,64 |
| 5N | 850 10 | 850 20 | 15,4 15,8 | 0,23 |
| 5F | 805 10 | 805 20 | 15,1 15,7 | 0,42 |
| 6N | 850 3,75 | 850 2 | 15,0 15,3 | 0,21 |
| 6F | 820 3,75 | 820 2 | / / | / |
| 7N | 850 3,5 | 820 6,5 | / / | / |
| 7F | 825 3,5 | 850 6,5 | / / | / |

Tabella 4.2: Campioni di V_3Si prodotti

I primi risultati sono incoraggianti, confrontando le T_c con quella del materiale puro monocristallino (17,1 K) si vede come il nuovo esperimento sia in grado di portare buoni risultati.

In particolare il rendimento in termini di T_c sembra avere un massimo per temperature attorno agli 850 $^{\circ}C$, oltre i quali si ha un decisivo decremento, molto probabilmente a causa della contaminazione del film da parte del Cu proveniente dai contatti elettrici.

Inoltre, nonostante i primi test fossero orientati a tempi di trattamento molto lunghi, sembra invece che anche tempi brevi siano sufficienti ad ottenere un buon materiale, salvo il fatto che lo spessore sia sufficiente per l'applicazione in RF.

La larghezza della transizione superconduttiva potrebbe dipendere, nei campioni prodotti a temperature inferiori agli 850°C, dalla presenza di H nel film. Questo entrerebbe nel reticolo cristallino a seguito della reazione di decomposizione catalitica sulla superficie calda, nella quale il radicale H, anziché legarsi ad un altro radicale per formare la molecola di H_2 , penetrerebbe in modo stabile all'interno del reticolo.

Alle sezioni 5.4.4, 5.5 e 5.8.3 sono presenti delle immagini SEM e degli spettri XRD e PPMS del film.

4.4 Cavità

Le cavità 6 GHz di V sono prodotte nella stessa maniera di quelle in Nb, per cui valgono le stesse considerazioni fatte al paragrafo 3.4.

4.4.1 Trattamenti preliminari

Trattamenti meccanici

Sono stati effettuati trattamenti meccanici con buratto su quattro cavità in V, nelle stesse identiche condizioni del Nb. I dati relativi ai trattamenti sono rappresentati in tabella 4.3.

| Trattamenti meccanici su cavità 6 GHz di V | | | | |
|--|------------------------|------------------------------|--|-----------------------|
| Cavità | Media Durata Erosione | Media Durata Erosione | Media Durata Erosione | Spessore totale eroso |
| V1 | SiC 60h / | ZrO ₂ 96h / | Al ₂ O ₃ 48h / | / |
| V2 | SiC 60h / | ZrO ₂ 96h / | Al ₂ O ₃ 60h / | / |
| V3 | SiC 60h / | / | / | / |
| V4 | SiC 60h 0,0474 g | SiC 60h 0,0172 g | ZrO ₂ 60h 0,1088 g | 7,1 μ m |

Tabella 4.3: Cavità di V trattate meccanicamente

A differenza del Nb, il V è più duro (grado 7, secondo la scala di Mohs, contro il 6 del Nb), per cui non si sono notati effetti così pronunciati di erosione come

per il Nb.

E' quindi plausibile che il trattamento chimico sulla superficie della cavità di V non sarà così stimolato, come invece è accaduto in quelle di Nb, dalla presenza di uno spesso strato di metallo deformato sulla superficie della cavità.

Alcune immagini scattate con la microcamera sulla cavità V4 sono presenti al paragrafo 5.2.3.

Parte III

Caratterizzazione

Capitolo 5

Sistemi di caratterizzazione impiegati

5.1 Microscopio ottico

Con il microscopio ottico sono state indagate le superfici dei campioni di V sottoposti a test di trattamento chimico, e sono quindi state acquisite delle immagini, in modo da poter valutare visivamente, oltre che quantitativamente, gli effetti dei vari reagenti.

5.1.1 Rilevazioni in V

Le immagini che seguono sono tutte state scattate a 25 ingrandimenti, in modo da poter comparare l'esposizione dei grani cristallini al variare della miscela acida.

L'immagine 5.1 è relativa ai seguenti 4 campioni:

- 1: miscela HF, HNO₃, H₃PO₄ in rapporto 1:1:2 a 50°C, erosione di 7,8 μm;
- 2: miscela HF, HNO₃ in rapporto 1:4 a 20°C, erosione di 73,8 μm;
- 4: miscela HF, HNO₃, H₃PO₄ in rapporto 1:1:1 a 60°C, erosione di 36,2 μm;
- 5: miscela HNO₃, H₂O, NH₄F in rapporto 25:12:1 a 30°C, erosione di 46,5 μm.

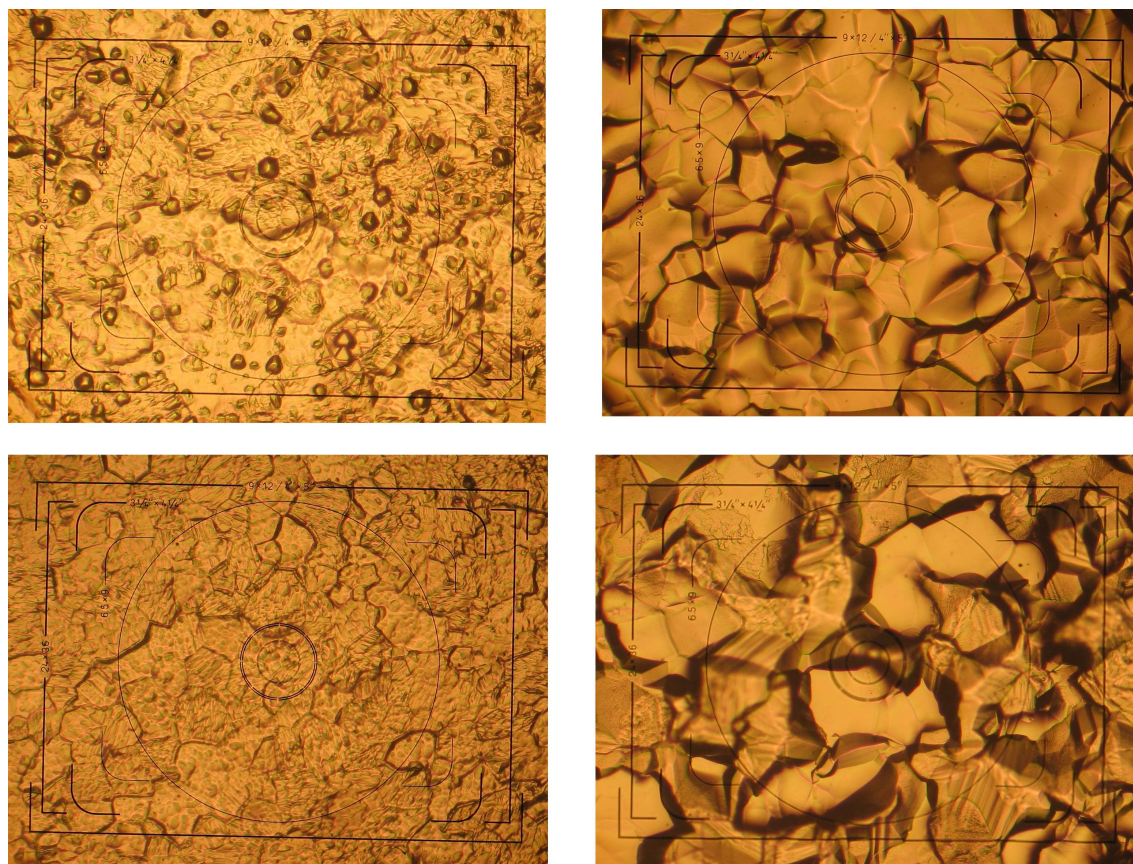


Figura 5.1: Alcuni dei campioni di V trattati chimicamente, osservati al microscopio a 25 ingrandimenti. In senso orario, erosioni di: 1) 7,8 μm , 2) 73,8 μm , 4) 36,2 μm e 5) 46,5 μm .

Si nota come per ottenere una esposizione ottimale dei grani cristallini siano sufficienti circa 40 μm di erosione superficiale. Tuttavia si nota anche come, a parità di ingrandimento e con un'erosione comparabile in termini di spessore (campioni 4 e 5) la miscela acida stessa porti ad effetti totalmente diversi.

Come detto, il miglior effetto si è avuto sul campione 5 che, rispetto al 2, simile, presenta il vantaggio di un maggior controllo della reazione, oltre che la possibilità di essere performato a temperature più basse.

5.2 Microcamera

I difetti più caratteristici riscontrati sulle superfici delle cavità prodotte per spinning sono graffi, segni a rilievo dovuti allo stampo formatore, corrugamenti e deformazioni della superficie in prossimità dei punti meccanicamente più stressati. Per verificare gli effetti dei trattamenti meccanici, chimici ed elettrochimici sui difetti delle cavità 6 GHz, è stato estremamente utile l'uso di uno strumento di uso certamente non comune in un laboratorio di Fisica: una microcamera per ortodonzia.

L'idea di fondo è quella di sondare la finitura superficiale dell'interno delle cavità, cosa altrimenti molto difficile, considerate le ridotte dimensioni delle aperture e la geometria complessa del dispositivo. In particolare è stato interessante monitorare l'annichilazione di determinati difetti al procedere dei trattamenti di finitura.

5.2.1 Principio di funzionamento

La microcamera è costituita da una base fissa, interfacciata al computer, e da una parte mobile, che comprende il sistema ottico e di illuminazione. Le due parti sono collegate mediante un cavo a fibra ottica.

Dopo l'accensione del computer, la microcamera si attiva automaticamente non appena il corpo ottico viene estratto dalla sua sede, e le immagini compaiono direttamente sullo schermo.



Figura 5.2: La microcamera per ortodonzia.

Lo strumento permette la regolazione della messa a fuoco, tramite una ghiera, da infinito fino a meno di un millimetro, ed è provvisto di un sistema di illumi-

nazione regolabile via software. Al monitor, la magnificazione delle immagini è di circa 60x.

Il principio di funzionamento è semplicissimo: basta posizionarsi sul punto di interesse, mettere a fuoco, eventualmente correggere l'illuminazione e scattare. Le immagini vengono automaticamente salvate sull'hard-disk.

Per rendere il posizionamento sui difetti di interesse riproducibile, è stato progettato un sistema di supporto in grado di sostenere la cavità in modo coassiale a quello della microcamera, e che permette sia la rotazione della cavità che lo spostamento longitudinale della microcamera. In questo modo, grazie ad un sistema goniometrico e ad uno di misurazione della lunghezza, tramite un riferimento sulla cavità è possibile avere informazioni univoche sulla posizione dei difetti al suo interno.

Tuttavia, in attesa della costruzione del sistema di supporto, si è adottato un sistema artigianale, ma concettualmente identico: la cavità è stata posizionata su di un opportuno supporto, che ne permettesse la rotazione lungo l'asse longitudinale e, con un goniometro ed un righello, applicati rispettivamente alla cavità ed alla microcamera, sono state mappate le superfici interne di 8 cavità, 4 in Nb e 4 in V.

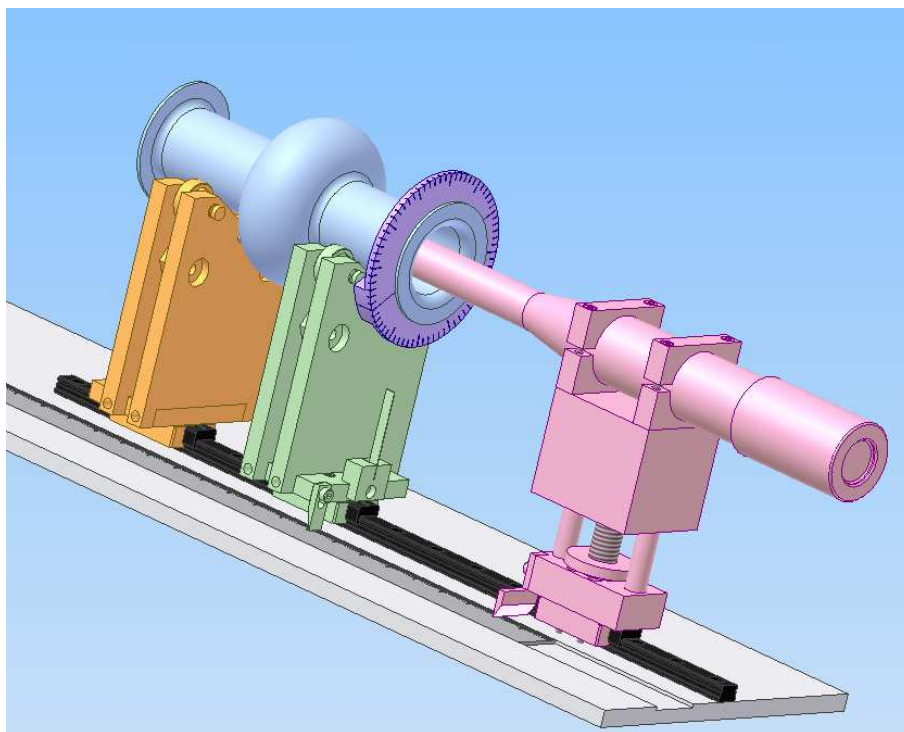


Figura 5.3: Il progetto del sistema di supporto microcamera per le cavità 6 GHz.

5.2.2 Rilevazioni in cavità di Nb

Come già accennato, all'interno di alcune cavità vi sono difetti estremamente pesanti. L'effetto meccanico dei media nel buratto è in molti casi in grado di spianarli, ma certe volte essi sono decisamente troppo profondi, come nel caso della cavità Nb4. Nelle figure 5.4 vi sono due esempi significativi riguardo quanto appena detto, e nella figura di destra si nota la differenza tra la superficie originale del metallo (sotto) e quella trattata con ZrO_2 per 96h (sopra).

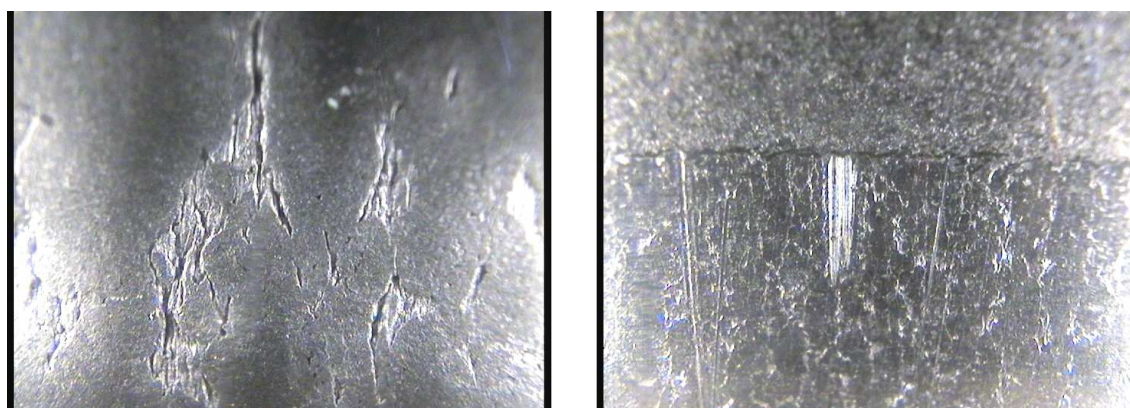


Figura 5.4: Due immagini relative ai difetti superficiali tipici riscontrati sui fusti delle cavità. A sinistra un difetto nella cavità Nb4, sopravvissuto ai trattamenti meccanici coi tre media, a destra l'effetto della ZrO_2 sui graffi della cavità Nb2.

La cavità Nb3 è stata monitorata dopo ogni tipo di trattamento ad eccezione dell'ultima elettropulitura, in quanto un qualsiasi contatto della microcamera col metallo così ben rifinito provocherebbe graffi microscopici, ma estremamente dannosi per le proprietà di radiofrequenza.

Le rilevazioni alla microcamera sulla cavità Nb3 sono state effettuate dopo i seguenti trattamenti:

1. SiC 36h + ZrO_2 96h + Al_2O_3 - SiO_2 48h;
2. ZrO_2 48h;
3. ZrO_2 60h;
4. trattamento chimico 1h;
5. trattamento elettrochimico 1h + 1h.

Dopo la pulizia chimica, su di un fusto sono apparse tutte le corrugazioni derivanti dalla lavorazione meccanica (figure 5.5). Considerando che la superficie iniziale non presentava solchi, la conclusione che si trae è che in realtà essa era

estremamente difettuale, cioè composta da uno strato piano e poco denso che copre il sottostante metallo compatto e corrugato. Questo conferma la necessità di un trattamento estremamente energetico per la preparazione superficiale, al fine di mettere in luce il vero bulk del metallo.

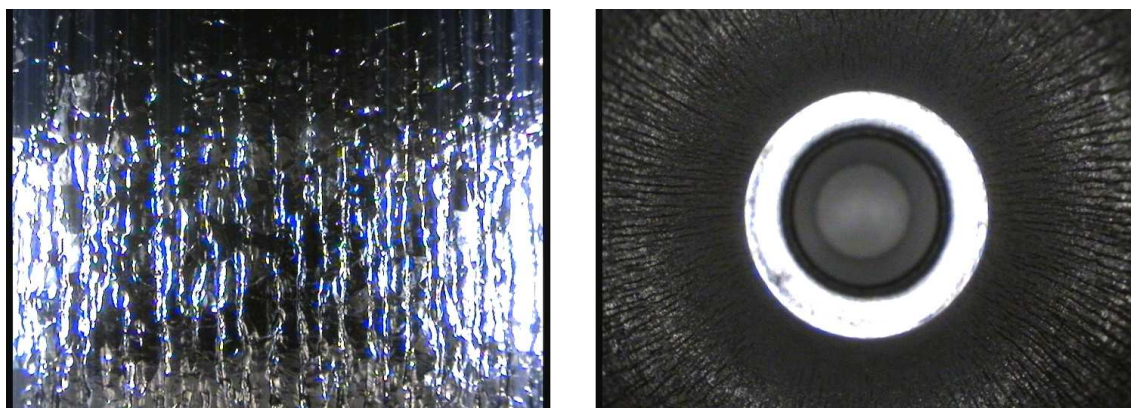


Figura 5.5: Aspetto della cavità Nb3 dopo la pulizia chimica. A sinistra una parte del fusto, a destra un'immagine dall'alto.

Nelle immagini in figura 5.6 è presente il confronto tra l'effetto del trattamento chimico e quello del trattamento elettrochimico sul fusto della cavità Nb3. Si può ben notare come i grani cristallini risultino molto meno visibili, dopo l'elettropulitura.

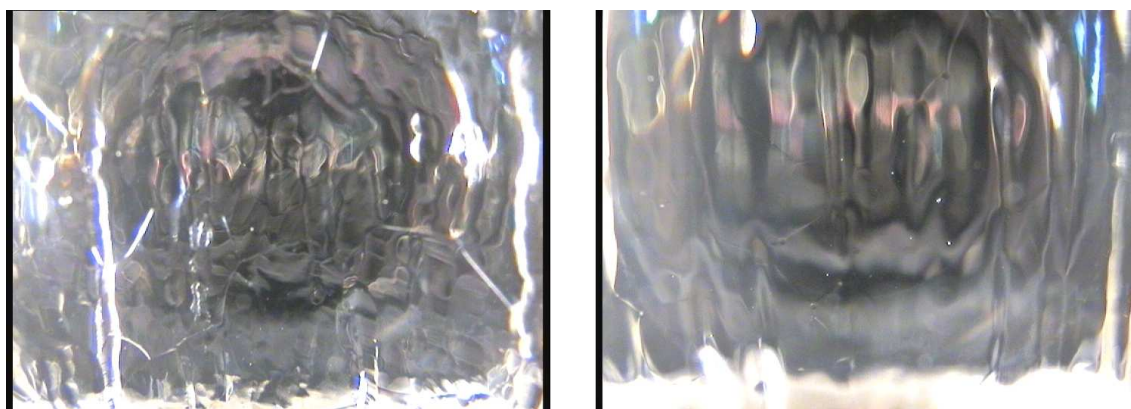


Figura 5.6: Trattamento chimico (a sinistra) ed elettrochimico (a destra) a confronto per la cavità Nb3.

Nelle immagini 5.7 e 5.8 sono presenti, per un particolare difetto nella pancia, i vari stadi di finitura superficiale.

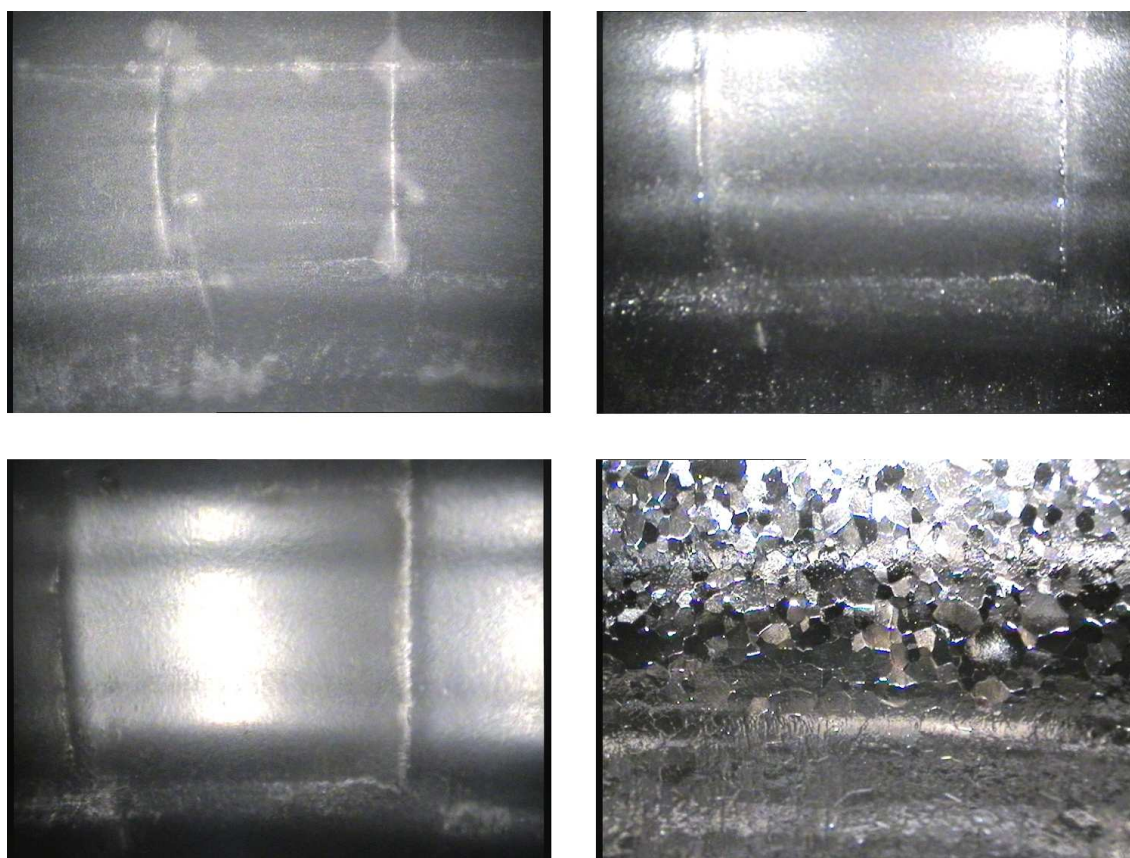


Figura 5.7: La pancia della cavità Nb₃ dopo vari trattamenti consecutivi. In senso orario: 1) SiC 36h + ZrO₂ 96h + Al₂O₃ 48h. 2) ZrO₂ 48h. 3) ZrO₂ 60h. 4) chimica 1h.



Figura 5.8: La pancia della cavità Nb₃ dopo elettropulitura per 1h + 1h.

Si può notare un miglioramento progressivo della superficie della cavità, con un salto drastico dopo la pulizia chimica, che sembra annichilare i difetti. E' altresì ben visibile l'effetto dell'elettropulitura: i grani cristallini sono molto meno evidenti, e la superficie appare talmente speculare che in certi casi la morfologia era intuibile solamente posizionando la microcamera in modo tale da evitare che la stessa venisse riflessa.

In conclusione, sono stati studiati per via ottica i processi preparatori delle cavità ed in particolare, oltre ad uno studio preliminare sui trattamenti meccanici, sono stati verificati gli effetti dei trattamenti chimici ed elettrochimici.

5.2.3 Rilevazioni in cavità di V

Le cavità di V sono state analizzate nello stesso modo di quelle di V. In figura 5.9 sono rappresentati i risultati relativi a due diverse zone trattate della cavità V4: a sinistra una parte del fusto, a destra una della pancia. Le immagini confrontano la cavità grezza con il trattamento "SiC 60h" e quello "SiC 60+60h + ZrO2 96h".

Il miglioramento della condizione superficiale è evidente anche se, essendo il metallo più duro del Nb, la quantità di materiale erosa è di molto inferiore.

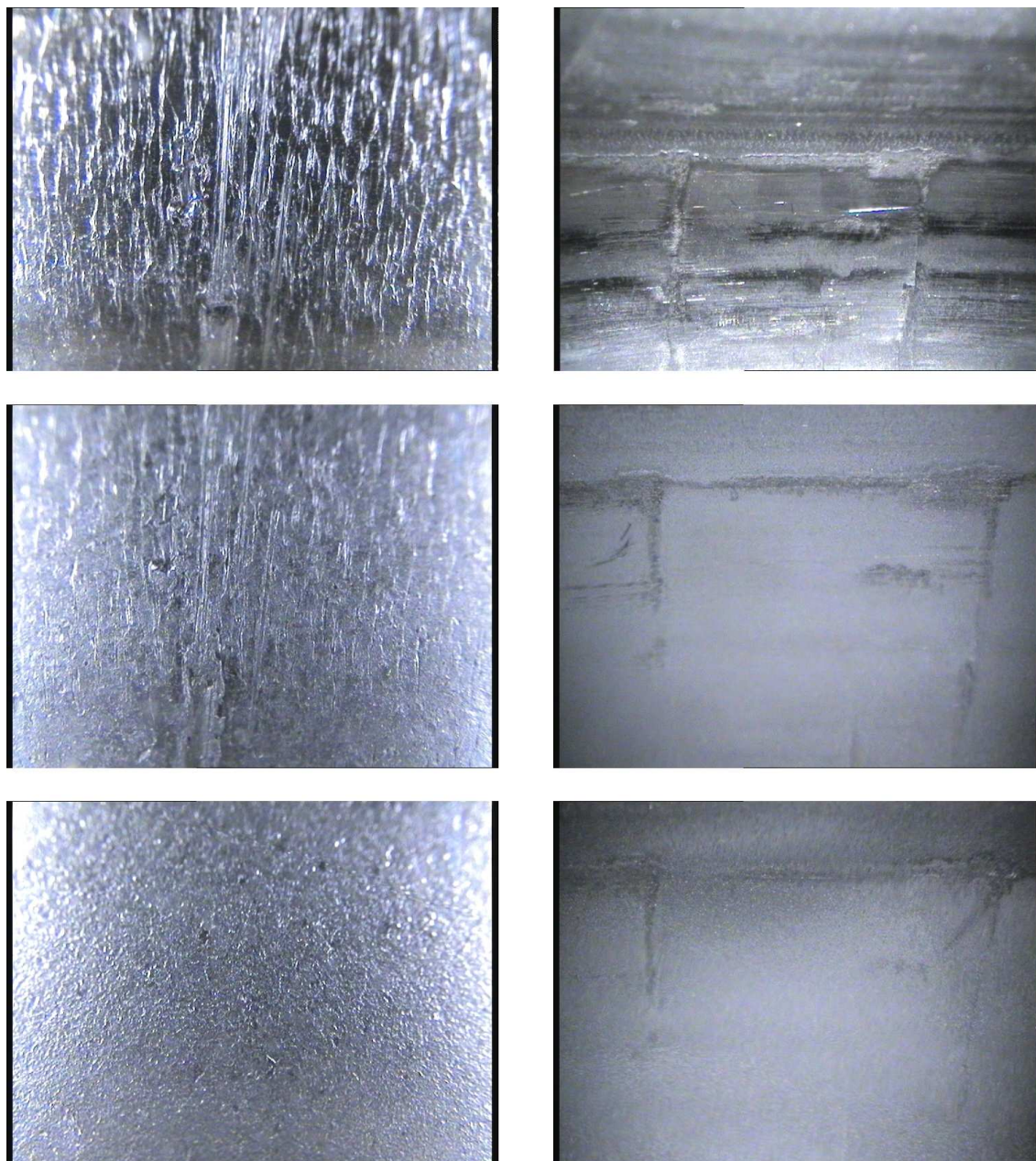


Figura 5.9: La pancia della cavità V4 dopo vari trattamenti consecutivi. Nella fila a sinistra, immagini del fusto, in quella a destra, della pancia. Dall'alto, i trattamenti subiti: 1) cavità grezza, 2) SiC 60h, 3) SiC 60+60h + ZrO2 96h.

5.3 Profilometro

Il profilometro è stato impiegato sui campioni di V trattati chimicamente al fine di avere una mappa 3D di una parte della superficie erosa.

Lo strumento impiegato è un “Dektak 8” della Veeco.

5.3.1 Principio di funzionamento

Il funzionamento del profilometro si basa sul moto di una punta, controllata da un braccio mobile, che sonda la superficie del campione di interesse lungo una linea. E' possibile ottenere, oltre a delle semplici scansioni lineari, anche delle scansioni tridimensionali grazie all'affiancamento, mediante interpolazione software, di una larga serie di scansioni lineari.

5.3.2 Misure su V

in figura 5.10 sono rappresentate delle scansioni relative ai campioni di V analizzati in precedenza al microscopio ottico.

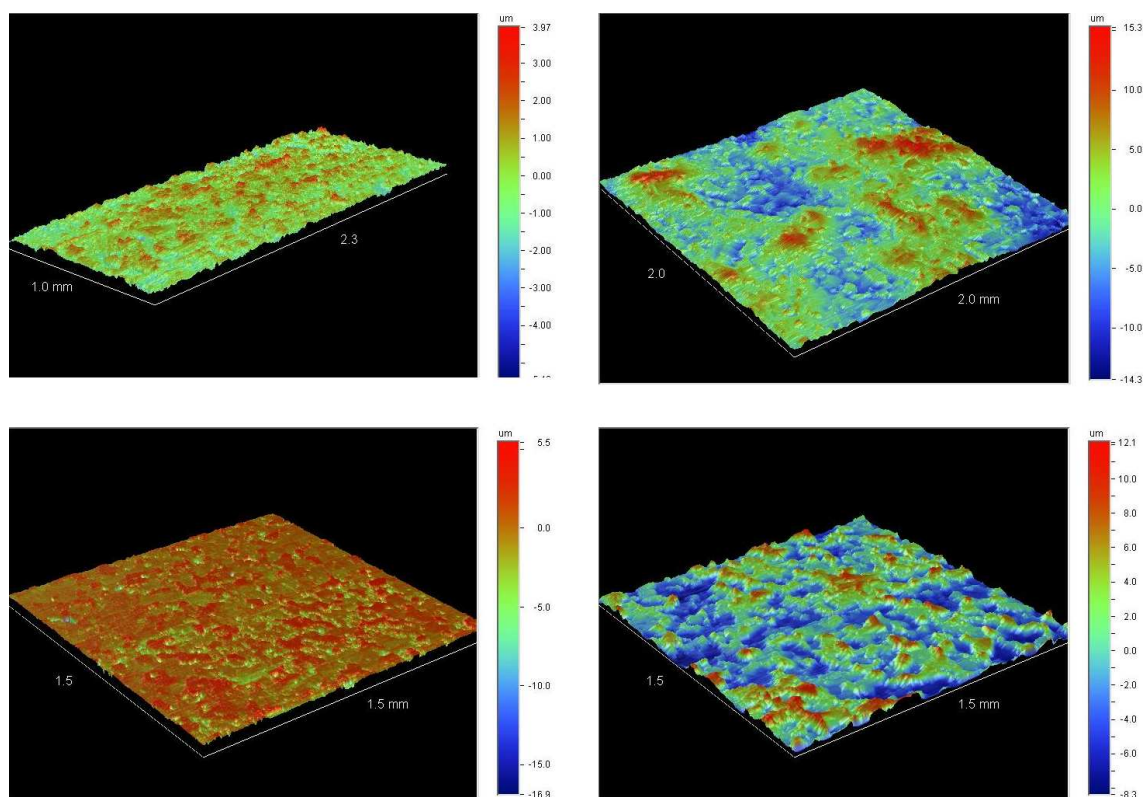


Figura 5.10: I campioni di V visti in precedenza al microscopio ottico, trattati chimicamente analizzati al profilometro. In senso orario, i campioni: 1, 2, 4 e 5.

Si notano le protuberanze relative ai grani cristallini esposti a seguito dell'azione della miscela acida.

Analogamente a quanto discusso al paragrafo 5.1.1, si nota la bontà nell'esposizione dei grani per i campioni 2 e 5, mentre i campioni 4 e 5, sui quali c'è stata un'erosione simile, presentano un aspetto totalmente differente.

5.4 SEM

Il microscopio elettronico a scansione è uno strumento estremamente utile per ottenere informazioni di tipo morfologico e topologico del film, sia per quanto riguarda la superficie piana che per quella in sezione.

E' inoltre possibile avere informazioni di tipo chimico, grazie all'applicazione EDAX di cui dispone.

5.4.1 Principio di funzionamento

Il microscopio utilizzato è un "XL-30" della Philips, che come sorgente di elettroni utilizza un filamento di W.

Rispetto al microscopio ottico, la inferiore lunghezza d'onda associata agli elettroni del fascio permette allo strumento una risoluzione decisamente maggiore, fino al nm per le macchine più performanti.

Il fascio elettronico, dopo una serie di collimazioni mediante lenti elettrostatiche, viene inviato al campione, dove gli elettroni interagiscono per mezzo di urti di tipo sia elastico che anelastico.

L'interazione elastica dà gli *elettroni retrodiffusi (BSE)*, quella anelastica gli *elettroni secondari (SE)*. Proprio questi ultimi provengono dalla parte maggiormente superficiale del materiale, e sono stati sfruttati nell'acquisizione di tutte le immagini che verranno presentate. Essi sono prodotti dallo scalzamento di elettroni in banda di conduzione ad opera del fascio elettronico incidente, con una resa che dipende sia dalla composizione chimica del campione che dalla sua morfologia in quanto, per ogni elemento, l'energia per rimuovere un elettrone della banda di conduzione è diversa. Le differenze di resa danno il contrasto all'immagine, secondo la scala dei grigi, mentre la morfologia del campione viene tradotta in immagini ad effetto tridimensionale.

I BSE provengono invece dalla cascata collisionale del fascio all'interno del campione, che ne fa rimbalzare fuori una certa percentuale, ed hanno energie molto maggiori (tipicamente sopra ai 50 eV).

E' possibile regolare sia la corrente elettronica del fascio che la tensione di accelerazione, mediante delle griglie a potenziale variabile. In particolare un'alta corrente aumenta la resa di emissione degli elettroni secondari, e possono dunque essere indagati dettagli più piccoli. La tensione aumenta invece la profondità di penetrazione del fascio, e quindi delle interazioni. Questo è utile per avere migliori

immagini, sia con gli elettroni BSE che con quelli SE, in quanto la maggiore quantità di urti porta ad avere un segnale più intenso; in particolare per i SE, il contrasto dell'immagine migliora.

Nel caso si voglia ottenere una magnificazione maggiore dell'immagine, inoltre, il fascio dev'essere focalizzato mediante le lenti elettrostatiche, e ciò comporta un aumento del rumore intrinseco, a causa delle ridotte dimensioni dello spot. Per ovviare a questo problema, nel software sono presenti opportuni filtri basati su medie ed interpolazioni dell'immagine.

L'immagine del campione viene acquisita mediante scansione da parte del fascio dell'area interessata all'analisi, ad opera delle bobine di deflessione. Il rivelatore converte il segnale elettrico, e tramite il PC fornisce l'immagine vera e propria.

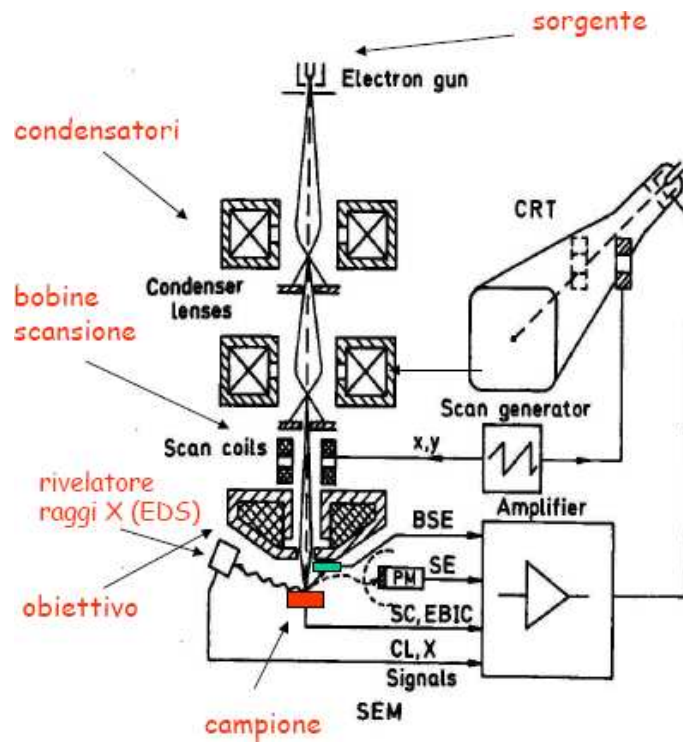


Figura 5.11: Schema a blocchi di un microscopio elettronico a scansione.

E' anche possibile ottenere informazioni di tipo chimico, ovvero un'analisi composizionale dei costituenti il materiale in un dato punto, mediante la spettroscopia EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*), che sfrutta la fluorescenza X indotta dal fascio sugli atomi investiti.

Tuttavia il metodo, come già sperimentato in passato [40], non trova ai nostri scopi la dovuta sensibilità, in quanto i risultati ottenibili sono funzione sia dell'energia degli elettroni incidenti, con la quale tuttavia cambia anche la profondità dell'informazione acquisita, che del grado di magnificazione dell'immagine, cioè dell'area dalla quale si attinge il segnale.

5.4.2 Preparazione dei campioni

I provini per analisi SEM di sezioni di campioni vengono preparati con una parte del campione prodotto, tagliandone manualmente una sezione e inglobandola in una resina.

Il posizionamento di questa parte del campione all'interno dello stampo siliconico viene fatto secondo un preciso criterio, infatti la faccia che dovrà trovarsi esposta deve contenere il film (così come alcune delle facce contigue) e deve poggiare sul fondo dello stampo. La corretta posizione del campione viene garantita da un supporto solidale ad esso. Quindi il campione viene ricoperto con una resina bicomponente poliacrilica liquida e, dopo la sua solidificazione, il provino SEM può essere rimosso.

Per mettere in evidenza le sezioni di film da analizzare è necessaria una lappatura meccanica, in modo tale da rimuovere la resina in eccesso sulla parte di campione precedentemente in contatto col bicchiere, e da mettere completamente in luce il profilo del film, ortogonale alla superficie del campione. Le carte abrasive impiegate hanno granulometria decrescente (600, 800 e 1200) ed inoltre, a fine trattamento, viene effettuata una pulitura con un panno felpato, in modo da rimuovere i residui di lavorazione. Tutto questo serve ad avere una finitura ottica che eviti lo scattering preferenziale a determinati angoli da parte del fascio incidente.

Come ultimo trattamento di finitura è importante l'etching chimico della superficie, in modo da rimuovere degli eventuali residui di metallo introdotti nel film con la lappatura, e da lucidare ulteriormente la superficie. La soluzione impiegata è ancora la 1:1:2, a freddo e sotto blanda agitazione. Il tempo di reazione è di circa un minuto, ed è valutato essere sufficiente quando risultano visibili i grani del substrato in Nb. Segue un lavaggio ad ultrasuoni per dissolvere i residui acidi. Infine, allo scopo di evitare accumuli di carica sulla superficie del campione, come ultima operazione è importante la deposizione di un sottile strato di grafite, mediante evaporazione in vuoto, in modo da disperdere la corrente elettronica generata del fascio.

5.4.3 Misure su Nb₃Sn

Di seguito sono rappresentate le immagini SEM più significative per i vari tipi di campioni prodotti. Per le specifiche dei campioni in esame, si rimanda al paragrafo 3.3.4.

Metodo "1 step"

In figura 5.12 è rappresentata un'immagine relativa al miglior campione prodotto con l'annealing in presenza di Sn. Si tratta del campione 14 ($T_c = 17,7$ K).

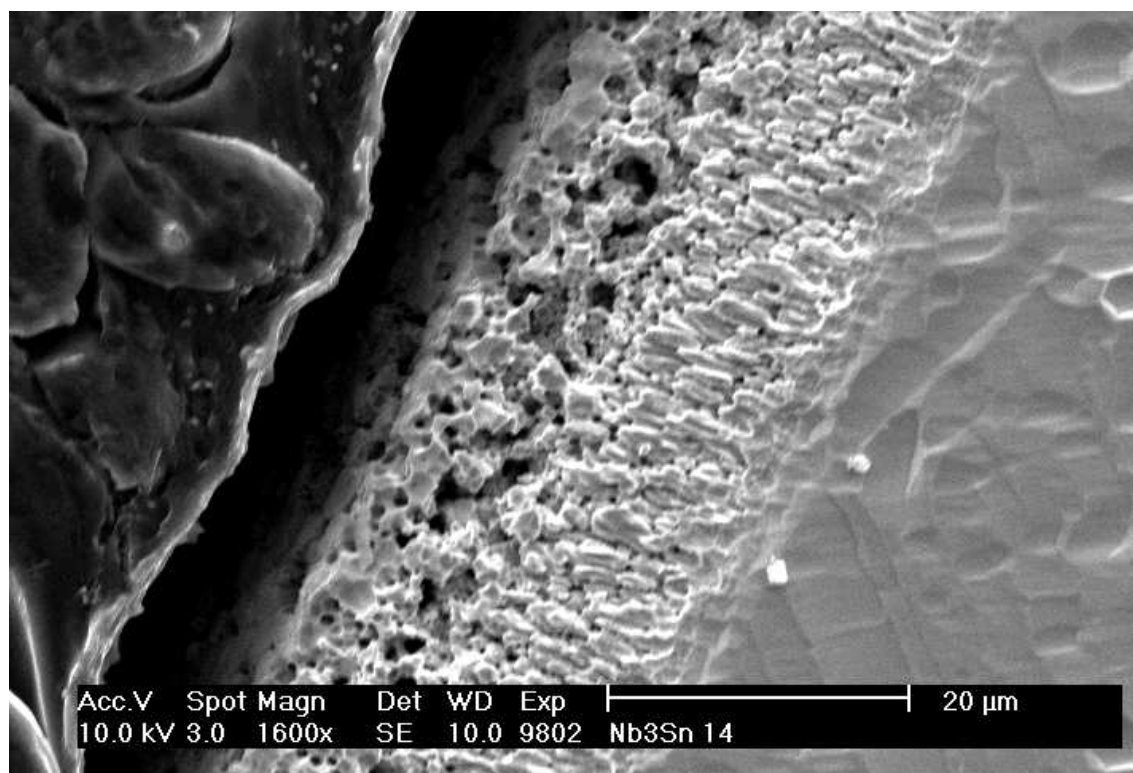


Figura 5.12: Immagine relativa al campione 14, prodotto col metodo “1 step”, con miglior T_c . Nella parte destra si nota il Nb bulk, mentre a sinistra sono visibili i granuli della resina poliacrilica che ingloba il campione

Come si può vedere, il film è fortemente colonnare e, partendo dal Nb bulk, si nota inizialmente uno strato di interdiffusione compatto, seguito poi dai cristalli di Nb₃Sn lunghi anche 5 μm. Al termine del film, vi è un ulteriore strato altamente poroso, forse causato dalla migrazione dello Sn a seguito del trattamento termico.

In figura 5.13 sono rappresentate altre due immagini, relative ancora a campioni prodotti nello stesso modo, ma con proprietà inferiori. Si tratta dei campioni 24 e 29 ($T_c = 16,3$ K per entrambi).

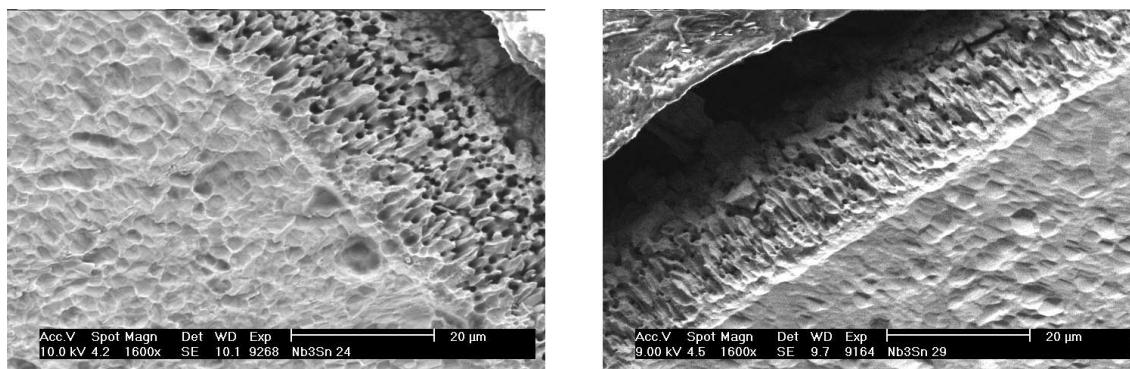


Figura 5.13: Immagini relative a campioni prodotti col metodo “1 step” a peggior T_c . A sinistra il campione 24, a destra il 29.

In questo caso, la struttura presenta grani sempre colonnari, ma di estensione inferiore. Inoltre la densità del materiale cresciuto è maggiore, in special modo per il campione 29, che sembra quasi avere rimosso la porosità.

E' possibile verificare l'effetto sulla morfologia del film di una ulteriore ricottura del materiale confrontando i campioni 14, 15 e 16 (figure 5.14 e 5.15), ed i campioni 7, 17 e 18 (figure 5.16 e 5.17).

La prima terna è stata prodotta a 1000°C , con un dipping ed un annealing rispettivamente di 2 ore e di 14 ore, mentre la seconda è stata prodotta ad una temperatura di 1050°C , con gli stessi tempi. I campioni 15 e 18 sono stati prodotti a partire da una porzione dei campioni 14 e 7, ed hanno subito un post-annealing alla stessa temperatura del normale annealing, mentre i campioni 16 e 17 stati prodotti normalmente sulla base dei campioni 14 e 7, mantenuti in vuoto fino al raffreddamento del sistema e poi trattati a 500°C .

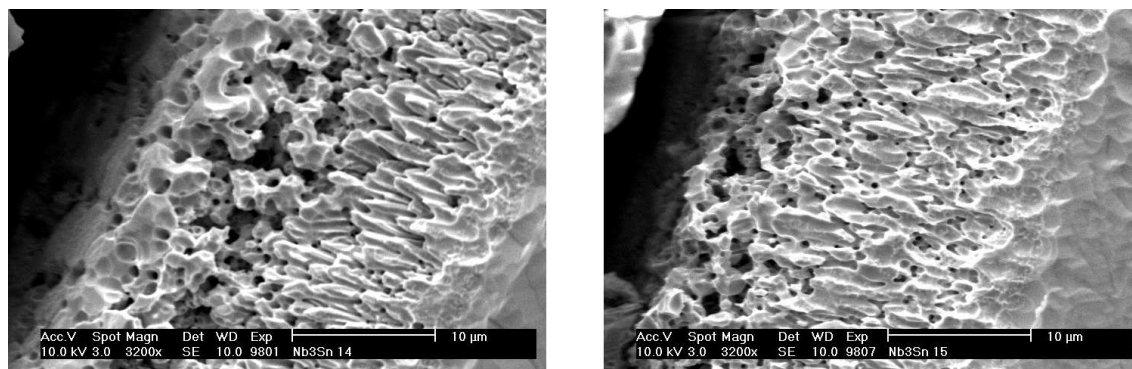


Figura 5.14: Effetto del post-annealing ad alta temperatura sul campione 14. Struttura originaria (campione 14, a sinistra) e dopo post-annealing (campione 15, a destra).

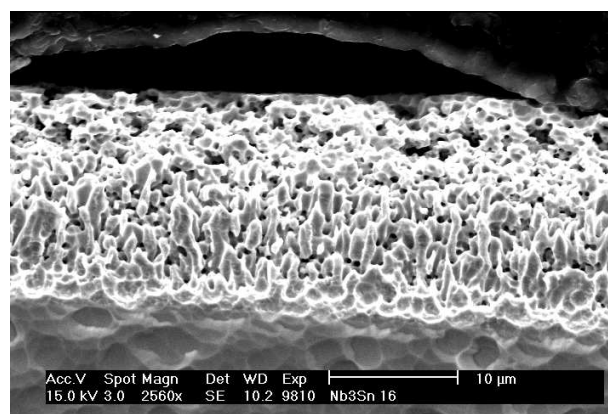


Figura 5.15: Effetto del post-annealing a bassa temperatura sul campione 16, prodotto secondo la ricetta del campione 14.

Soprattutto in riferimento ai campioni 14 e 15, si può dire che la successiva ricottura serve a riassorbire, almeno parzialmente, le porosità del materiale. Infatti i grani cristallini sembrano essere coagulati tra loro, assumendo l'aspetto più di cornici che di colonne.

Lo stesso può dirsi per i campioni 7 e 18, anche se in questo caso l'effetto di densificazione sembra lievemente inferiore. Probabilmente questo è l'effetto della maggiore temperatura nel trattamento termico.

Per quanto riguarda i campioni ricotti a 500°C, nel caso del 16 non ci sono differenze rilevanti -analogamente alla temperatura critica- rispetto al campione 14, probabilmente a causa di una temperatura insufficiente sia per far progredire la diffusione che per generare un flusso apprezzabile di vapori di Sn.

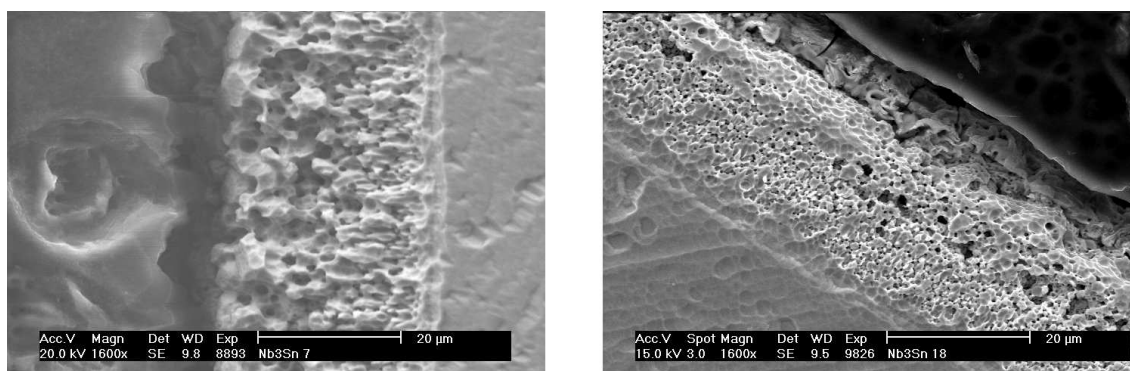


Figura 5.16: Effetto del post-annealing ad alta temperatura sul campione 7. Struttura originaria (campione 7, a sinistra) e dopo post-annealing (campione 18, a destra).

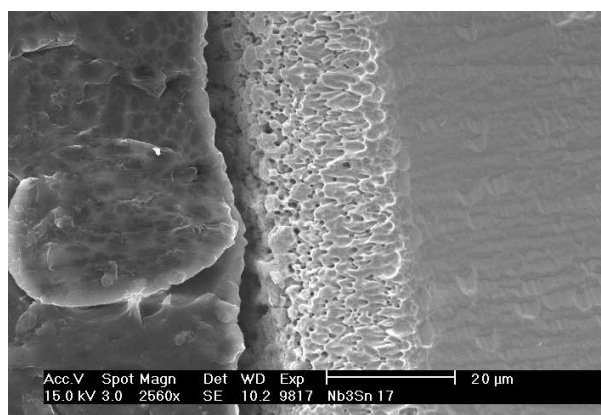


Figura 5.17: Effetto del post-annealing a bassa temperatura sul campione 17, prodotto secondo la ricetta del campione 7.

Nel campione 17 invece la struttura è molto meno porosa, ed i grani hanno forma laminare, piuttosto che colonnare. Questo fenomeno è molto strano ed inaspettato, e potrebbe essere spiegato con una alterata condizione superficiale del substrato di Nb, probabilmente a causa di contaminazioni nella fase di preparazione, che avrebbe fatto crescere il film con una struttura alterata già di partenza.

Metodo “2 step”

In figura 5.18 sono presenti due immagini di un tipico campione prodotto con l'annealing in assenza di Sn. Si tratta del campione 33 ($T_c = 14,9$ K).

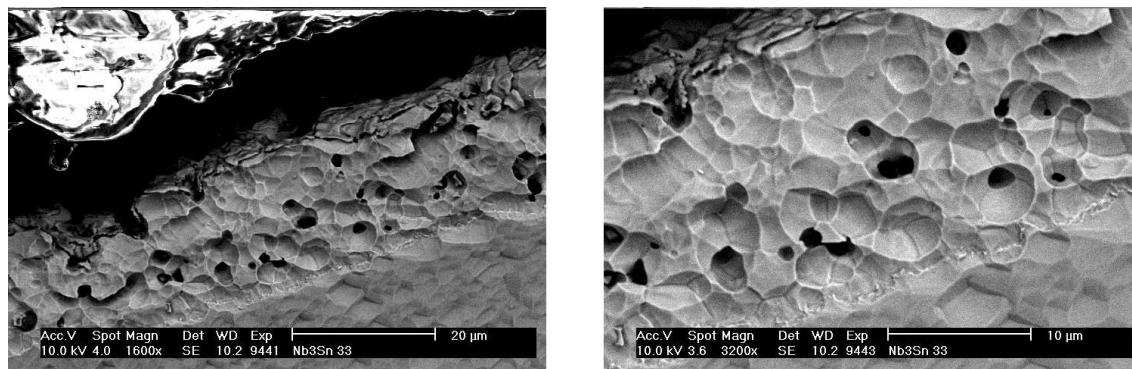


Figura 5.18: Il campione 33, che presenta il tipico aspetto dei campioni prodotti con annealing in assenza di Sn.

E' immediato notare come la struttura sia totalmente differente rispetto ai casi visti sopra. La caratteristica crescita colonnare lascia spazio ad un film compatto, e con una limitata o -nella maggior parte dei casi- assente porosità.

Il motivo di tale comportamento è senza dubbio la contaminazione del film (dello Sn che lo bagna, in realtà) al momento dell'apertura della camera per l'estrazione del crogiolo.

Molto probabilmente, l'ossigeno presente nell'aria forma una sottile pellicola di ossido che, stabile fino al successivo trattamento termico, diffonde nelle primissime fasi del riscaldamento e inibisce, o addirittura blocca, la crescita colonnare del film.

Per capire meglio quale sia l'effettiva azione dell'ossigeno, sarebbe stato opportuno osservare un campione prodotto senza annealing, ad esempio il 40-0, per vedere se la formazione colonnare del Nb_3Sn inizi già in fase di dipping o se sia invece un fenomeno successivo. Il risultato potrebbe spiegare se l'azione dell'ossigeno sia semplicemente quella di inibire la formazione colonnare, o se sia invece quella di farla retrocedere.

Nelle immagini in figura 5.19 è presente un confronto tra i campioni 38-5, 38-6, 38-7 e 38-8, ottenuti da uno stesso identico dipping, ma con tempi di annealing crescenti da 5 a 20 ore.

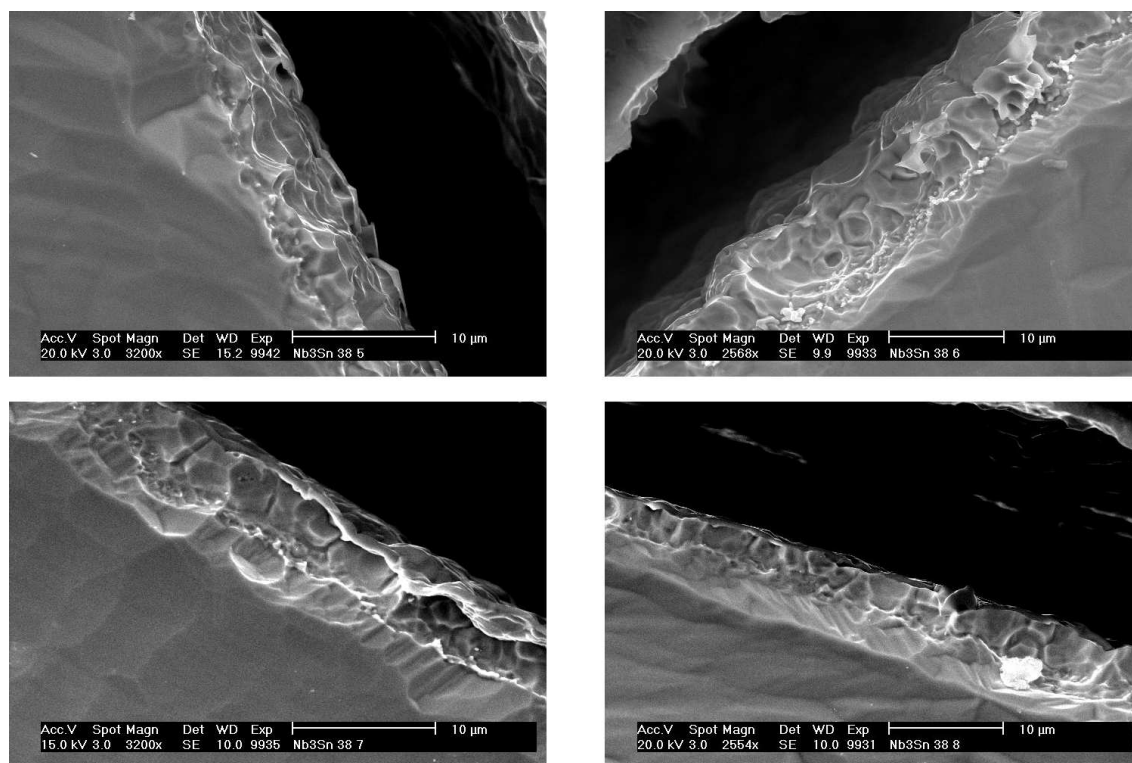


Figura 5.19: I quattro campioni della serie 38 a confronto. In senso orario: 38-5, 38-6, 38-7, 38-8.

Si vede chiaramente una linea di separazione all'interno del film, che partendo vicino al bulk si sposta progressivamente verso il centro del film.

Ipotizzando, per quanto detto sopra, che questo strato sia formato da ossidi o sub-ossidi di Nb o Sn, questo comportamento è abbastanza insolito rispetto a quanto riportato in letteratura. Infatti è risaputo [18] che l'ossigeno, legato al Nb prima del trattamento di deposizione da fase vapore, con il riscaldamento ad alte temperature viene riassorbito dal metallo. Nel nostro caso accade invece il contrario, e lo strato intermedio migra verso l'esterno.

Ciò potrebbe essere spiegato, ad esempio, con la maggior presenza di percorsi diffusivi all'interno dell'intermetallico appena formato.

A causa di problemi sperimentali, non è stato possibile sfruttare l'analisi EDS per raccogliere informazioni riguardo la composizione di questi inter-layer.

Seguono ora, alla figura 5.20, due immagini relative ad uno degli otto campioni trattati chimicamente con HCl. Si tratta di quello che ha presentato, tra tutti gli 8 campioni della serie 37, il degrado maggiore nelle proprietà superconduttive (ΔT_c di 1,9 K).

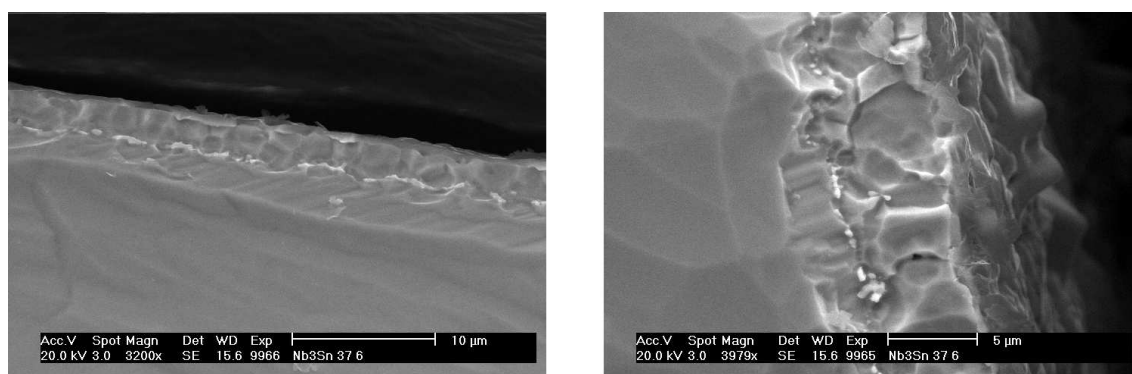


Figura 5.20: Due immagini relative al campione 37-6, sottoposto a trattamento con HCl a 60°C, senza successivo trattamento termico.

Anche in questo caso, è chiaramente presente un'inter-layer di materiale indesiderato. Il fatto che sia presente già al centro del film porta però a pensare che non solo l'effetto termico degli annealing, ma anche altre condizioni esterne (l'acido) siano in grado di promuovere la migrazione di questa barriera.

Infine, per verificare che il processo produttivo fosse sempre riproducibile, e che la struttura compatta dei film "2 step" fosse realmente causata dall'apertura della camera durante il processo, è stato prodotto un campione (il 41-1) nelle stesse identiche condizioni del 12.

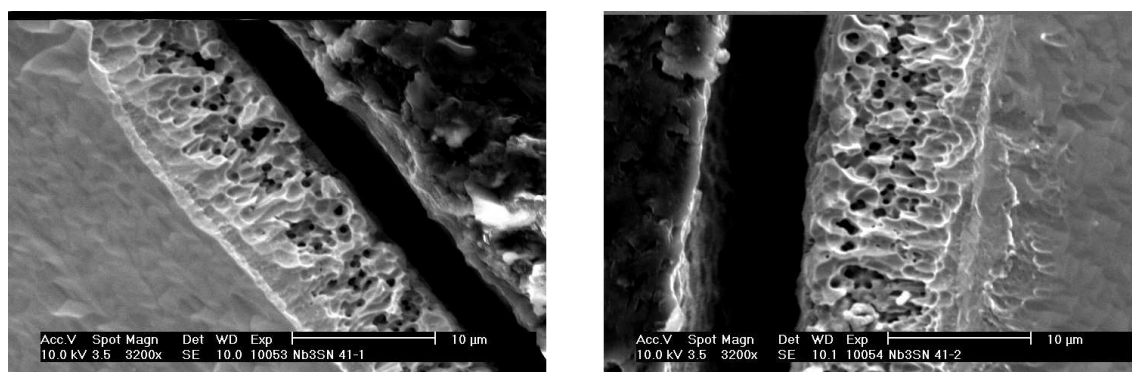


Figura 5.21: Verifica della riproducibilità del processo "1 step": a sinistra il 41-1, a destra il 42-2. I i campioni prodotti continuano ad avere la stessa struttura colonnare.

Come si vede, la struttura è esattamente identica a quella dei primi campioni prodotti in presenza di vapori.

Si deduce quindi che il cambio di struttura del film, al variare del processo, è senza dubbio causato dalla contaminazione di ossigeno in fase di apertura della camera.

5.4.4 Misure su V_3Si

I campioni di V_3Si per analisi SEM sono stati prodotti seguendo gli stessi criteri dei campioni di Nb_3Sn . In particolare, l'attacco chimico successivo all'operazione di lappatura meccanica è stato eseguito con miscela 1:1:2, ma per i prossimi campioni si pensa di utilizzare invece la miscela impiegata nella pulizia superficiale dei campioni di V, in quanto più specifica.

Del campione 3 è stato possibile ottenere alcune immagini, le due più rappresentative sono in figura 5.22.

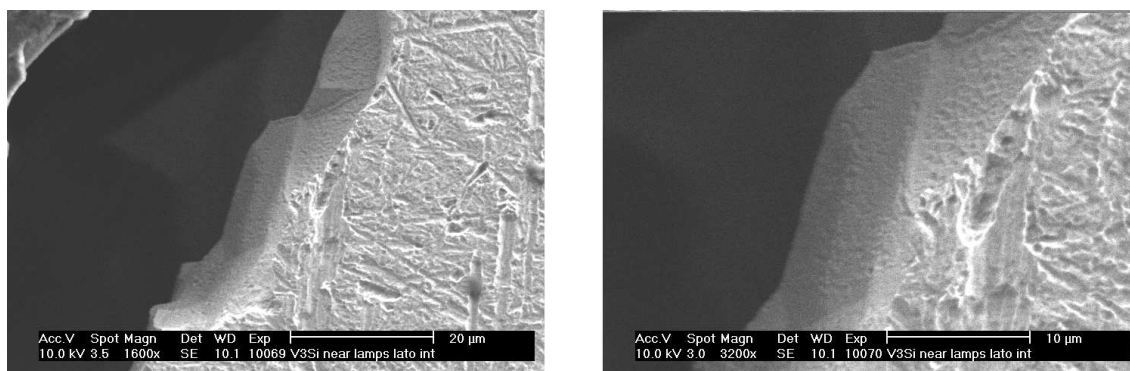


Figura 5.22: Due immagini relative al campione 3.

Si nota come il film sia estremamente compatto, e presenti uno spessore di circa 7-8 μm . Si vede inoltre come l'etching chimico con la soluzione 1:1:2 non abbia prodotto buoni risultati sul substrato di V, presentando ancora lo stesso i segni della lappatura meccanica. Sarà quindi interessante l'analisi dei provini trattati con la miscela HNO_3 65%, H_2O , NH_4F in rapporto 25:12:1, al fine di verificare l'azione di un differente etching anche sul film.

5.5 XRD

L'analisi diffrattometrica è una tecnica di grande importanza per ottenere informazioni sul tipo di struttura cristallina del film. E' possibile avere inoltre informazioni riguardo la presenza di fasi spurie estranee a quella di interesse e sull'orientazione preferenziale dei piani reticolari.

In particolare per lo studio dei materiali A15, una delle informazioni più importanti è quella relativa al grado di disordine a lungo raggio nel film, che influisce direttamente sulle proprietà superconduttive.

Lo strumento impiegato è un diffrattometro di Bragg "X'Pert-Pro" della Philips.

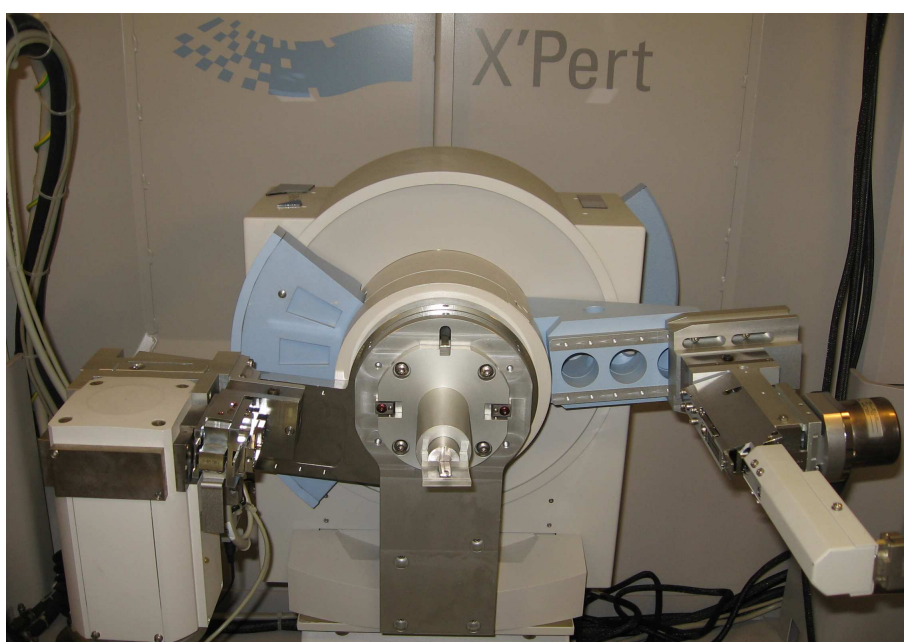


Figura 5.23: Il diffrattometro di Bragg "Philips X'Pert-Pro" in configurazione "analisi film sottili".

5.5.1 Principio di funzionamento

Secondo la teoria della diffrazione, una radiazione di *lunghezza d'onda* λ che incida con un *angolo* θ su di un piano reticolare, separato da una *distanza* d dal piano sottostante, può venire riflessa ad un angolo $\theta' = \theta$, rispetto al piano, solamente se sono soddisfatte le condizioni di diffrazione di *Bragg*:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (5.1)$$

dove n è un numero intero, generalmente piccolo, che definisce l'*ordine di diffrazione* per una data distanza interplanare.

Ad ogni valore di d sono direttamente associati, in modo univoco, degli *indici cristallografici* ($h k l$).

Uno spettro di diffrazione viene acquisito, nel caso dello studio di film sottili, inviando la radiazione in modo radente sulla superficie, e studiando la riflessione in funzione dell'angolo di campionamento del segnale diffratto. Con questa configurazione, è possibile approssimare $\sin \theta \approx \theta$, per cui, lavorando con λ costante, si ha una immediata proporzionalità fra 2θ ed il rapporto n/d .

La misura porta ad ottenere uno spettro di diffrazione, che rappresenta l'intensità rilevata in funzione dell'angolo 2θ , ed i picchi di diffrazione vengono successivamente interpretati ed attribuiti, permettendo un'analisi qualitativa del materiale studiato.

La sorgente di raggi X è un tubo catodico che sfrutta la radiazione $K\alpha$ del Cu, che ha una lunghezza d'onda di 1,5418 Å (media, pesata sulle intensità tra le lunghezze d'onda delle righe $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$). Questa è montata sul braccio sinistro dello strumento.

Il rivelatore è un contatore proporzionale, che misura la corrente generata dalla ionizzazione della miscela di gas al suo interno (Ar e CH_4) per interazione coi raggi X che lo attraversano, ed è montato sul braccio destro.

Nel nostro caso, per la caratterizzazione di film sottili viene montato un collimatore da $0,18^\circ$ prima del detector. Esso è costituito da un insieme di lamine parallele, atte a limitare la dispersione angolare del fascio in entrata.

Durante la scansione, il fascio incidente è fisso e ad angolo radente rispetto alla superficie del campione, mentre il rivelatore ruota secondo i parametri impostati via software.

5.5.2 Misure su Nb_3Sn

Secondo i dati in letteratura, la distribuzione dei picchi per il sistema Nb_3Sn copre un intervallo angolare compreso tra $2\theta = 30^\circ$ e $2\theta = 165^\circ$.

Gli spettri son stati acquisiti per la gran parte dei campioni, tuttavia verranno esposti solamente quelli maggiormente significativi. L'altezza dei picchi è stata normalizzata rispetto a quella del riflesso più intenso, ed i grafici rappresentano la porzione di 2θ da 30 a 140° , in quanto ad angoli superiori lo spettro perde qualità e diventa più rumoroso.

Campioni “1 step”

Di seguito è rappresentato lo spettro di uno dei migliori campioni prodotti col metodo “1 step”, il numero 12.

I dati raccolti sono stati normalizzati, per ognuno dei grafici, rispetto al picco più intenso. Inoltre, i picchi sono stati etichettati con solamente con gli indici (hkl) per la fase Nb_3Sn , mentre per le fasi estranee ogni etichetta è esplicitamente riferita alla fase di appartenenza.

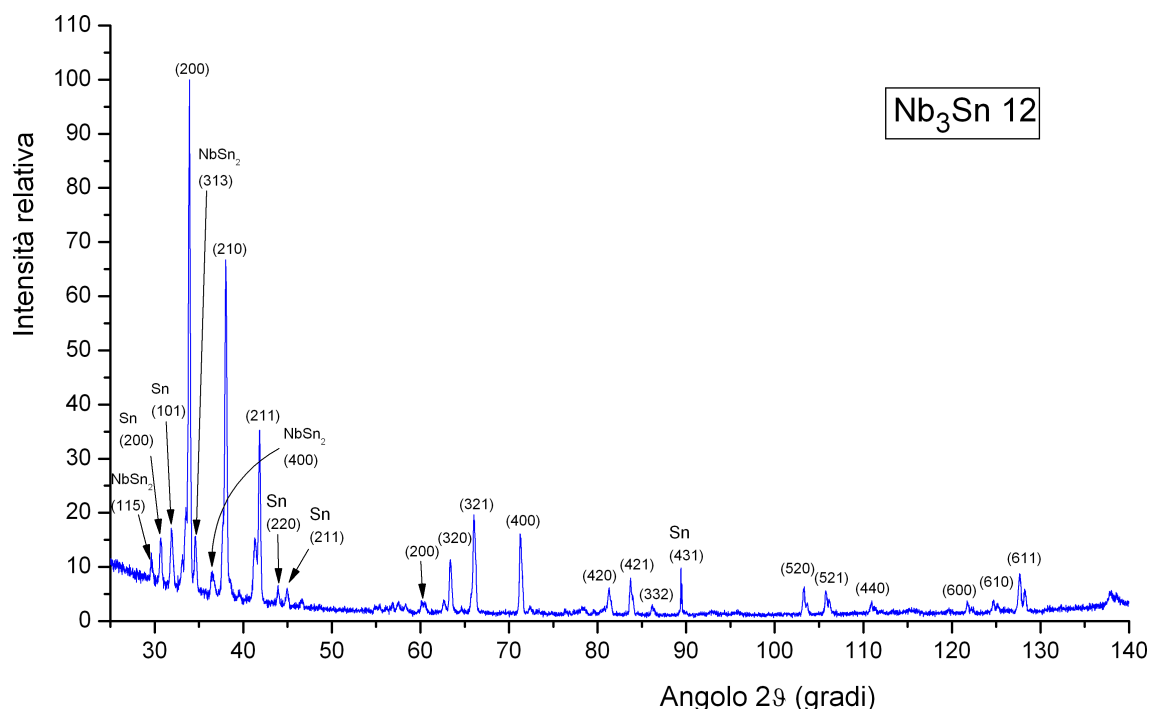


Figura 5.24: Spettro di diffrazione normalizzato del campione 12, prodotto con metodo “1 step”. Gli indici che non presentano riferimenti sono relativi alla fase Nb_3Sn .

Lo spettro di questo campione presenta un fondo molto regolare, con picchi abbastanza stretti e puliti. Oltre alla presenza di tutti i picchi relativi alla fase Nb_3Sn , ne sono stati individuati altri relativi allo Sn metallico, la cui presenza è caratteristica di questo metodo di produzione, e alla fase sovrastechiometrica $NbSn_2$, probabilmente formata in prossimità alle goccioline.

Campioni “2 step”

Di seguito sono rappresentati due spettri relativi a campioni prodotti col metodo a 2 step. In particolare, essi appartengono ai campioni 38-6 e 38-8, la cui differenza è solamente nella durata del trattamento termico (5 ore per il primo, 20 per il secondo).

Anche se questi non sono i campioni migliori, si è scelto di introdurli per completare le analisi SEM descritte sopra, e quelle SIMS che verranno descritte al paragrafo 5.6.

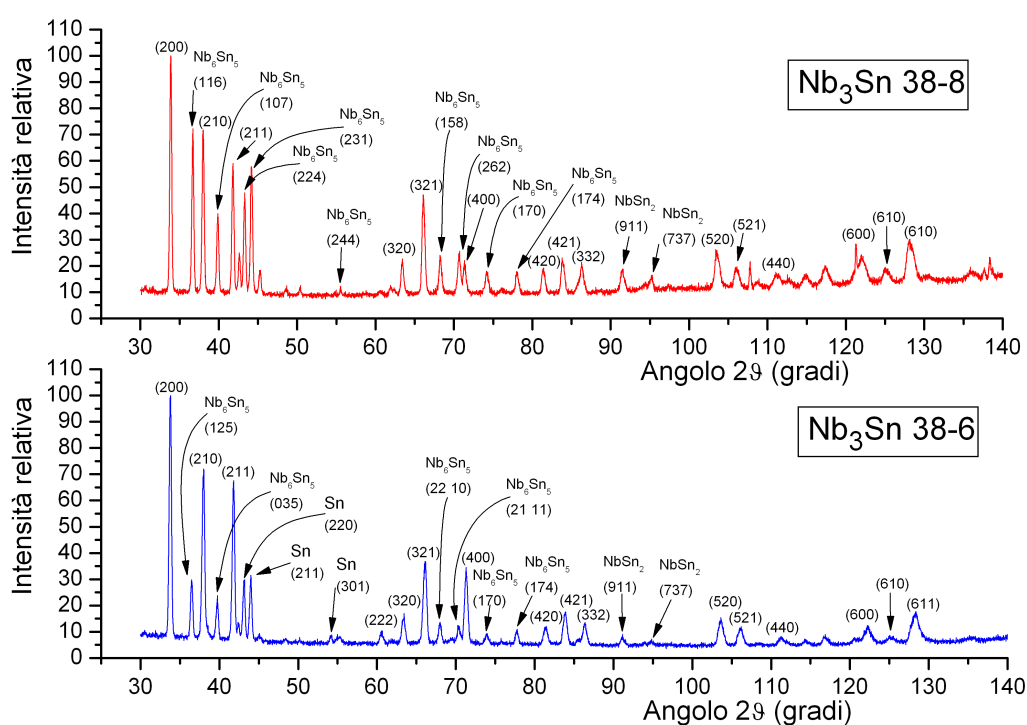


Figura 5.25: Spettri di diffrazione normalizzati dei campioni 38-6 e 38-8, a confronto, prodotti con metodo “2 step”. Gli indici che non presentano riferimenti sono relativi alla fase Nb₃Sn.

Nel campione 38-6 sono stati riscontrati tutti i picchi relativi al Nb₃Sn, oltre a quelli dello Sn residuo e della fase Nb₆Sn₅. Inoltre ci sono due picchi attribuiti al NbSn₂.

Nel campione 38-8, in modo analogo, tutti i picchi del Nb₃Sn sono presenti, ma non c'è più Sn residuo. In compenso, i picchi del Nb₆Sn₅ e del NbSn₂ sono molto più pronunciati, segno che molto probabilmente il trattamento termico prolungato induce la maggiore crescita di questa fase, a scapito dello Sn che viene diffuso.

Campioni “ibridi”

Infine, è rappresentato lo spettro di diffrazione del miglior campione prodotto col metodo ibrido, che presenta una T_c abbastanza elevata abbinata all'assenza di Sn in superficie.

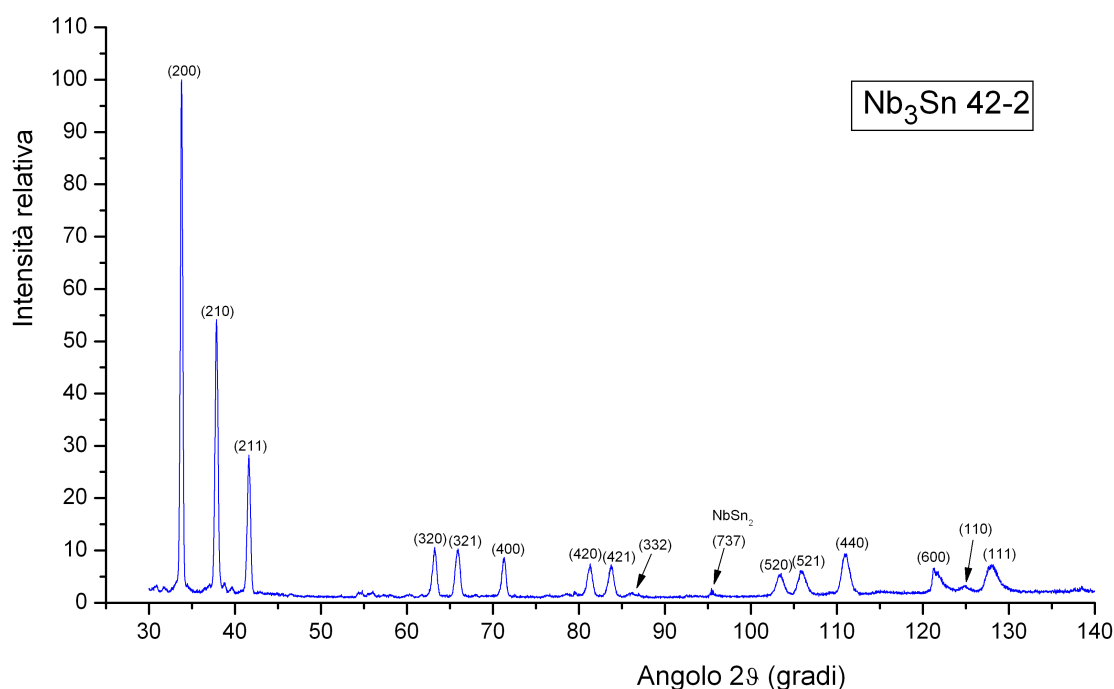


Figura 5.26: Spettro di diffrazione normalizzato del campione 42-2, prodotto mediante processo ibrido. Gli indici che non presentano riferimenti sono relativi alla fase Nb_3Sn .

Come nei casi precedenti, tutti i picchi relativi al Nb_3Sn sono presenti, con l'aggiunta di un solo picco (di intensità molto bassa) assegnato alla fase $NbSn_2$. Questo risultato è estremamente importante, in quanto testimonia la quasi totale estraneità del film alla presenza di fasi spurie.

Tuttavia, a differenza degli altri spettri, la larghezza dei picchi in questo caso è molto maggiore, soprattutto ad alti angoli. Questo può essere spiegato in termini di dimensioni dei grani cristallini che, se fossero più piccoli, e quindi più numerosi, presenterebbero una distribuzione di orientazione più ampia, con un'effetto di dispersione sulla radiazione diffratta. La ragione di una tale diversità nella struttura non è chiara, ma potrebbe dipendere dalla condizione superficiale iniziale del substrato di Nb, che influisce sul modo di crescita del film.

5.5.3 Misure su V

In figura 5.27 è rappresentato il diffrattogramma di uno dei campioni prodotti. In particolare esso è relativo al campione 3, prodotto al centro del fornello riscaldante.

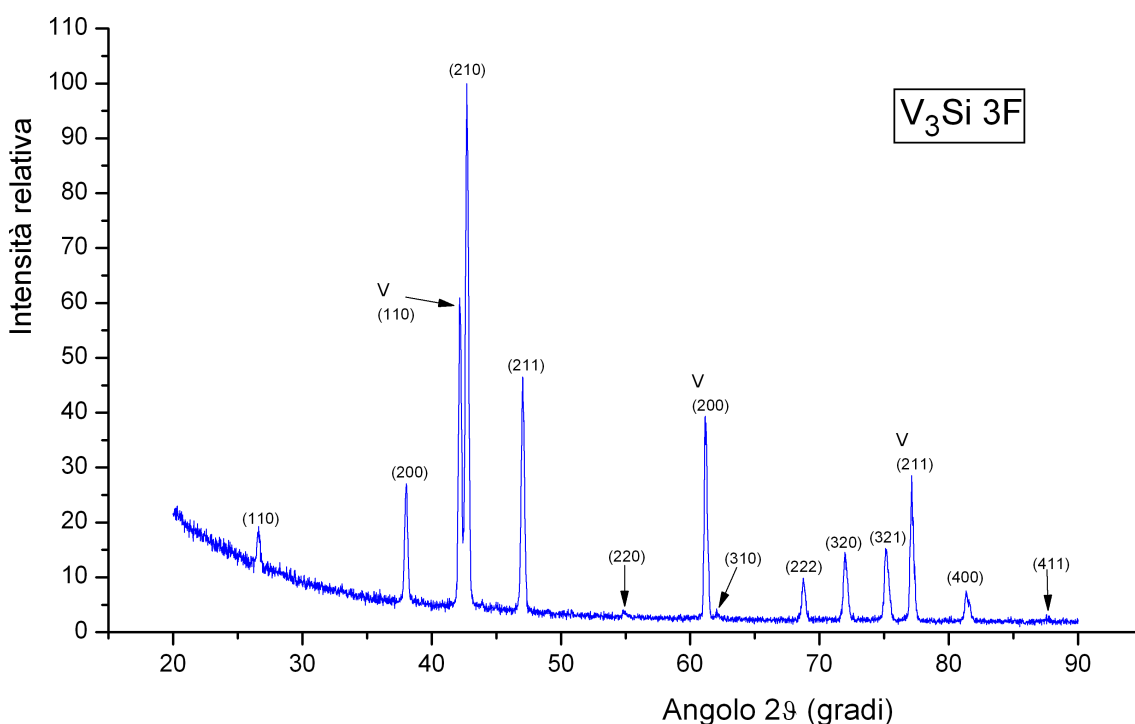


Figura 5.27: Spettro di diffrazione normalizzato del campione 3F, prodotto al centro del fornello. Gli indici che non presentano riferimenti sono relativi alla fase V_3Si .

Lo spettro è molto semplice, e comprende tutti i picchi caratteristici del del V_3Si , oltre ai tre picchi relativi al V sottostante. Questo significa che lo spessore del film è molto più sottile che nel Nb_3Sn .

La cosa fondamentale tuttavia è la estrema purezza del materiale prodotto: non vi è alcun segno che faccia ipotizzare alla presenza di fasi parassite. Questo dato conferma la validità del processo portato a termine.

5.6 SIMS

Grazie alla gentile collaborazione del professor Carnera -dipartimento di Fisica dell'Università di Padova- è stato possibile effettuare delle misure SIMS (*Secondary Ions Mass Spectroscopy*) su dei campioni di Nb_3Sn .

5.6.1 Principio di funzionamento

Il principio di funzionamento del SIMS si basa sull'analisi degli ioni prodotti dall'erosione (*sputtering*) di una parte del campione in esame ad opera di un fascio di ioni prodotto da un cannone ionico.

Il fascio spazzola una regione del campione, e il bombardamento della superficie genera, per effetto balistico, l'emissione da parte del materiale di una serie di particelle composta da atomi neutri, ionizzati, e clusters di atomi legati, anche ionizzati.

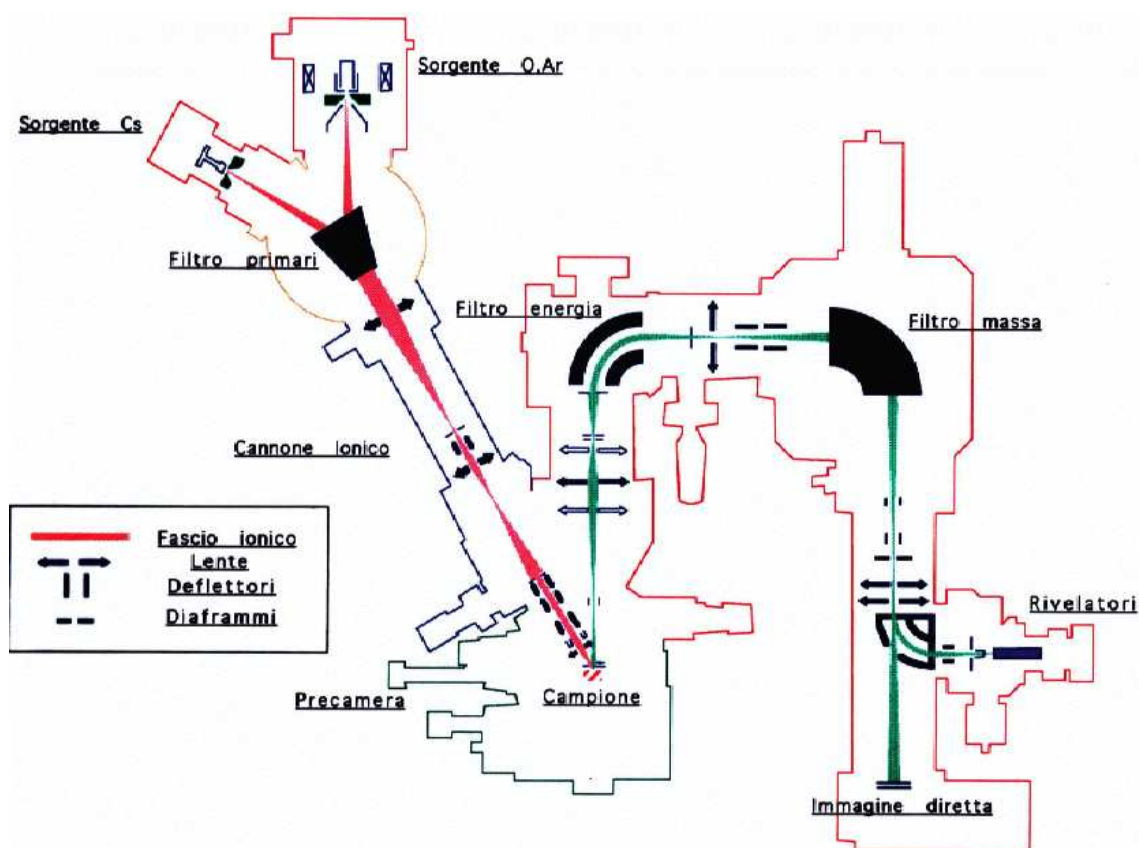


Figura 5.28: Schema rappresentativo dell'apparecchiatura SIMS impiegata nelle misure.

Gli ioni prodotti per bombardamento del campione vengono filtrati, prima in energia e successivamente in massa, rispettivamente da un filtro elettrostatico e

da uno spettrometro elettromagnetico. Il rivelatore conteggia gli ioni aventi una data massa ed energia, e permette di acquisire alternativamente uno spettro di massa, un profilo di concentrazione o un'immagine diretta (in massa) della superficie sputterata. Ovviamente, per sua stessa natura, la tecnica è distruttiva.

La misura ha carattere qualitativo e, previa acquisizione di dati relativi ad uno standard di composizione nota, anche quantitativo.

Ai nostri scopi, è servita l'acquisizione del profilo di concentrazione del Nb₃Sn al variare dello spessore.

5.6.2 Misure su Nb₃Sn

Sono stati presi in considerazione i campioni 38-6 e 38-8, prodotti assieme con un dipping di 5 minuti a 1025°C, e con un annealing a 1050°C per tempi differenti: 10 ore il primo, 20 il secondo.

E' stato utilizzato un fascio di ioni O₂⁺ avente un'energia di circa 8 KeV.

La zona soggetta a sputtering misura circa 250x250 μm², tuttavia, per evitare che le misure fossero condizionate dall'effetto cratere, l'acquisizione è avvenuta in una regione di circa 60 μm di diametro.

La tecnica è molto sensibile alla rugosità superficiale dei campioni in quanto le asperità, interferendo con il cammino degli ioni per raggiungere il filtro in energia, possono anch'esse venire erose, modificando così la resa reale nell'emissione degli ioni da parte della superficie in analisi.

La profondità mediamente erosa per il campione 38-6, misurata grazie ad un profilometro, è di 13,5 μm, ad un rate di circa 3,5 nm/secondo. Note la profondità del cratere e la velocità di erosione, è possibile convertire il grafico, da funzione del tempo a funzione dello spessore eroso, e quindi dello spessore del film.

Il campione 38-8 è stato studiato in una sessione successiva, quindi le condizioni sperimentali sono cambiate un po'. In particolare la focalizzazione del fascio ionico, che è dato dai parametri di settaggio della macchina, varia con il turno di misura; questo fatto fa sì che i dati relativi a due campioni misurati in diverse sessioni non siano immediatamente sovrapponibili.

La profondità mediamente erosa per il secondo campione è stata di 9,2 μm.

Dopo il calcolo di un integrale per scalare i dati di un campione rispetto a quelli dell'altro, è stato possibile sovrapporre i due grafici in modo da avere una comparazione qualitativa. Non è stato possibile dare un'interpretazione quantitativa delle misure, in quanto impossibilitati ad avere uno standard a concentrazione nota di Sn in matrice di Nb.

L'impiego, durante l'analisi, di una sorgente di ioni molecolari O₂⁺, unitamente all'assenza di uno standard di calibrazione, ha precluso già in partenza la possibilità di analizzare il contenuto di ossigeno nel film, cosa che sarebbe stata estremamente interessante per capire la composizione dell'inter-layer osservato al

SEM nei campioni “2-step”.

I dati acquisiti sono rappresentati in figura 5.29.

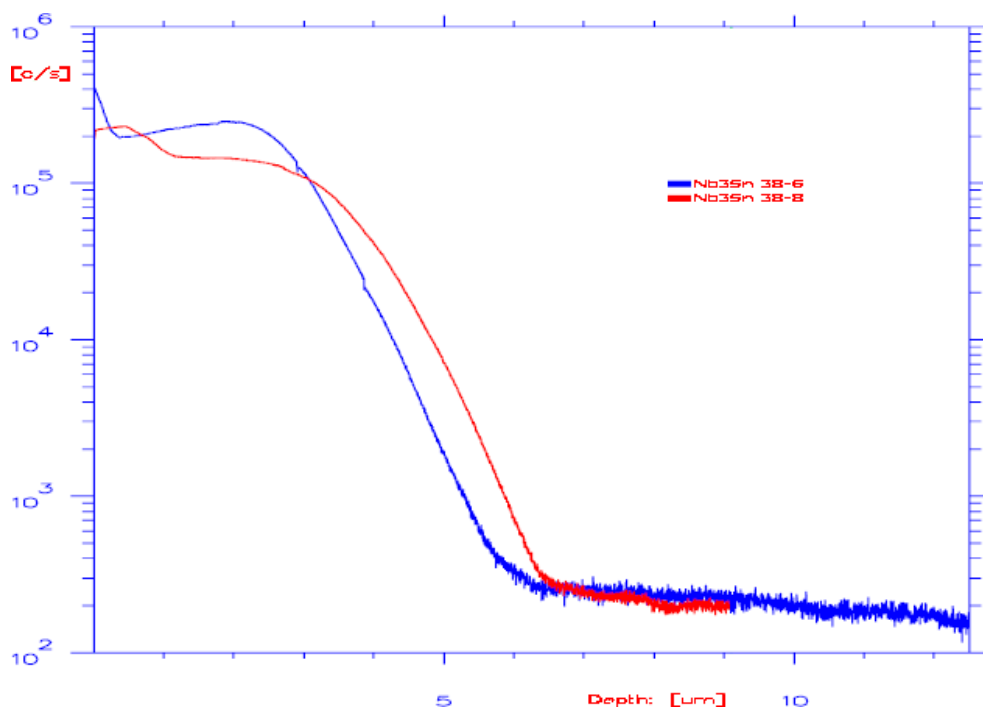


Figura 5.29: Comparazione semi-quantitativa dei profili di concentrazione, ottenuti al SIMS, dei campioni 38-6 e 38-8.

Seppur dal punto di vista esclusivamente qualitativo, si sono ricavate importanti informazioni riguardo la distribuzione dell'elemento Sn.

Il più prolungato trattamento termico del campione 38-8 porta ad un considerevole impoverimento superficiale dello Sn nell'intermetallico, a guadagno di un'ispessimento del film, seppur in modo sottostechiometrico. Infatti lo spessore nel quale si registra una quantità apprezzabile di detto metallo è di circa $5,5 \mu\text{m}$ nel campione 38-6, e di circa $6 \mu\text{m}$ (il 10% in più) nel campione 38-8. Tuttavia, si presume che il film abbia una stechiometria compresa nell'intervallo di stabilità della fase A15 solamente entro i primi $3 \mu\text{m}$ circa di spessore.

In sostanza, l'analisi ha permesso di capire che l'omogeneità dei film cambia in funzione della durata del trattamento termico post-diffusione (campioni delle serie 38 e 40), e di conseguenza cambiano anche le proprietà superconduttive del materiale, come si può vedere in tabella 3.2.

E' logico pensare che lo stesso effetto sia giocato dalla temperatura in quanto, come vedremo, esiste una proporzionalità inversa tra tempo e temperatura di annealing, a parità di caratteristiche nel film.

5.7 EMPA

Grazie alla gentile collaborazione della dottoressa Fioretti e dei suoi collaboratori -CNR - Istituto di Geoscienze e Georisorse dell'Università di Padova- è stato possibile effettuare delle misure con microsonda elettronica *EMPA* (*Electronic MicroProbe Analysis*) su un campione di Nb₃Sn.

5.7.1 Principio di funzionamento

La microsonda elettronica permette di ottenere informazioni di tipo chimico, sfruttando l'interazione di un fascio di elettroni sulla materia per produrre raggi X caratteristici degli elementi emettenti.

Lo strumento in sé è un microscopio elettronico, dove gli elettroni sparati sul campione interagiscono in modo anelastico con i diversi atomi ivi presenti. La particella del fascio, arrivata sull'atomo, può collidere con un'elettrone in un orbitale profondo e, se la sua energia è sufficiente, lo può far emettere dall'atomo, generando una vacanza. Questa viene annichilata grazie al decadimento di un elettrone da un livello energetico superiore, che nel processo emette radiazione di lunghezza d'onda caratteristica, e che dipende dal livello energetico iniziale, finale e dall'elemento chimico. Quindi un rivelatore raccoglie lo spettro X, che viene relazionato, mediante uno spettrometro, agli elementi emettitori.

Rispetto al SEM, il fascio incidente ha dimensioni circa 10 volte maggiori (il diametro della superficie analizzata è di circa 2 μm) ma la sensibilità analitica è circa 100 volte superiore (fino ai 50 ppm). La preparazione campioni, infine, avviene in modo analogo.

5.7.2 Misure su Nb₃Sn

Il campione analizzato è il numero 16.

Le misure si sono svolte eseguendo una serie di analisi lungo tre differenti linee, parallele ed attraversanti il film. In questo modo, è stato possibile acquisire una serie di punti lungo ognuna di esse, che vengono quindi a descrivere l'andamento della concentrazione dell'elemento di interesse al variare della posizione.

Tipicamente, il fascio veniva posizionato nella parte interna del film, dove solo Nb era presente, quindi una serie di misure veniva effettuata spostando il campione fuori dal fascio, in modo da poter analizzare diversi punti all'interno dello spessore del film.

La preparazione del campione è concettualmente del tutto simile a quella impiegata per i provini SEM anche se in questo caso, essendo stata effettuata da tecnici specializzati, è avvenuta con mezzi più adatti ad ottenere una superficie rifinita a livello ottico. Inoltre, a differenza dei nostri campioni SEM, non è stato

effettuato l'attacco acido finale.

Per l'analisi quantitativa, sono stati utilizzati standard di elementi puri. Le concentrazioni all'interno del campione in analisi vengono calcolate rapportando l'intensità misurata al campione a quella misurata allo standard; vengono inoltre apportate delle correzioni per tener conto del *numero atomico medio* del materiale analizzato (Z), degli effetti di *assorbimento della radiazione X* da parte del campione (A) e degli effetti di *fluorescenza secondaria* (F) del campione, a causa dell'autoeccitazione da parte della radiazione X primaria.

La concentrazione dell'elemento di interesse è calcolabile mediante:

$$\frac{C_i^x}{C_i^{std}} = \frac{I^x}{I^{std}} \cdot F_Z \cdot F_A \cdot F_F \quad (5.2)$$

dove C_i è la *concentrazione* dell'elemento i , nello standard (std) e nel campione (x), mentre I è il segnale dato dal numero di conteggi relativi all'elemento i , nel campione o nello standard.

Le misure effettuate per ogni linea sono rappresentate nelle figure 5.30, 5.31 e 5.32. L'errore su ogni punto è compreso tra l'1 ed il 2% del suo valore, per cui le barre d'errore sono state impostate al 2%.

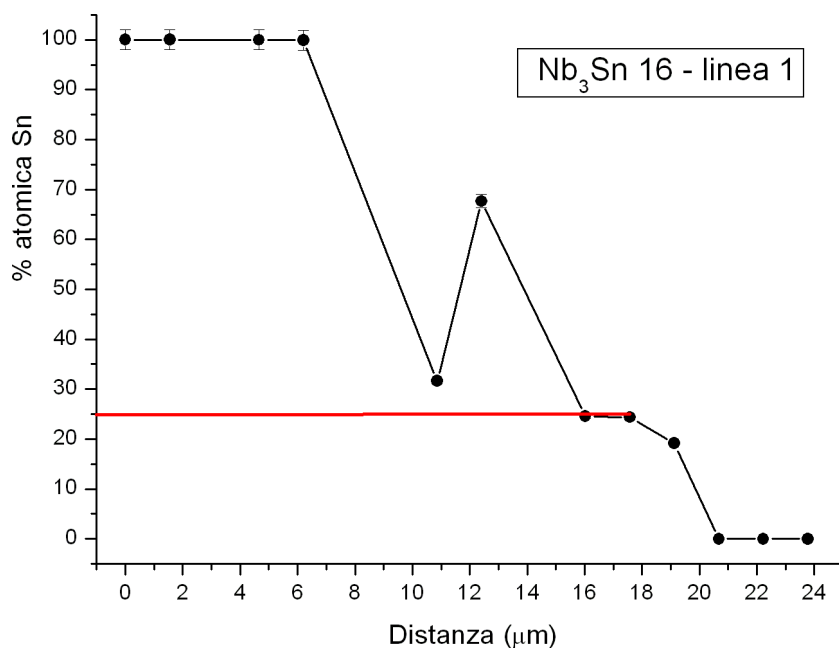


Figura 5.30: Grafico relativo alla prima linea di misura nel campione 16.

Dai grafici si ottiene un'informazione simile a quelle ottenute al SIMS. Tuttavia, in questo caso il dettaglio dell'informazione è estremamente inferiore, in quanto non è possibile prelevare un numero elevato di punti, ed inoltre l'informazione contenuta in ognuno di essi è mediata su un'area molto più estesa, dell'ordine

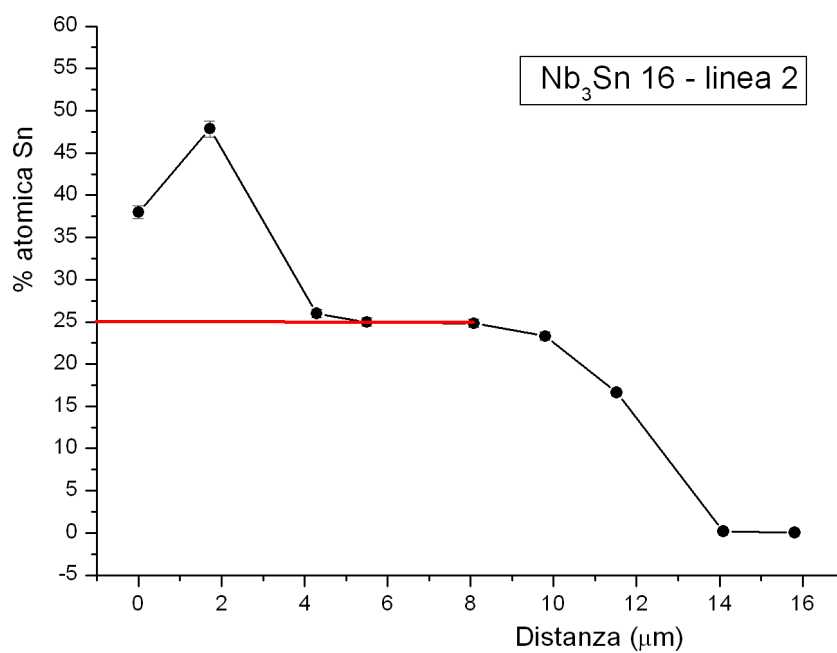


Figura 5.31: Grafico relativo alla seconda linea di misura nel campione 16.

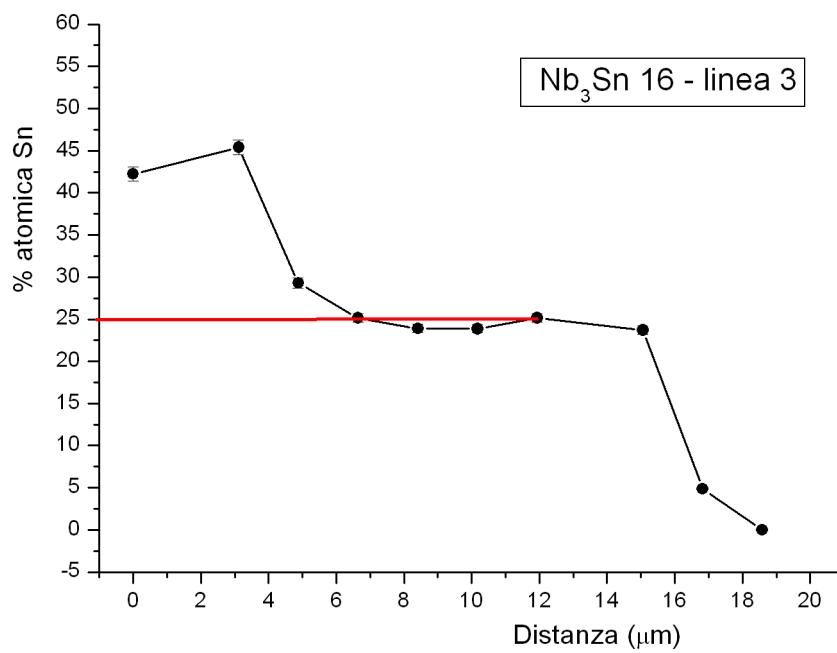


Figura 5.32: Grafico relativo alla terza linea di misura nel campione 16.

del decimo dello spessore del film.

Per quanto riguarda i dati acquisiti, lo spessore del film è di circa $10\ \mu\text{m}$, ed in particolare per la prima linea misurata, esso sembra essere affetto da inomogeneità e fessurazioni, considerando il picco ad elevato tenore di Sn. Probabilmente ciò è accaduto a causa di un'asperità presente sul film, introdotta durante il taglio, che funge da punto di accumulo.

Il film ha generalmente una buona stechiometria, ma la percentuale di Sn tende a crescere molto, verso la superficie. Nel caso della prima linea si vede chiaramente che esso era pure coperto da una goccia del metallo.

A titolo di curiosità, è stato analizzato il campione EMPA con uno SEM, entrambi relativi al campione 16, al microscopio elettronico.

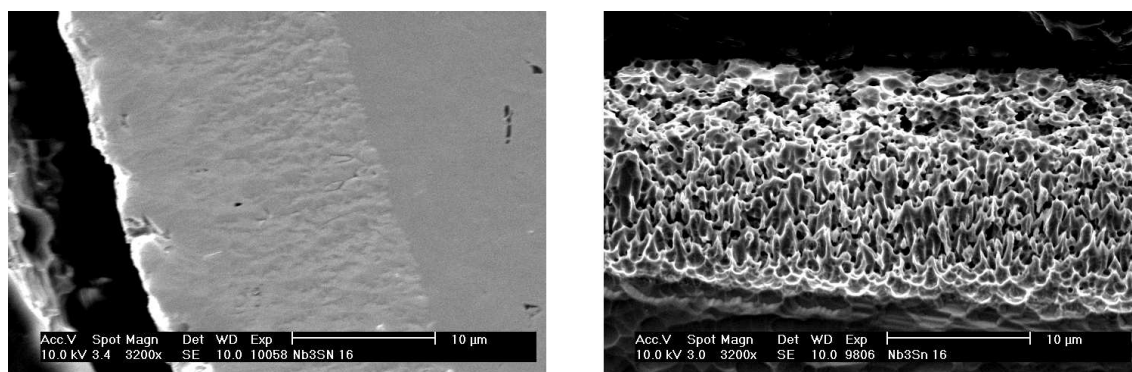


Figura 5.33: Immagine SEM del campione 16 preparato per analisi EMPA (a sinistra). Si nota l'aspetto totalmente diverso del film rispetto a quello preparato per indagine SEM (a destra).

Molto probabilmente, l'uso di media abrasivi estremamente fini (di circa $1\ \mu\text{m}$) e la mancanza del trattamento chimico impediscono al film di apparire con la sua tipica struttura granulare.

5.8 PPMS

Il PPMS (*Physical Property Measurement System*) è uno strumento polivalente in grado di fornire un gran numero di informazioni sulle proprietà elettriche e magnetiche del materiale. In particolare, esso è utile nel nostro laboratorio per effettuare misure di temperatura critica su campioni di materiali superconduttori, indagandone le caratteristiche elettriche o magnetiche.

Il sistema completo è costituito da tre componenti principali:

1. Dewar: al suo interno ci sono il magnete superconduttore (campo massimo pari a 7 T), il sistema di refrigerazione (capacità di 30 L di elio liquido) e la camera portacampioni;
2. Controller: gestisce in modo separato il magnete e tutta l'elettronica del sistema. I parametri di macchina e l'andamento della misura sono monitorabili sia dal display del controller che dal PC;
3. Pompa rotativa: serve a generare all'interno della camera di misura un vuoto sufficiente ad evitare la condensa del vapore acqueo, che danneggerebbe l'elettronica. E' inoltre indispensabile per effettuare misure sotto i 4,2 K; in particolare lo strumento permette di raggiungere gli 1,8 K.

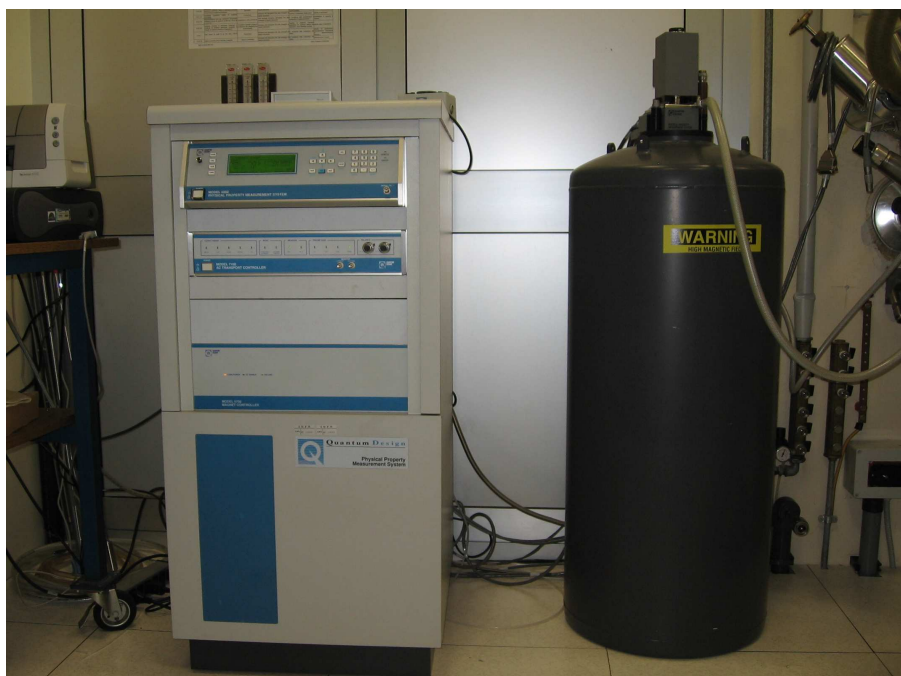


Figura 5.34: Il sistema PPMS del nostro laboratorio. A sinistra il controller, che nella parte bassa racchiude il sistema di pompaggio. A destra il dewar con, visibile in alto, la testa ACMS

E' possibile scegliere fra tre tipi di configurazione, a seconda del tipo di analisi che si vuole effettuare: *ACT* (*Alternate Current Transport*), *ACMS* (*Alternate Current Measurement System*) e *HALL*. In pratica, a seconda della diversa configurazione scelta, sono possibili misure rispettivamente di tipo resistivo, di magnetizzazione, del coefficiente di Hall.

Per quanto riguarda lo studio delle proprietà superconduttive, solamente le opzioni ACT e ACMS sono di interesse. Tuttavia, i risultati che esse forniscono sono generalmente molto diversi nel senso che, nelle analisi su superconduttori, le misure resistive portano a transizioni molto nette, mentre quelle di magnetizzazione portano a T_c leggermente più basse, e con larghezze di transizione maggiori.

Nelle misure resistive, le correnti che fluiscono sulla superficie del materiale sono maggiormente incentivate a passare attraverso percorsi preferenziali a bassa resistività. Per questo, le zone ad alta resistività e bassa T_c , come le fasi spurie, non contribuiscono alla misura. In compenso questo tipo di analisi può essere utile per capire quale sia il grado di connessione superficiale dei grani.

Nelle misure di magnetizzazione invece, tutte le fasi presenti contribuiscono al segnale da rivelare, dando un risultato completo e significativo, oltre che della superficie, anche di quello che c'è sotto. Inevitabilmente, queste perturbazioni portano alla misura di una T_c inferiore e con una larghezza di transizione maggiore rispetto alle misure resistive.

A seguito di tutte queste considerazioni, nel corso della presente tesi sono state eseguite esclusivamente misure di carattere induttivo.

5.8.1 Principio di funzionamento

L'opzione PPMS è attivabile dopo l'installazione di un sistema cavo di bobine (*coil set*) all'interno del dewar, e di una testa posta sopra di esso, che ha la funzione di sostenere il campione e di movimentarlo all'interno del coil set durante la misura.

Di fatto il PPMS è uno *squid*, costituito dal magnete esterno DC, locato nel dewar, e da quattro solenoidi all'interno del coil set: uno di eccitazione, uno di compensazione e due di misura. La bobina di eccitazione è locata esternamente rispetto a quelle di misura, e le bobine di compensazione sono avvolte nella parte esterna del coil set e collegate in serie alla bobina di eccitazione, per cui vengono alimentate assieme. Questa configurazione permette di avere un campo di eccitazione solamente nella zona campione, e di annullare le componenti di campo esterne al coil set.

Il campo magnetico esterno DC può arrivare a 7 T, quello applicato AC può variare da +10 a -10 Oe, con frequenza da 10 Hz a 10 KHz. Tuttavia, a seconda della temperatura di lavoro, l'intensità del campo AC può essere impostata a valori maggiori.

Durante la misura, la bobina di eccitazione fornisce un campo magnetico alternato, e le bobine di rivelazione risentono per induzione del campo risultante

dalla somma di quello applicato e di quello dato dalla risposta del campione. Inoltre, durante la misura quest'ultimo è mosso longitudinalmente, ad opera del motore contenuto nella stessa, lungo 5 diverse posizioni; in corrispondenza ad ognuna avviene una misura, che alla fine viene mediata in un unico valore finale, più rappresentativo.

La corrente indotta nella bobina di rilevazione viene correlata al momento magnetico nel campione, e convertita in un segnale di magnetizzazione. Lo strumento è inoltre in grado di distinguere tra la parte reale e quella immaginaria di questa grandezza, ma nel nostro caso, ai fini della mera determinazione del valore di T_c , non è importante distinguere tra i due, e così sono sempre stati analizzati i dati relativi alla parte reale.

I campioni da misurare, per poter essere immessi nel portacampioni, devono avere dimensioni massime di circa 5x5x8 mm. Vengono perciò ritagliati dal campione prodotto durante il processo diffusivo.

Le misure vengono effettuate generando una sequenza adattata alle caratteristiche del campione di interesse. In questa vengono inseriti tutti i parametri necessari, come il ciclo termico di raffreddamento e di riscaldamento, gli intervalli di temperatura nei quali si vogliono i punti, il numero e la velocità di acquisizione dei punti, l'intensità e la frequenza del campo magnetico applicato. Tipicamente la temperatura viene abbassata abbastanza velocemente (12 K/minuto) fino ai 19 K, segue una termalizzazione di 20 minuti, quindi la macchina esegue un abbassamento lento di T fino alla temperatura impostata. Le acquisizioni sono state impostate a intervalli di 0,2 K nelle zone fuori dalla transizione di interesse, e a 0,05 K in prossimità della stessa (dai 18 ai 15 K tipicamente) in modo da rendere la misura più economica sia in termini di tempo che di elio consumato¹. Tutto questo viene svolto dal software, che salva i punti all'interno di un file. Le misure sono state effettuate sfruttando i seguenti parametri:

1. Campo esterno DC: 0 T;
2. Campo di eccitazione AC: 10 Oe;
3. Frequenza del campo di eccitazione: 1000 Hz;
4. Durata dell'eccitazione per ogni acquisizione: 1 secondo.

I valori di T_c e della sua incertezza sono stati calcolati servendosi delle seguenti formule:

$$T_c = \frac{T_{90\%} + T_{10\%}}{2} \quad e \quad \Delta T_c = \frac{T_{90\%} - T_{10\%}}{2} \quad (5.3)$$

$T_{90\%}$ e $T_{10\%}$ sono le temperature alle quali la magnetizzazione del campione è pari al 90% e al 10% di quella prima dell'inizio della transizione superconduttiva.

¹Un pieno di elio nel PPMS dura tipicamente una settimana, mentre una misura acquisita con un'alta densità di punti, in un'intervallo 18-1,8 K, dura circa 48 ore.

5.8.2 Misure su Nb₃Sn

Di seguito è presente uno dei grafici più rappresentativi, che riguarda il campione 16. Per quanto riguarda i dati relativi alle condizioni di processo ed ai risultati ottenuti con le misure ACMS, si rimanda alle tabelle 3.1, 3.2, 3.3 e 3.4.

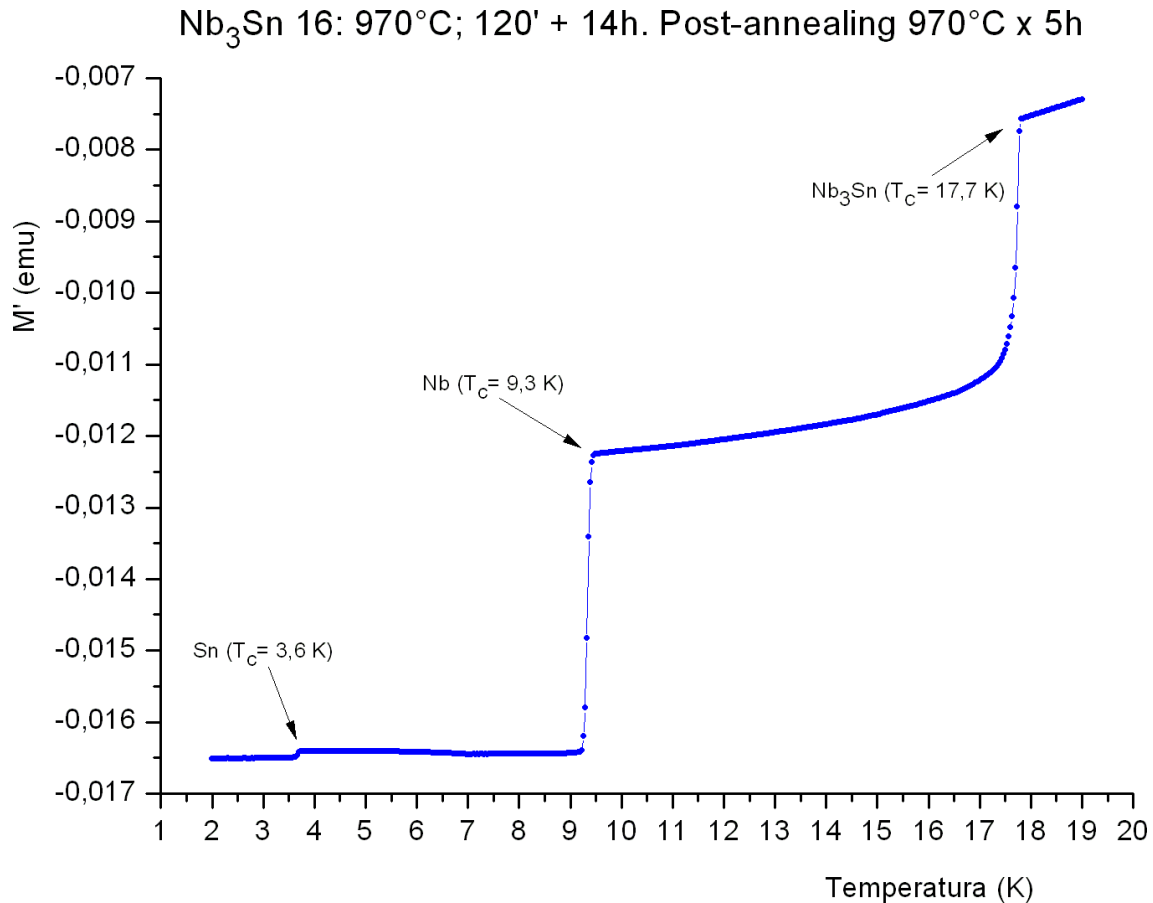


Figura 5.35: Le transizioni superconduttive del campione 16. Sono evidenti quella del Nb₃Sn (17,7 K), del Nb (9,3 K) e dello Sn (3,6 K).

Le informazioni ricavabili dal grafico sono molteplici. Innanzitutto le temperature critiche del materiale: sono presenti tre transizioni distinte. La prima (a 17,7 K) riguarda il Nb₃Sn, la seconda (a 9,3 K) è relativa al Nb metallico, la terza (a 3,6 K) allo Sn metallico residuo. Non si nota la presenza di fasi spurie, ma soprattutto si nota una transizione superconduttiva del Nb₃Sn estremamente ripida, paragonabile a quella del substrato di Nb RRR 300.

Dalla variazione della magnetizzazione si ha anche un'idea qualitativa della frazione in volume delle fasi superconduttive presenti. Ad esempio è immediato che lo Sn è presente in quantità molto piccole (le goccioline), mentre il Nb metallico, che è l'elemento base del campione, ed il Nb₃Sn, che ne ricopre quasi interamente

la superficie, presentano i segnali predominanti.

Verranno ora analizzati in dettaglio i dati relativi ai tre tipi di processo impiegati.

Misure su campioni “1 step”

Dall’analisi dati relativa a questi campioni si nota come la riproducibilità del processo, in relazione ai valori di T_c ottenuti, non sia alta, soprattutto nel caso di tempi brevi di dipping. In particolare in questi casi, per identiche condizioni di lavoro, uno scarto di 0,7 K è la norma. Tuttavia, un certo scarto potrebbe anche essere spiegato dal cambiamento della condizione superficiale del Nb di partenza, a seguito di piccole variazioni nei trattamenti meccanici e chimici.

Inoltre, se si considera che lo spesso strato di Sn che bagna la superficie, al momento dell’estrazione del campione dal bagno, rimane costante indipendentemente dal tempo di immersione e che, nel caso di dipping brevi, la diffusione iniziale all’interno del bagno è limitata, si comprende come in questa variante di processo la fase determinante non sia il dipping, ma piuttosto l’annealing.

Indipendentemente dalle altre variabili, tempi troppo lunghi di annealing sono sempre deleteri al superconduttore, in quanto la diffusione prosegue e porta ad una distribuzione dello Sn troppo estesa dentro al materiale, e con un depauperamento eccessivo in superficie (l’effetto risulta evidente, dalle analisi SIMS).

A riguardo, sono interessanti i grafici in figura 5.36, i cui dati variano tra loro solamente per il tempo di annealing.

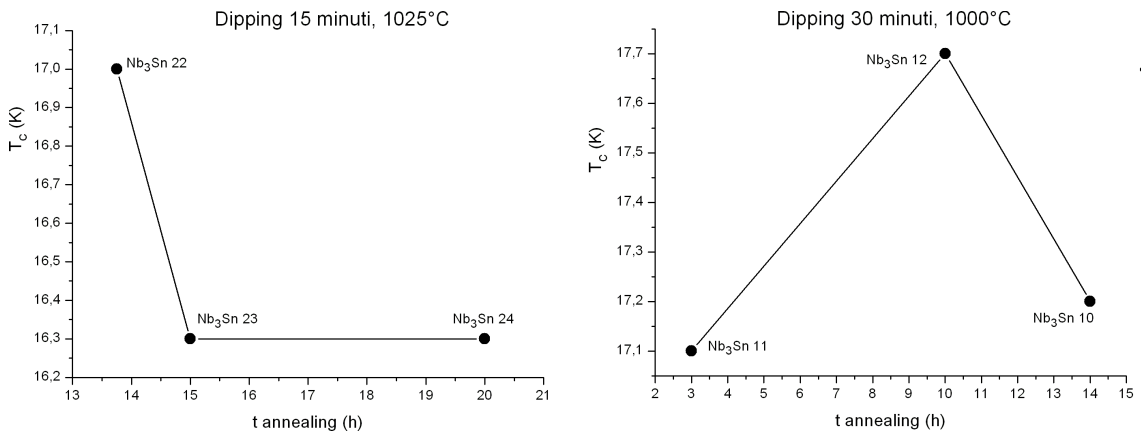


Figura 5.36: Campioni “1 step”. T_c in funzione del tempo di annealing, per differenti processi.

Si nota inoltre una proporzionalità inversa, a parità di T_c del film, fra tempo e temperatura di annealing. Infatti, per temperature crescenti la diffusione è incentivata, ed è necessario un tempo inferiore per ottenere un film con le stesse

caratteristiche. Come si vede dalla figura 5.37, l'andamento della T_c è simile a quello osservato aumentando il tempo di annealing.

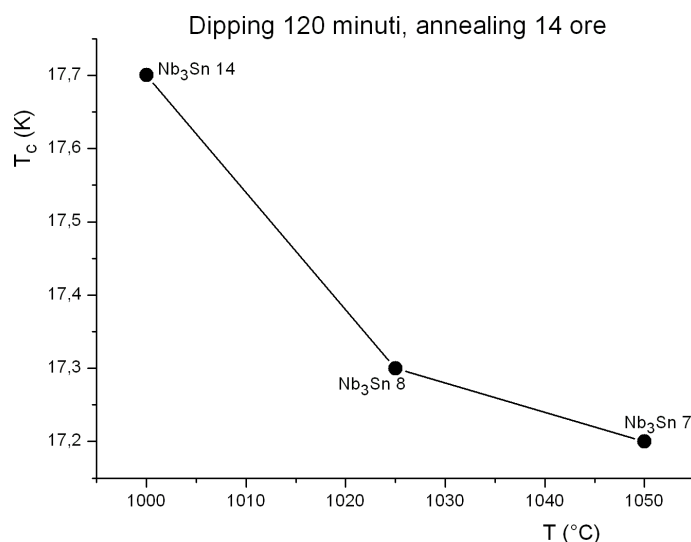


Figura 5.37: Campioni “1 step”. T_c in funzione della temperatura di annealing, per differenti processi.

Un dipping molto lungo porta ad avere una maggiore insensibilità del materiale al successivo trattamento termico, che può essere protratto fino a circa 14 ore, a differenza delle 10 ore al massimo relative ai dipping più brevi.

Dai dati relativi al processo “1 step” emerge quindi che i migliori risultati, sia in termini di T_c che di riproducibilità del processo, si sono ottenuti per tempi di dipping di almeno 30 minuti e con annealing di circa 10 ore, mentre la temperatura di processo dev'essere di 1000°C al massimo.

Misure su campioni “2 step”

Nonostante le inferiori T_c registrate, anche per il processo in assenza di vapori valgono delle considerazioni generali già viste: la proporzionalità inversa tra tempo e temperatura di annealing è ancora verificata. Inoltre, per temperature inferiori ai 1000°C la rimozione dello Sn superficiale non è più garantita, e questo esclude di fatto tutti i trattamenti protratti al di sotto di tale valore.

In figura 5.38 è rappresentata la relazione della T_c dei campioni della serie 39, prodotta con 10 ore di annealing, in funzione della temperatura di annealing.

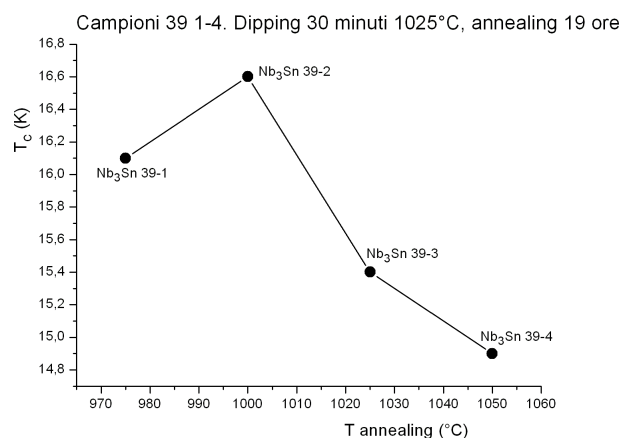


Figura 5.38: Campioni “2 step”. T_c in funzione della variazione sistematica della temperatura di annealing.

Si nota come la temperatura ottimale porti ad un picco di T_c a 1000°C, mentre per temperature maggiori il calo è molto pronunciato.

In figura 5.39 sono rappresentate le relazioni della T_c dei campioni delle serie 38 e 40 in funzione del tempo di annealing.

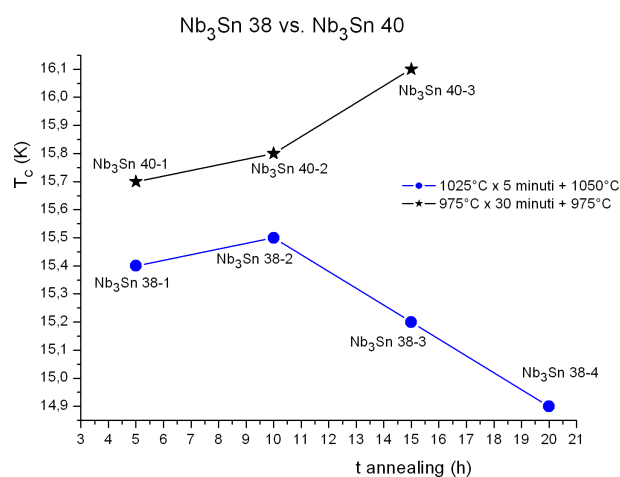


Figura 5.39: Campioni “2 step”. T_c in funzione della variazione sistematica del tempo di annealing per due serie di campioni prodotti con identiche condizioni di dipping.

Si osserva chiaramente la proporzionalità inversa fra tempo e temperatura di annealing: a bassa temperatura sono necessari tempi lunghi per completare la diffusione all’interno del film mentre, ad alta temperatura, oltre le 10 ore il film comincia ad impoverirsi troppo.

Una cosa interessante osservata è che, a parità di T_c , i campioni prodotti con un dipping a temperatura più bassa presentano una transizione più netta, quindi con una maggiore omogeneità nella stechiometria del film (si vedano i dati relativi ai campioni 39-1 e 40-2 in tabella 3.2).

Ciò potrebbe essere correlato al maggior controllo cinetico della reazione di diffusione, che permetterebbe di “dosare” meglio il metallo fuso all’interno del film in crescita, evitandone un accumulo eccessivo.

Concludendo, il tempo ottimale di dipping è compreso tra 15 e 30 minuti, mentre per l’annealing sono sufficienti 10 ore. La temperatura dev’essere di 1000°C. Variazioni di questi parametri portano a presenza di goccioline o ad una eccessiva diffusione dello Sn, con perdita di proprietà superconduttive.

Un problema relativo ai campioni prodotti, in particolare quelli denominati “2 step”, è la bassa omogeneità composizionale del Nb₃Sn che li ricopre. Ciò è stato messo in luce misurando porzioni diverse dello stesso campione, in particolare al centro e vicino alla goccia di Sn residuo: quello che si è visto è che la presenza di Sn porta a regioni a diversa T_c , ed in particolare a proprietà migliori.

Ciò è spiegabile considerando che il trattamento termico in assenza di crogiolo non permette al materiale appena formato di compensare lo Sn che dalla sua superficie diffonde verso il Nb. In questo caso si ha un impoverimento del metallo nel film, che divenendo sottostechiometrico porta ad avere delle temperature critiche inferiori a quelle del processo ad 1 step. Nella zona della (e vicino alla) goccia tuttavia, lo Sn è ancora presente (o arriva per capillarità) così che il film cresce con una stechiometria più corretta, e ha -localmente- migliori proprietà.

In tabella 5.1 sono riportate le misure su sezioni diverse dello stesso campione: al centro, nella zona capillarità e nella goccia. Si noti come all’aumentare della quantità di Sn disponibile non solo le proprietà superconduttive migliorino, ma anche la transizione stessa diventi molto più netta. Questo significa che il materiale è cresciuto in modo più uniforme, per quanto riguarda la composizione, e quindi con una stechiometria più corretta all’interno del film.

| Sezioni differenti di uno stesso campione | | | | |
|---|-------------------------------------|---------------------------------|------------------------------|------------------|
| Campione n° | T_{dipp} (°C) t_{dipp} (min) | T_{ann} (°C) t_{ann} (h) | T_c (K) T_c onset (K) | ΔT_c (K) |
| 38-5 | 1025 5 | 1050 5 | 15,4 16,7 | 1,03 |
| 38-5 capillarità | 1025 5 | 1050 5 | 15,6 16,4 | 0,66 |
| 38-5 goccia | 1025 5 | 1050 5 | 16,3 16,7 | 0,38 |

Tabella 5.1: T_c di diverse sezioni di uno stesso campione

I campioni dal 30 al 36 sono stati preparati mediante immersione diretta nel bagno senza termalizzazione. Questa è stata la presunta causa di una serie di valori scadenti di temperatura critica.

Il problema dovrebbe risiedere non tanto nella contaminazione chimica², quanto piuttosto nella formazione di vuoti all'interno del materiale in formazione, a causa del desorbimento micro-bolle di H_2 dal Nb, che avrebbero disturbato la struttura del materiale in crescita.

Per dare una spiegazione alle basse T_c di questi campioni rispetto a quelli “1 step” è utile sfruttare i risultati già discussi nelle analisi SEM: la struttura dei film “2 step” è totalmente differente rispetto a quella dei campioni “1 step”. Uno dei motivi validi per spiegare questo fatto è che l'apertura della camera, per la rimozione del crogiolo, comporta una tale contaminazione dello Sn che bagna il campione, da parte dell'ossigeno, che lo Sn stesso non riesce più a diffondere nello stesso modo.

Per verificare la riproducibilità del processo, ne è stato portato avanti uno nelle stesse identiche condizioni impiegate in un ottimo campione prodotto in presenza di vapori di Sn (campione 41-1, ripetizione del campione 12). Il risultato ha mostrato una T_c di 17,0 K anziché di 17,7.

Pur considerando una riproducibilità del processo limitata, ci si è chiesti se tale discrepanza non fosse attribuibile alla staratura del termometro dello strumento. Tuttavia, essendo le transizioni del Nb a 9,3 K per tutte le misure, le ipotesi più probabili sono che, come già accennato, i processi preparatori dei campioni siano differiti nel tempo portando il film a crescere in modo diverso. In realtà, l'immagine SEM in figura 5.21 dimostra che le condizioni di crescita del film sono rimaste invariate, per cui la seconda ipotesi, più temibile, è che qualcosa all'interno del bagno di Sn sia cambiato, forse a causa della contaminazione, a seguito

²Come vedremo nel prossimo paragrafo, la formazione di idruri nel Nb a temperatura ambiente richiede una altissima concentrazione di H_2 , mentre diventa più favorita raffreddando il metallo

dei ripetuti cicli termici, del bagno di Sn da parte degli elementi ferromagnetici (Ni e Fe) costituenti la camera.

Infine, per verificare la reale necessità di un trattamento di annealing sulla formazione del film, è stata eseguita una misura sul campione 40-0, a seguito del solo dipping. Il risultato è stato migliore di tutti gli omologhi campioni che hanno subito annealing (la T_c è superiore di almeno 0,2 K, con una transizione considerevolmente più stretta).

Ovviamente la massiccia presenza di Sn in superficie escluderebbe a priori questo campione dalle applicazioni RF, tuttavia questo ribadisce ancora una volta che l'unico modo, per il materiale, di migliorare la T_c è quello di continuare la diffusione in abbondante presenza di Sn.

Misure su campioni “ibridi”

Sulla base degli esperimenti in presenza o meno di Sn nella fase di annealing, per combinare le caratteristiche positive di ciascun processo è stata inaugurata una procedura ibrida.

Come auspicato, è stato possibile ottenere una buona T_c accoppiata all'assenza di Sn residuo in superficie (salvo alla base dei campioni).

Il campione 42-2 in particolare, prodotto con un dipping di 30 minuti a 975°C, a trattato poi alla stessa temperatura per 2 ore in presenza di Sn e per 5 in assenza, presenta una superficie molto omogenea, conservando una temperatura critica di 16,6 K, con un onset di 17,0 K, e una transizione abbastanza stretta (0,28 K).

Nonostante una temperatura di annealing così bassa, la superficie del campione non presenta goccioline. Ciò probabilmente a causa di una finitura superficiale migliore dei substrati di Nb prodotti.

Inoltre, risulta più difficile conciliare le richieste di assenza di goccioline di Sn e di una temperatura critica accettabile, in quanto vi è una combinazione molto più ristretta dei parametri di processo in grado di portare a buoni risultati.

Misure su campioni trattati chimicamente

L'analisi dei campioni sui quali è stato effettuato il trattamento chimico per la rimozione dello Sn mostra che in ogni caso vi è un calo delle proprietà superconduttive, tuttavia vi è un minimo in questo calo, sia in termini di T_c che di ΔT_c , per il trattamento condotto a 40°C.

Per quanto riguarda il successivo trattamento termico, esso sembra avere un effetto benefico solamente per i film che hanno subito un trattamento chimico più energetico.

In figura 5.40 è rappresentato l'effetto di entrambi i trattamenti, sia sulle T_c che sulle ΔT_c ,

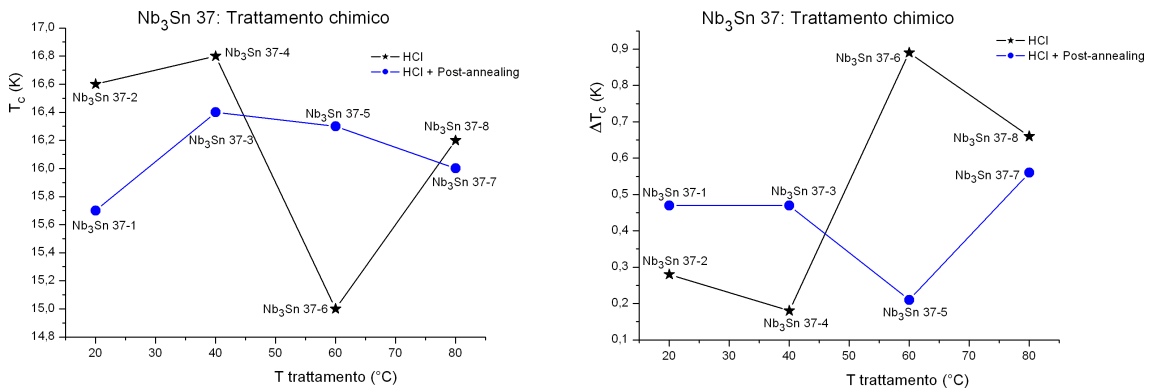


Figura 5.40: Trattamento chimico su Nb₃Sn, in presenza o meno di post-annealing. A sinistra le T_c rilevate, a destra lo scarto rispetto a quella originaria (16,9 K).

5.8.3 Misure su V_3Si

In figura 5.41 è rappresentata una transizione del campione 3. Sono evidenti le transizioni del V_3Si e del V , e si nota la totale assenza di fasi spurie.

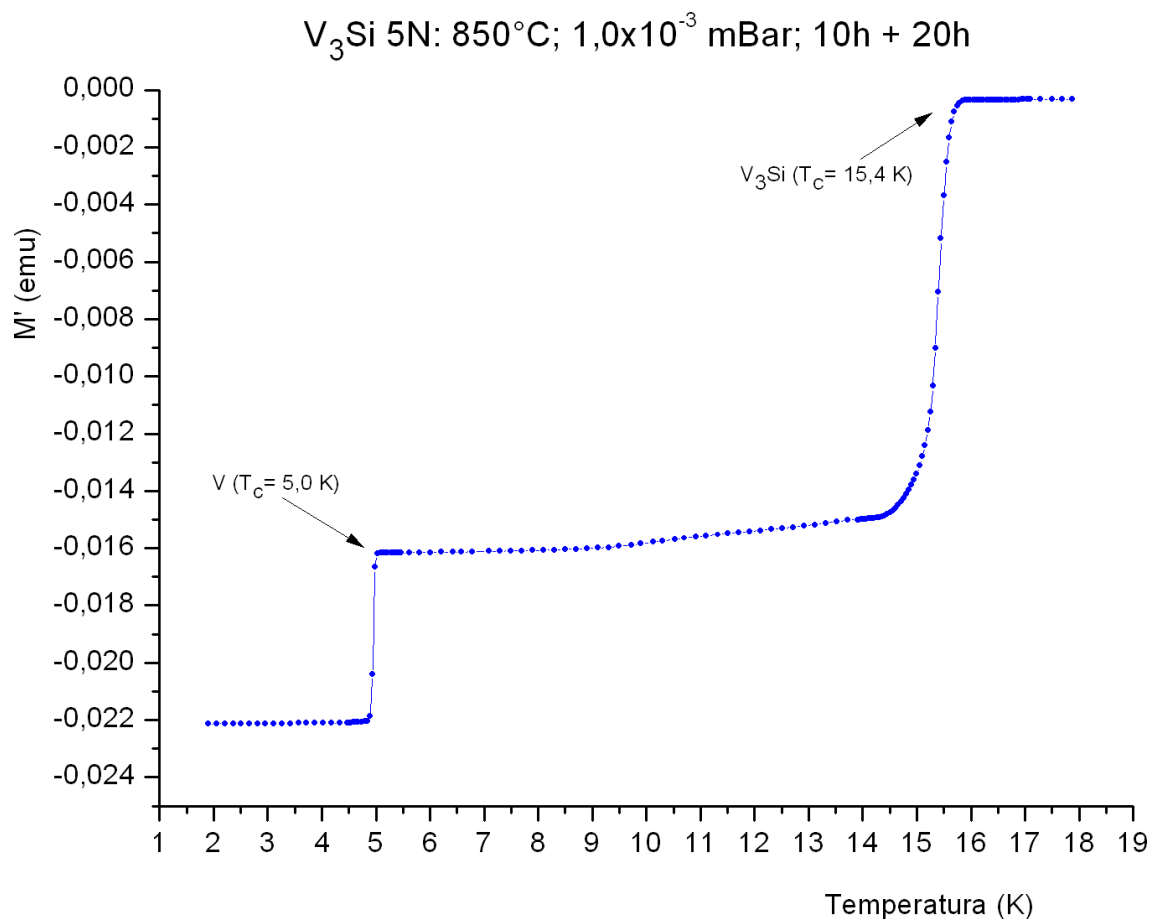


Figura 5.41: Le transizioni superconduttive del campione 5N. Sono evidenti quella del V_3Si (15,4 K) e del V (5,0 K).

Anche se sono stati prodotti un numero limitato di campioni, è stato possibile trovare una relazione tra la T_c degli stessi e la temperatura di processo per campioni prodotti tutti con una pressione di SiH_4 di $5,0 \cdot 10^{-4}$ mBar, e con tempi di 10 ore di silanizzazione e 20 di annealing.

Il grafico relativo a questi dati è presente in figura 5.42

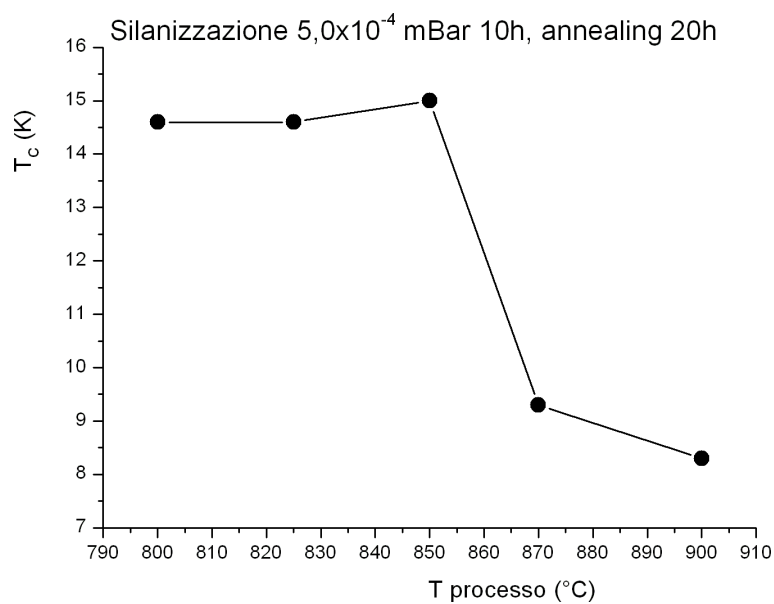


Figura 5.42: La relazione tra T_c e temperatura di processo, per i campioni prodotti con 10 ore di silanizzazione e 20 di annealing, a $5,0 \cdot 10^{-4}$ mBar di SiH_4 .

Al crescere della temperatura, il processo sembra migliorare leggermente la T_c , che presenta un massimo a 850°C . Oltre tale temperatura, i campioni prodotti presentano un brusco calo di prestazioni, molto probabilmente a causa di contaminazioni da parte del Cu dei contatti elettrici del sistema riscaldante.

5.9 Misure RF

Le cavità risonanti vengono caratterizzate misurando il fattore di merito al variare del campo accelerante applicato, cioè al variare dell'energia immagazzinata nel risonatore. Si ottengono così informazioni sia riguardo al rendimento energetico del dispositivo che riguardo al massimo potere accelerante nei confronti di una particella carica.

5.9.1 Principio di funzionamento

La cavità eccitata in condizioni di risonanza contiene dell'energia immagazzinata sotto forma di onde elettromagnetiche stazionarie. Queste onde sono la conseguenza di correnti che circolano sulla superficie del materiale, all'interno di uno spessore che dipende della penetrazione dei campi.

Attraverso una misura del fattore di merito della cavità è possibile determinare sperimentalmente il valore della resistenza superficiale del materiale.

La dipendenza è data dalla relazione 1.16, qui riassunta:

$$Q(T) = \frac{\Gamma}{R_s(T)}$$

dove Γ è il fattore di geometrico della cavità, che dipende esclusivamente dalla geometria e dalla configurazione dei campi [6].

Per le cavità 6 GHz di Nb, con $\Gamma \approx 270\Omega$, il Q teorico è di circa $6,7 \cdot 10^7$.

Dopo il raffreddamento della cavità sotto la sua temperatura critica, è possibile procedere con la misura in radiofrequenza.

Il primo passo da effettuare è la determinazione della frequenza di risonanza ω_0 , per mezzo di una scansione in frequenza. La cavità viene alimentata con uno stimolo RF tramite un'antenna (*coupler*) posta all'interno del risonatore. Una minima parte (trascurabile) di questa energia viene raccolta da una seconda antenna (*pickup*). Al variare della frequenza di lavoro, l'energia immagazzinata è massima in condizioni di risonanza, e pertanto sul segnale in uscita è possibile ricavare il picco di risonanza e determinarne sperimentalmente la frequenza.

Interrompendo l'alimentazione RF in ingresso alla cavità, il segnale in uscita decade in modo esponenziale secondo una costante di tempo τ . Da questo valore è possibile ricavare il fattore di merito del risonatore, secondo:

$$Q_{loaded} = \omega_0 \tau \quad (5.4)$$

Questo appena ricavato è definito Q_{loaded} anziché Q in quanto, al tempo di decadimento così misurato, contribuiscono anche le resistenze di carico del generatore spento, connesso alla cavità attraverso l'antenna del coupler, e le attenuazioni dei cavi. E' quindi necessario tenere conto di queste correzioni misurando il coefficiente di accoppiamento delle antenne verso la cavità ed eseguendo la calibrazione

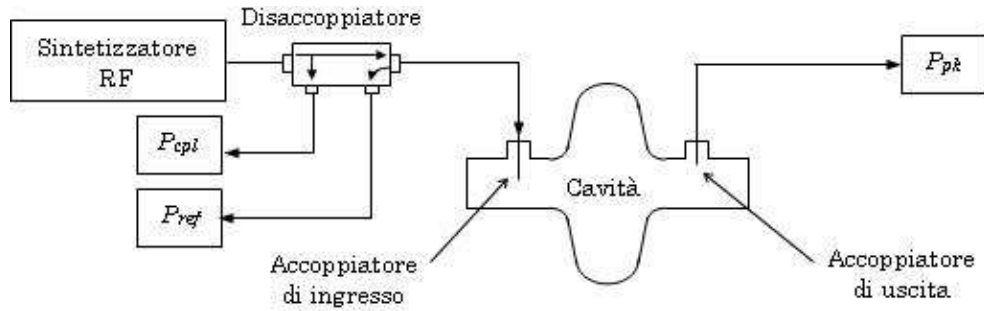


Figura 5.43: Schema del sistema di accoppiamento del segnale RF con la cavità.

dei cavi.

Il coefficiente di accoppiamento esterno β , per ciascuna delle antenne, vale:

$$\beta_i = \frac{Q_0}{Q_i} = \frac{P_i}{P} \quad (5.5)$$

dove Q_i è il *fattore di merito* dell'antenna i in esame, ed è definito dal rapporto tra la *potenza uscente dalla cavità* P_i attraverso l'antenna i -esima e la *potenza totale dissipata* P dalla cavità.

Quello che si cerca di ottenere nelle misure è $\beta_{pickup} \ll 1$, in modo da non perturbare il funzionamento del risonatore, e $\beta_{coupler} \approx 1$ (*accoppiamento critico*), in modo da fornire alla cavità un'energia appena sufficiente per mantenerla completamente carica. In altre parole, in queste condizioni il segnale immesso serve solo a compensare le perdite che avvengono alla superficie.

Il sistema di misura delle cavità è pertanto dotato di un micromanipolatore, con cui è possibile regolare la posizione del coupler, in modo da migliorare l'accoppiamento ed abbassare la potenza riflessa derivante da un eccesso (o difetto) di potenza in ingresso al risonatore.

Sperimentalmente si determina $P_{coupler}$, P_{pickup} e τ . Queste misure vanno eseguite a valori di campo molto bassi, in modo da ricavare Q_{loaded} (dall'eq. 5.4) e $\beta_{coupler}$ (dall'eq. 5.5).

Aumentando l'intensità del segnale RF in ingresso, nota P_{pickup} e calcolata P , secondo:

$$P = P_{input} - P_{reflected} \quad (5.6)$$

si calcola Q_0 dalla:

$$Q_0 = (1 + \beta) Q_{loaded} \quad (5.7)$$

e quindi anche E_{acc} dalla:

$$E_{acc} = \frac{1}{L} \sqrt{\frac{r}{Q} P_{pickup} Q_{pickup}} \quad (5.8)$$

ove

$$Q_{pickup} = \frac{Q_0}{\beta_{pickup}} \quad (5.9)$$

La potenza immessa viene aumentata progressivamente. In questa fase il valore di Q_0 viene ricavato senza eseguire una misura di decadimento del segnale, ossia da direttamente da:

$$Q_0 = \frac{Q_{pickup} P_{pickup}}{P} \quad (5.10)$$

Il massimo valore raggiungibile è determinato dalla potenza generata dall'amplificatore, dal Q della cavità (cioè dal calore generato per fenomeni resistivi), dalla conducibilità termica del materiale e dalla capacità di smaltimento del calore da parte del bagno.

5.9.2 Preparazione della cavità

La cavità che dev'essere misurata proviene da una serie di lavaggi atti ad avere una superficie interna il più pulita possibile dai residui dei trattamenti chimici, elettrochimici o di formazione del film.

La procedura per l'assemblaggio sul sistema di misura è estremamente delicata, in quanto è molto alto il rischio di contaminazione. Per questa ragione, la cavità viene trasferita nella camera bianca di classe 1000 ancora all'interno del recipiente di lavaggio. L'accesso alla camera avviene previa vestizione con una apposita tuta integrale, con dei copri-scarpe, con una mascherina e con due paia di guanti, il primo in acrilico-nitrile e il secondo in polietilene.

Durante l'assemblaggio, la cavità viene estratta dal bagno di etanolo, risciacquata ancora internamente con alcool e assemblata al sistema di misura. Questo è costituito da due parti distinte, ognuna delle quali è provvista di condotto di pompaggio e monta un'antenna in rame OFHC collegata a dei passanti RF da vuoto. La parte principale monta l'antenna coupler, su di un soffietto che ne permette un'escursione di circa 50 mm all'interno della cavità; la parte più piccola monta il pickup, e contiene il condotto di pompaggio per evacuare il sistema; quest'ultimo viene collegato alla parte principale mediante una connessione VCR. La cavità viene introdotta tra le due parti, chiudendo così il circuito da vuoto. La tenuta alle estremità avviene per mezzo di un filo di Indio, che viene posto alle flange e che va in battuta sui due elementi del sistema di misura. Quindi l'applicazione ad ogni flangia di quattro mezzelune forate permette di fissare completamente la cavità, mentre la tenuta da vuoto è assicurata dall'In deformato tra le flange ed il sistema di misura.

A questo punto il sistema viene evacuato, in modo da limitare la formazione di ossido sul Nb, collegandolo alle pompe (turbomolecolare Varian V70 e Varian TriScroll) mediante un soffietto, quindi vengono ripristinate tutte le connessioni RF, e viene installato uno schermo metallico attorno alla cavità, in modo da evitare l'intrappolamento delle linee di flusso del campo magnetico terrestre, che porterebbero alla generazione di aree normalconduttive.

Raggiunto un vuoto stabile, che per questo sistema -considerandone la complessità e la bassa conduttanza- è tipicamente di $7\text{-}9\cdot 10^{-7}$ mBar, se le operazioni di taratura e di misura a caldo sono state effettuate è possibile raffreddare la cavità. Questa operazione viene effettuata immergendo completamente il sistema di misura all'interno del dewar di He liquido, per cui le misure di Q (E_{acc}) saranno tutte automaticamente relative a 4,2 K.

Il raffreddamento per le misure delle cavità in Nb viene eseguito molto velocemente, in quanto questo metallo presenta una reattività particolare nei confronti dell' H_2 , a bassa temperatura.

Infatti, come accennato nel paragrafo 3.4.1, la presenza di NbH è un problema, e sebbene a temperatura ambiente la reazione di idrurazione non sia presente, a bassa temperatura essa diventa veloce e con una conversione pressoché totale dell' H_2 adsorbito; ad esempio a 150 K bastano solamente 2 ppm di H_2 per avere la reazione. Fortunatamente, sotto i 60 K la diffusione dell' H_2 viene inibita, e la formazione della fase parassita si blocca. Perciò, anche se la cavità Nb3 è stata trattata termicamente dopo la pulizia chimica, per evitare problemi dovuti a tracce residue di H_2 è stato comunque ritenuto opportuno fare in modo da avere un transito il più veloce possibile attraverso la finestra di formazione di idruro.



Figura 5.44: Il sistema di pompaggio per le misure in radiofrequenza, con lo schermo magnetico. A destra, particolare dell'assemblaggio della cavità.

5.9.3 Misure su cavità di Nb

Sono state eseguite diverse misure sulle cavità in puro Nb.

La prima è stata effettuata sulla cavità Nb K-III, trattata chimicamente durante una precedente esperienza.

Le successive riguardano la cavità Nb3 preparata dal candidato, che ha subito tutti i trattamenti di cui al paragrafo 3.4. In, particolare le misure sono state effettuate dopo ogni stadio di pulizia chimica (*BCP - Buffered Chemical Polishing*) od elettrochimica (*EP - ElettroPolishing*).

Giusto per dare un orientamento sulle massime potenzialità teoriche di un dispositivo risonante a 6 GHz, da considerazioni che comprendono il tipo di materiale e la forma della cavità, si ricava un Q massimo di circa $6,7 \cdot 10^7$.

Misura cavità Nb K-III

A titolo di confronto con le nuove procedure di pulizia messe in atto durante la tesi, è stata effettuata una misura su una cavità trattata tempo fa con miscela acida 1:1:1 per 30 minuti a flusso pulsato, alla quale è seguito un trattamento termico a 800°C di circa tre quattro ore.

Il Q iniziale è di circa $3 \cdot 10^7$, e la misura termina a $6,8 \text{ MV/m}$ con un Q di $2,6 \cdot 10^7$, quindi esso rimane essenzialmente costante.

Misura cavità Nb3 dopo pulizia chimica

La cavità Nb3 è stata trattata termicamente, a differenza della Nb K-III, sia prima che dopo il trattamento chimico.

Il Q iniziale è di circa $3,6 \cdot 10^7$, e la misura termina, a causa del quenching, a $7,2 \text{ MV/m}$ con un Q di $2,2 \cdot 10^7$.

In questo caso esso ha un comportamento leggermente decrescente, per cui la cavità sembra dissipare leggermente di più rispetto alla Nb K-III, ma permane fino a campi acceleranti più elevati, Inoltre il comportamento è essenzialmente lineare.

Considerando i due tipi di trattamenti effettuati, si può concludere che il trattamento di firing, effettuato solamente sulla Nb3, è da considerarsi ininfluenza ai fini delle proprietà RF, o se non altro troppo blando.

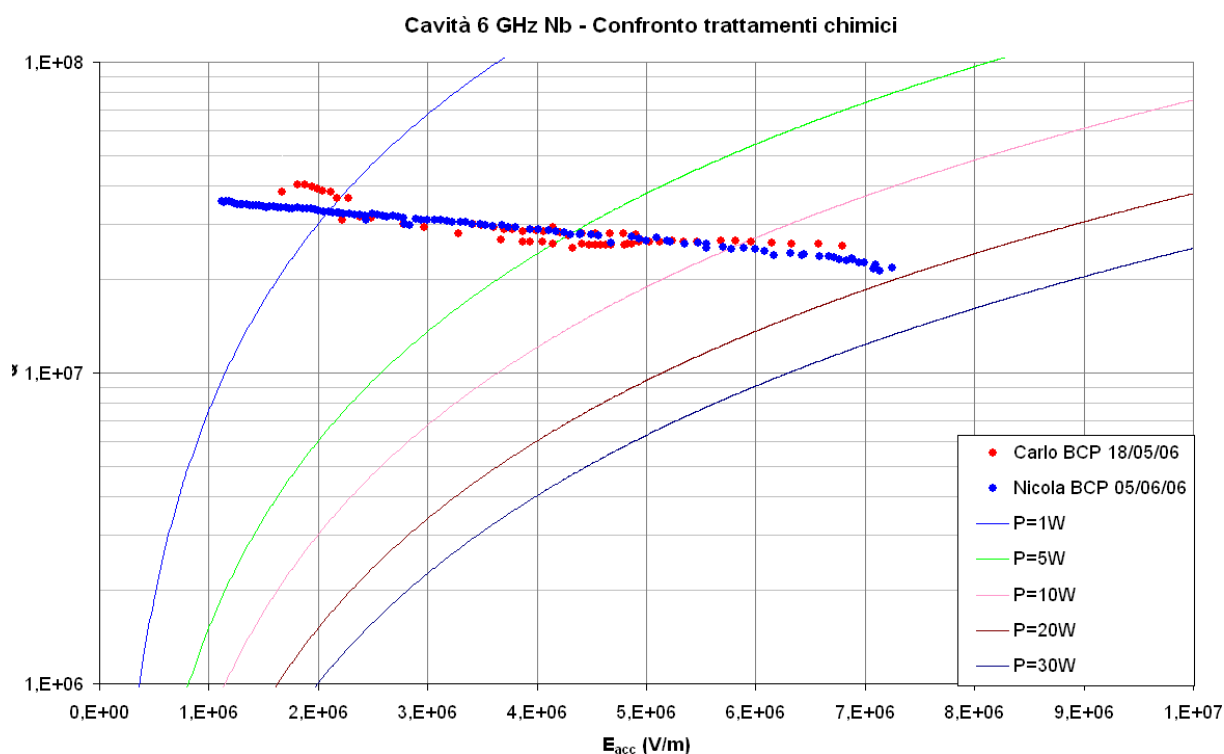


Figura 5.45: Comparazione tra le misure RF di due cavità 6 GHz trattate chimicamente. I dati rossi (“Carlo”) sono relativi ad un’esperienza precedente, quelli blu (“Nicola”) sono relativi a questa tesi.

Misura cavità Nb3 dopo prima elettropulitura

Dopo l’elettropulitura, la cavità Nb3 è stata misurata ed ha mostrato un notevole incremento nel Q .

Esso parte da circa $5,1 \cdot 10^7$, e la misura termina a quasi 7,2 MV/m con un Q di circa $3,4 \cdot 10^7$, che è circa il 50% in più rispetto a quello ottenuto con il BCP.

Da notare che, oltre al maggior valore rispetto alla cavità chemipulita, la pendenza della caratteristica $Q(E_{acc})$ è di molto inferiore. Questo riflette l’effetto di profonda levigazione superficiale dell’EP.

Misura cavità Nb3 dopo seconda elettropulitura

In questa secondo EP si ha avuto un calo di prestazioni, ma non tale da annullare completamente l’effetto del primo EP.

Il Q iniziale è di circa $3,9 \cdot 10^7$, e la misura termina a quasi 7,1 MV/m con un Q di circa $2,9 \cdot 10^7$.

La causa potrebbe risiedere nelle contaminazioni avvenute al rompimento del vuoto, per due volte, a causa di problemi sperimentali.

Misura cavità Nb3 dopo ulteriore blanda pulizia chimica

A seguito di un breve BCP (2 minuti in tutto), i risultati sono stati buoni, ma solamente per campi acceleranti bassi, mentre poi la cavità si comporta come non fosse stata elettropulita.

Il Q parte da $5,2 \cdot 10^7$ e cala fino a $2,6 \cdot 10^7$, in corrispondenza a soli 5,4 MV/m.

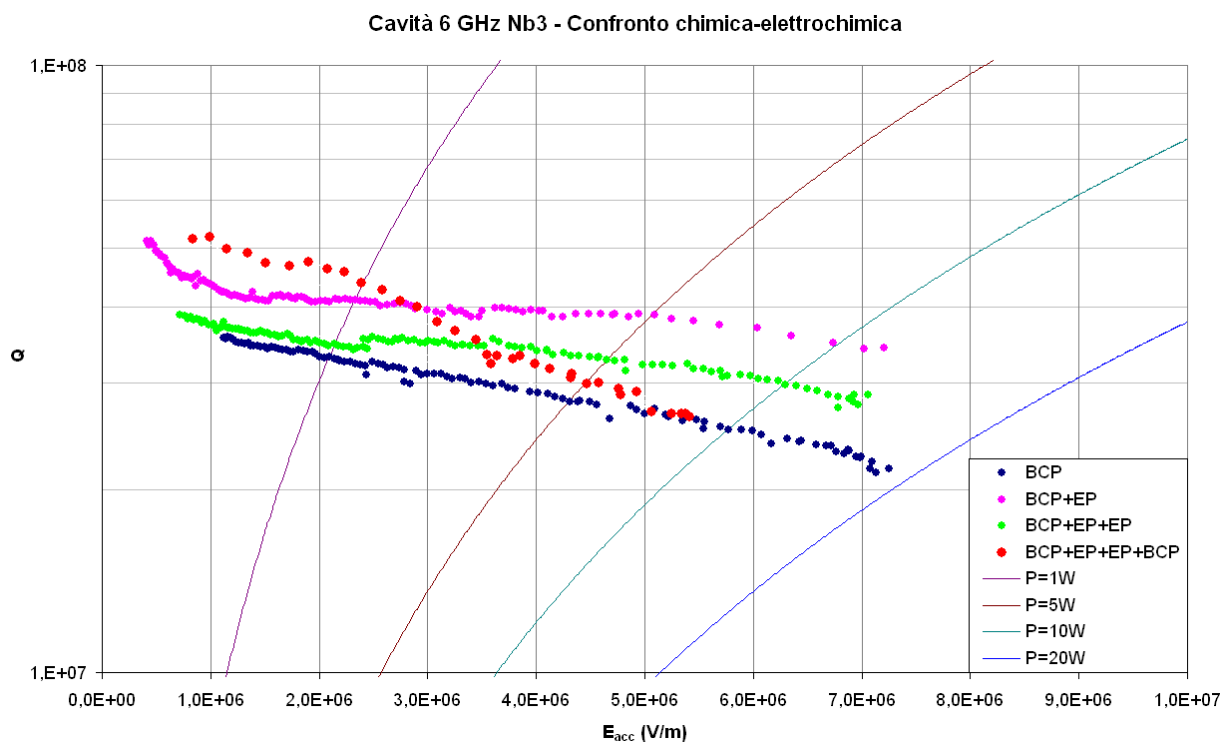


Figura 5.46: Comparazione tra le misure RF della cavità Nb3 trattata diverse volte con pulizia chimica ed elettrochimica.

5.9.4 Misure su cavità di Nb₃Sn

Le perdite residue di superficie per il Nb₃Sn sono sperimentalmente maggiori che per il Nb. Una parte significativa delle perdite residue nel Nb₃Sn è stata trovata essere dipendente dalla velocità di raffreddamento della cavità, che se è bassa migliora notevolmente il Q .

La spiegazione pare risiedere nelle correnti termoelettriche: la presenza di un termopotenziale tra il Nb ed il Nb₃Sn porterebbe alla generazione di forti correnti durante il raffreddamento, a seguito dello sviluppo di gradienti termici all'interfaccia tra i due materiali. Queste correnti possono diventare persistenti quando entrambi i materiali diventano superconduttori, portando così all'intrappolamento del flusso magnetico, che comporta l'introduzione di un termine aggiuntivo R_H nell'espressione di R_s (eq. 1.17) [18].

Misura cavità Nb₃Sn1

Il Q iniziale è di circa $1,4 \cdot 10^6$, e la misura termina a quasi 1,5 MV/m con un Q di circa $1,1 \cdot 10^6$.

Tali valori sono entrambi un ordine di grandezza inferiori a quelli del semplice Nb pulito chimicamente, mentre il campo E_{acc} è circa un quinto.

Evidentemente, il film non presenta delle prestazioni soddisfacenti, ma questo dovrebbe essere in parte dovuto alla bassa finitura superficiale del Nb iniziale, oltre alla mancata applicazione dei trattamenti termici ed elettrochimici.

Misura cavità Nb₃Sn1 dopo trattamento con HCl 37% per 10'

Il Q all'inizio della misura è di circa $2,2 \cdot 10^5$, e la misura termina a quasi 21 KV/m, con un Q di circa $1,4 \cdot 10^5$.

Tale drammatico peggioramento è stato reputato sia all'effetto deleterio dell'acido sul materiale, che ad un insufficiente lavaggio dopo il trattamento, che ha lasciato della polvere sottilissima sulla superficie del materiale, che porta a dissipazioni di potenza enormi.

Misura cavità Nb₃Sn1 dopo lavaggio ad ultrasuoni in etanolo per 3 ore

Dopo il lavaggio ad alta potenza, i risultati sono stati un po' migliori: si è partiti con di circa $3,3 \cdot 10^5$, fino a quasi 520 KV/m con un Q di circa $1,3 \cdot 10^5$. Nonostante sia impossibile raggiungere il valore iniziale, questi dati confermano che la pulizia interna dei risonatori è un parametro estremamente critico ai fini del loro funzionamento.

Il figura 5.47 sono presenti i confronti fra le 3 misure effettuate.

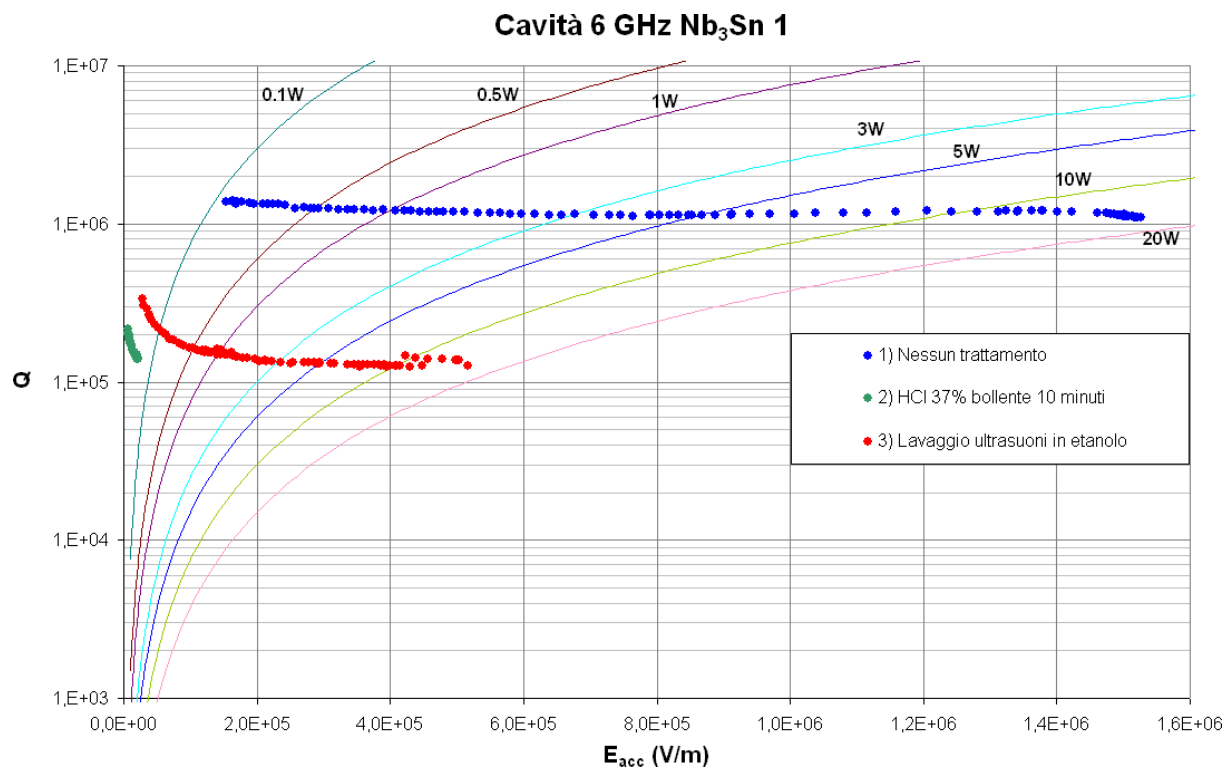


Figura 5.47: Resoconto delle misure RF effettuate sulla cavità Nb₃Sn 1. Sono presenti i dati relativi alle misure della cavità come prodotta, trattata con HCl e lavata in profondità con etanolo.

Considerazioni

Come si vede dal confronto con le cavità in Nb massiccio, le prestazioni in termini di Q della prima cavità in Nb₃Sn prodotta sono almeno un ordine di grandezza inferiore a una buona cavità in Nb. Anche per quel che riguarda il campo accelerante, il limite è circa un quinto rispetto a quello del Nb elettropulito.

Molto probabilmente, risultati così scadenti sono associabili a più fattori, come ad esempio la scarsa finitura superficiale di partenza, con l'impiego di un trattamento chimico troppo aggressivo, la mancanza di una finitura elettrochimica e dei trattamenti termici accessori, un processo di formazione del film poco performante e condotto in modo non ottimale. Soprattutto però i depositi di Sn all'interno della cavità sono i maggiori indiziati per spiegarne queste basse prestazioni.

Per quanto riguarda la cavità in Nb₃Sn, dopo il trattamento chimico atto ad eliminare lo Sn i risultati sono decisamente peggiori, il che fa capire quanto sia

stato degradante l'effetto dell'HCl bollente. Un certo miglioramento, seppur parziale, si è ottenuto con un profondo lavaggio ad ultrasuoni in etanolo. Con ogni probabilità, il pulviscolo rimosso dalla cavità con il lavaggio agiva come un centro di dissipazione.

Le ipotesi per spiegare perché non si è riusciti a raggiungere le prestazioni iniziali sono svariate ed indipendenti: in primo luogo l'acido ha sicuramente danneggiato il film, probabilmente depauperandolo in Sn, inquinandolo con idrogeno o altri prodotti di reazione, e quindi modificandone le caratteristiche in modo irreversibile.

In secondo luogo, è plausibile che la ZrO_2 impiegata prima del trattamento chimico, molto dura, abbia prodotto per effetto balistico delle micro-cricche sul film di Nb_3Sn , notoriamente molto fragile. In quest'ottica molti percorsi per le supercorrenti sarebbero stati eliminati, portando ad un aumento di R_s .

Come terza ipotesi, la pulizia potrebbe semplicemente non essere stata sufficiente, per cui è possibile che con altri cicli di lavaggio la cavità migliori le sue prestazioni.

Capitolo 6

Discussione dei risultati

6.1 Nb₃Sn

La produzione di film di Nb₃Sn col metodo “1 step” ha portato a risultati molto buoni in termini di T_c . Tuttavia, la presenza di goccioline di Sn sulla superficie dei campioni è un fattore limitante nei confronti delle proprietà RF, per cui è stata intrapresa anche la strada denominata “2 step”. Questa, a fronte della rimozione dello Sn residuo, comporta una riduzione notevole delle proprietà superconduttive.

Per coniugare le caratteristiche vincenti dei due metodi, ne è stato impiegato un terzo, denominato “ibrido”, che ha effettivamente permesso di ottenere, in media, buone proprietà superconduttive con assenza di fasi spurie e di residui stannosi in superficie.

L’analisi SEM condotta su dei campioni prodotti con i primi due metodi ha portato a notare radicali differenze tra le strutture cristalline.

Nel primo, la struttura del film è di tipo colonnare, e le migliori proprietà superconduttive sono raggiunte quando sono massimizzate le dimensioni dei grani (a temperature di processo di circa 1000°C). Viceversa, nel secondo metodo, la struttura è di tipo estremamente compatto, con porosità scarsa o addirittura nulla, e in taluni campioni evidenzia la presenza di una sorta di inter-layer all’interno del film. Tale strato migra dall’interfaccia Nb-Nb₃Sn verso la superficie esterna del film al prolungarsi del trattamento di annealing

La ragione di queste differenze nella morfologia dei campioni è intrinseca nella natura del processo impiegato, infatti nel “2 step” vi è, con ogni probabilità, una contaminazione da parte dell’ossigeno atmosferico dello Sn adeso al campione, nella fase di estrazione del crogiolo. Questa ipotesi è stata accertata per mezzo di una verifica sperimentale della riproducibilità dei campioni ad 1 step.

La post-ricottura del materiale nel processo ad 1 step, se condotta ad alta temperatura, modifica la morfologia del film, rendendolo più compatto e cambiando l’aspetto da colonnare a laminare.

Se condotta a bassa temperatura invece, la post-ricottura non porta ad alcun cambiamento. Ciò è spiegabile data la insufficiente energia fornita alla specie diffondente.

Dall'analisi, si è visto inoltre che la struttura colonnare del film permane anche aprendo la camera, se tale operazione è effettuata a processo diffusivo terminato. Da questa considerazione, anche se non sono ancora state acquisite immagini SEM dei campioni ibridi, è lecito aspettarsi per questi una struttura colonnare, per lo meno in modo parziale.

L'analisi diffrattometrica dei film prodotti con il metodo ad 1 step ha evidenziato, oltre ai picchi relativi al Nb_3Sn e allo Sn, anche una leggera presenza di NbSn_2 , probabilmente localizzata in prossimità delle goccioline di Sn.

I campioni prodotti a 2 step presentano, oltre ai picchi del Nb_3Sn , anche quelli del Nb_6Sn_5 e del NbSn_2 .

Inoltre, i picchi dello Sn sui campioni prodotti con bassi tempi di annealing scompaiono, all'aumentare del tempo di annealing, mentre aumentano di intensità quelli di Nb_6Sn_5 e NbSn_2 , che sono le fasi spurie sovratechiometriche in Sn.

I campioni ibridi presentano la migliore composizione chimica, in quanto lo spettro presenta esclusivamente i picchi relativi alla fase Nb_3Sn , eccetto un solo picco, molto debole, ascritto al NbSn_2 . Lo spettro è regolare anche se, soprattutto ad alti angoli, la larghezza dei picchi è sensibilmente maggiore rispetto agli altri campioni analizzati. Ciò potrebbe dipendere dalla dimensione molto piccola dei grani cristallini.

L'analisi SIMS ha permesso di ottenere dei dati qualitativi sui profili di concentrazione dell'elemento Sn all'interno di due film prodotti nelle stesse condizioni, ma con differenti tempi di annealing.

Il campione trattato per un tempo più lungo presenta uno spessore maggiore del film, che però è caratterizzato da una inferiore concentrazione dell'elemento, in prossimità della superficie. Ciò significa che il film è certamente deficiente in Sn, e questo fatto si spiega considerando che la quantità di Sn fornita attraverso il dipping è la medesima, nei due campioni.

Un effetto analogo si deve presentare anche aumentando la temperatura di annealing, in quanto in questo caso il coefficiente di diffusione cresce, seguendo una legge esponenziale (eq. 3.4).

Le analisi EMPA su uno dei migliori campioni prodotti col metodo "1 step" hanno fornito un'informazione simile a quella ottenuta dal SIMS, ma di natura quantitativa. Il film è risultato essere perfettamente stechiometrico.

Tuttavia, la risoluzione della tecnica è troppo bassa, e presenta un errore troppo alto per permettere di ottenere dei profili di diffusione con una densità sufficiente di punti.

Le analisi PPMS hanno fornito le T_c dei film prodotti, oltre che dati qualitativi, mediante la larghezza della transizione, sulla stechiometria del film.

Nel caso dei campioni “1 step”, le T_c sono generalmente alte, e con transizioni di fase molto strette, dimostrando la presenza di una buona stechiometria.

Dall’analisi delle T_c in funzione dei parametri di processo, si è notata una proporzionalità inversa fra il tempo e la temperatura di annealing. Entrambi non devono essere troppo elevati, e la giusta ricetta consta il tempi di dipping di circa 30 minuti, di annealing di 10 ore e a temperature di circa 1000°C .

La post-ricottura del materiale nel processo ad 1 step, condotta sia ad alta che a bassa temperatura, non ha portato a nessun tipo di miglioramento nelle T_c del film.

Nei campioni “2 step”, l’assenza di una sorgente di Sn in fase di trattamento termico porta a peggiori proprietà superconduttive, e a larghezze di transizione maggiori.

Tale fenomeno è stato studiato su porzioni differenti di uno stesso campione, ed ha rivelato che il materiale cresciuto in prossimità della goccia del campione presenta una migliore T_c , ma soprattutto una minore ΔT_c , cioè una migliore stechiometria. La ricetta che garantisce i migliori risultati dovrebbe essere, analogamente al processo “1 step”, quella che comporta 30 minuti di dipping e 10 ore di annealing, a temperature di circa 1000°C .

Il trattamento chimico con HCl per la rimozione dello Sn residuo ha permesso di studiare l’entità del degrado delle proprietà superconduttive del materiale in relazione ai benefici ottenibili in termini del calo di perdite resistive per l’applicazione RF. E’ stata determinata una ricetta che potrà essere applicata in futuro per il trattamento delle prossime cavità di Nb_3Sn .

I campioni “ibridi”, prodotti cioè con un annealing prima in presenza di vapori e poi in assenza, hanno mediamente permesso di coniugare una buona T_c con la rimozione, in certi casi totale, delle goccioline di Sn. Tuttavia diventa sempre più restrittiva la combinazione di parametri (tempi e temperature di dipping, annealing, post-annealing) che permettono di ottenere un buon film.

La migliore ricetta trovata consta in un dipping di 30 minuti seguito da un annealing di 2 ore in presenza di Sn, e di 5 in assenza, il tutto a 975°C .

Infine, il processo è riproducibile entro un errore di T_c di $\pm 0,3$ K circa, probabilmente a causa della fluttuazione di parametri sperimentali, come la finitura superficiale del substrato di Nb e la bontà del degassaggio dell’ H_2 adsorbito nel trattamento chimico, oltre alla non sempre alta omogeneità del film.

6.1.1 Cavità di Nb

Nel trattamento meccanico delle cavità, l’impiego del buratto ha permesso di ottenere una superficie interna molto più liscia ed omogenea rispetto alle condizioni di partenza. Ciò è avvenuto non tanto a seguito di rimozione del materiale, quanto piuttosto di un’azione meccanica di spianatura della superficie del metallo.

Il trattamento chimico è stato preceduto e seguito da trattamenti termici,

prima per rilassare gli stress introdotti dalle lavorazioni meccaniche di formatura, e poi per rimuovere l'idrogeno adsorbito nel metallo.

La buona finitura superficiale dopo il trattamento meccanico ha permesso di lavorare con una miscela acida più moderata rispetto a quella impiegata in precedenza, con risultati migliori in termini di finitura superficiale. Inoltre, il quantitativo di materiale eroso ha confermato l'ipotesi di un'effetto "latente" di erosione da parte dei media.

Le prestazioni RF della cavità sono risultate essere paragonabili, in termini di Q , a quelle ottenute da una cavità trattata in un'esperienza di tesi precedente con un attacco chimico seguito da un trattamento termico. Tuttavia, il valore di E_{acc} della cavità trattata durante la presente tesi è maggiore, probabilmente a causa del trattamento termico precedente a quello chimico.

Il trattamento elettrochimico è stato effettuato per la prima volta sulle cavità 6 GHz, con risultati estremamente buoni, che hanno permesso alla cavità di arrivare molto vicina al limite teorico di Q .

6.1.2 Cavità di Nb_3Sn

La cavità in Nb_3Sn , prodotta all'inizio del lavoro di tesi, ha dato risultati più scadenti rispetto a quelli del puro Nb. Ciò è spiegabile considerando una serie di fattori, quali una finitura superficiale non soddisfacente della cavità di Nb di partenza ed un processo di produzione del film poco performante.

Tuttavia, i progressi ottenuti nella finitura superficiale e nei valori di Q ed E_{acc} della successiva cavità di Nb trattata, unitamente a quelli relativi alla produzione del film su substrati di Nb, inducono a credere che una cavità di Nb_3Sn con migliori prestazioni, prodotta sulla base della Nb₃, sia ora a portata di mano.

6.2 V_3Si

I primi campioni di V_3Si , prodotti su substrati di V preparati con un trattamento superficiale totalmente nuovo, hanno portato a risultati incoraggianti, anche se solamente preliminari, sia per quanto riguarda la T_c che il ΔT_c .

Il trattamento chimico è stato scelto dopo svariate prove su campioni di V, alcuni dei quali sono stati poi osservati al microscopio ottico ed analizzati al profilometro.

Al microscopio si è visto che un'erosione di circa $40 \mu m$ è sufficiente ad esporre in modo adeguato i grani cristallini del metallo. La miscela per l'etching è stata scelta tra quelle che presentavano una velocità di reazione di circa $10 \mu m/\text{minuto}$ a freddo. Questo per ottenere un migliore controllo della reazione ed avere una maggior sicurezza nell'ambiente di lavoro. Tra queste miscele, inoltre, sono state preferite quelle che portano alla migliore esposizione dei grani cristallini.

Al profilometro, gli stessi campioni sono stati indagati per ottenere una mappa 3D della superficie, in modo da avere un'idea ulteriore riguardo alle diverse azioni delle miscele studiate.

L'analisi SEM dei primi campioni prodotti ha fornito immagini di film estremamente compatti, tuttavia è da verificare la bontà dell'etching chimico nella preparazione dei provini, in quanto quello usato (valido per il trattamento dei campioni Nb-Nb₃Sn) non ha un'azione soddisfacente sul V.

L'analisi al diffrattometro di un film di V_3Si ha evidenziato la presenza della sola fase A15, pura ed esente da contaminazioni da Si o da fasi spurie.

Le analisi PPMS hanno fornito i valori di T_c dei campioni prodotti. I campioni hanno temperature critiche dell'ordine dei 15 K, salvo quelli prodotti alle temperature più alte, nei quali il film risulta molto più scadente. Molto probabilmente, questi ultimi sono affetti da contaminazione da parte del Cu proveniente dal sistema riscaldante.

Fino ad ora, i campioni migliori sono stati prodotti a $850^\circ C$.

Capitolo 7

Sviluppi futuri

7.1 Nb₃Sn

Gli sviluppi futuri riguardo la produzione e lo studio di film di Nb₃Sn riguardano principalmente la modifica del sistema da vuoto, con l'allungamento della camera di reazione e l'adozione di due fornaci sovrapposte ed indipendenti. Questo permetterà di eseguire processi di tipo ibrido senza bisogno di rompere il vuoto tra i due annealing, il che porterà sicuramente dei vantaggi per quel che riguarda la purezza del film.

Ad esempio, il campione potrà subire la termalizzazione iniziale in assenza di vapori di Sn, quindi la diffusione all'interno dello Sn liquido, poi un trattamento termico in presenza di vapori e, dopo il raffreddamento dello Sn, un secondo annealing in assenza di vapori. Questa configurazione permetterà inoltre di regolare a piacere il flusso di vapori da inviare al campione, in modo da renderlo indipendente dalla temperatura del campione stesso. Oltretutto, il processo di produzione del film ne risulterà velocizzato anche se, probabilmente, l'aggiunta di una ulteriore variabile (la pressione di vapore dello Sn) renderà la ricerca dei corretti parametri di processo ancora più difficile.

Per quanto riguarda i programmi immediati, una delle cose più importanti è quella di capire, mediante la microscopia elettronica, quale sia la struttura dei campioni prodotti col processo ibrido.

7.1.1 Cavità di Nb

Per le cavità di Nb, la soddisfazione è alta per gli ottimi risultati ottenuti, ma resta da approfondire il meccanismo dell'azione meccanica dei media impiegati nel buratto, anche in relazione alla sinergia presente fra i trattamenti che si sono susseguiti. In particolare, restano da capire ed ottimizzare i trattamenti, scegliendo i materiali più opportuni in relazione ai risultati che si vogliono ottenere, comprendendo quali siano gli effetti di ogni materiale e come degradino le

prestazioni con l'usura degli stessi.

Successivamente, resta da valutare la necessità di usare un sistema per HPWR anziché un lavaggio ad ultrasuoni, per la pulizia dopo il trattamento chimico. Nel caso questo servisse realmente, dovrebbe essere progettato ad hoc.

7.1.2 Cavità di Nb₃Sn

Al momento, vi sono grandi aspettative per la produzione della prossima cavità di Nb₃Sn, che sarà prodotta per trattamento della Nb₃.

Successivamente, in funzione dei risultati ottenuti verranno valutate le possibilità per rimuovere l'eventuale Sn residuo ristagnante nei punti critici, mediante il trattamento con HCl a bassa temperatura, già sperimentato sui campioni, oppure mediante oxypolishing.

Per entrambi i processi si prevede un lieve degrado delle proprietà superconduttive del materiale, e questo dovrà venire considerato valutando l'aumento di prestazioni delle cavità a seguito della rimozione dello Sn residuo o delle fasi spurie.

7.2 V₃Si

Per quanto riguarda il processo di crescita attuale dei film di V₃Si, si sta ancora valutando quale sia la ricetta migliore. Ultimamente si è visto che, contrariamente a quanto si credeva, processi brevi portano a film con proprietà addirittura migliori di quelli lunghi.

Lo studio degli intermedi di reazione, ma soprattutto del tasso di degassaggio di H₂ nel tempo, mediante l'impiego dell'RTGA, porteranno ad ottimizzare il tempo di annealing, in modo da eliminare l'H₂ annidato nel reticolo del film, o peggio ancora, accumulato sotto di esso.

Successivamente, il tempo di annealing potrà essere ottimizzato per ottenere il giusto grado di ricristallizzazione del film.

Lo studio sulla diffusione termica progredirà in seguito secondo le linee guida del laboratorio mediante l'applicazione di processi che incentivino la dissociazione in fase gas delle molecole di SiH₄.

In particolare, si sta pensando alla diffusione ionica indotta dalla generazione di un plasma reattivo all'interno della cavità. Questo dovrebbe consentire una maggiore velocità di crescita del film, abbinata ad una miglior resa di deposizione a causa del confinamento all'interno della cavità delle speci reattive.

7.2.1 Cavità di V

Per quanto riguarda le cavità di V, sarà necessario trovare altri materiali, più duri ed incisivi di quelli già sperimentati, adatti al trattamento meccanico in bu-ratto di un metallo più duro del Nb.

Bisognerà inoltre verificare l'efficacia sulle cavità, ed in particolare sulle pro-prietà RF, del trattamento chimico iniziato sui campioni.

Successivamente, analogamente alle cavità di Nb, bisognerà determinare le ricette dei trattamenti termici e di quelli elettrochimici, in modo da rilassare opportunamente gli stress del metallo tornito, da degassare l' H_2 adsorbito dal metallo a seguito del trattamento chimico, ed infine da ottenere una levigazione superficiale di livello superiore sulle superfici interne della cavità.

7.2.2 Cavità di V_3Si

Determinato un protocollo che permetta di ottenere buoni risultati, in termini di Q e di E_{acc} , su di una cavità di V, bisognerà applicarvi la migliore ricetta determinata sui campioni al fine di ottenere una cavità ancora più performante.

Conclusioni

In questo lavoro di tesi sono stati studiati due processi diffusivi per la preparazione di altrettanti materiali superconduttori intermetallici di tipo A15: Nb_3Sn e V_3Si .

Nb_3Sn

Mediante la diffusione da fase liquida di Sn in Nb, sono state indagate tre possibili strade per la produzione di film in Nb_3Sn su substrati di Nb massivo. Le varianti di produzione si sono susseguite nel tempo come logica evoluzione l'una dell'altra, con l'obbiettivo di ottenere un film ad alte proprietà superconduttive ma esente da fasi estranee a quella A15.

Le variabili del processo sono le temperature ed i tempi di dipping ed annealing, il tipo di processo seguito, oltre alla condizione superficiale dei campioni e la bontà del vuoto in camera. Le variabili in assoluto più importanti all'interno di ognuno dei processi sono quelli relativi alla fase di annealing.

Il primo processo studiato, denominato "1 step", consiste nell'immersione (dipping) del substrato di Nb nel bagno di Sn liquido e nel successivo trattamento termico (annealing) al di sopra del bagno stesso.

Le proprietà superconduttive sono buone, ma la maggior parte dei campioni presentano residui superficiali di Sn. Il campione migliore mostra una T_c di 17,7 K, una ΔT_c di 0,1 K e una leggera presenza di fasi spurie.

Si è deciso dunque di procedere con il metodo "2 step". In seguito al dipping, l'annealing dei campioni viene eseguito in assenza di vapori di stagno. Ciò comporta l'apertura della camera da vuoto e l'esposizione dei campioni all'aria per poter rimuovere il crogiolo.

In questo caso si osserva un netto peggioramento delle proprietà superconduttive, ma anche la scomparsa delle gocce di Sn. Il miglior campione presenta una T_c di 16,6 K, una ΔT_c di 0,3 K e una cospicua presenza di fasi spurie.

Per sfruttare al meglio i vantaggi offerti da entrambe le tecniche, è stato messo in atto il metodo "ibrido". Il dipping del Nb ed un primo annealing vengono eseguiti in presenza della sorgente di Sn, mentre il secondo annealing è portato avanti in assenza.

Si ottengono buoni risultati, sia in termini di proprietà superconduttive che per

quanto riguarda le condizioni superficiali. Il miglior campione ha una T_c di 16,6 K, una ΔT_c di 0,3 K, ma è completamente esente da fasi spurie.

In contemporanea, allo scopo di rimuovere lo Sn non reagito che si accumula nei punti critici dei campioni, sono stati eseguiti vari test con HCl, anche coadiuvati da trattamenti termici. In generale questi comportano un peggioramento delle proprietà superconduttive dei film.

All'inizio del lavoro di tesi è stata prodotta una cavità 6 GHz di Nb₃Sn che, dopo caratterizzazione, ha mostrato risultati non buoni. Ciò è stato dovuto sia alla pessima finitura superficiale del Nb di partenza, sia al processo di produzione del film, a 2 step, per niente ottimizzato.

Si è dunque lavorato su una opportuna combinazione di trattamenti meccanici, termici, chimici, elettrochimici e di lavaggio per migliorare la finitura superficiale delle cavità di Nb, al fine di ottenere una cavità performante, buona base di partenza per la successiva formazione del film.

I risultati ottenuti sono buoni, come testimoniato dall'andamento del fattore di qualità in funzione del campo accelerante: si sono raggiunte prestazioni massime di $5,1 \cdot 10^7$ per il Q , e di 7,2 MV/m per il campo accelerante. Alla luce di questi studi, effettuati sia sulle cavità 6 GHz di Nb che sui campioni di Nb₃Sn, si è dunque pronti per la produzione di nuove cavità di Nb₃Sn con proprietà migliori di quelle del Nb.

In conclusione, una volta ottimizzato, la diffusione da fase liquida è un metodo inedito, semplice ed economico per l'applicazione di materiali superconduttori ad alte prestazioni nelle cavità risonanti.

V₃Si

Mediante la diffusione termica di SiH₄ su V, è stata indagata la possibilità di produrre film di V₃Si.

Le variabili in gioco sono le temperature e i tempi del processo di silanizzazione e di quello di annealing, oltre alla pressione di SiH₄ in camera. Ovviamente, come nel caso del Nb₃Sn, sono importanti anche la finitura superficiale del materiale substrato e il grado di vuoto in camera.

I substrati di V massivo, inseriti in camera da vuoto, sono stati portati ad elevata temperatura in atmosfera di SiH₄ che, decomponendo, forma un film di Si sul metallo. Parallelamente avviene la diffusione termica del Si all'interno del V. Le proprietà superconduttive del materiale formato sono buone, ed il migliore campione fin'ora ottenuto presenta una T_c di 15,4 K, ed una ΔT_c di 0,2 K, in totale assenza di fasi spurie o parassite.

Benché i risultati ottenuti siano solamente preliminari, la diffusione termica da fase vapore è una tecnica estremamente promettente per i suoi molteplici aspetti positivi, come la semplicità, il basso costo, la purezza del materiale ottenuto che rendono questa tecnica estremamente competitiva nei confronti della diffusione da fase liquida per l'ottenimento del Nb₃Sn.

Appendice: il silano

Generalità

Il presente lavoro di tesi ha visto l'utilizzo di un gas particolare dal punto di vista della reattività chimica e fisica: il SiH_4 . Solitamente, questo gas è impiegato negli impianti di produzione dei semiconduttori, in particolare silicio amorfo o policristallino per applicazioni in elettronica e fotovoltaica.

E' stato ritenuto importante dedicare un paragrafo alla conoscenza dei vari aspetti che riguardano questo reagente, dalle proprietà chimiche e fisiche fondamentali alle condizioni di utilizzo, fino a definire un protocollo di sicurezza per lo stoccaggio, l'uso, lo smaltimento.

Il gas è incolore, di odore sconosciuto, tossico, non corrosivo, estremamente infiammabile, piroforico. Il gas stoccato in bombola è in forma liquefatta.

Le sue proprietà chimiche e fisiche sono:

- peso molecolare: 32;
- temperatura di fusione: -186°C ;
- temperatura di ebollizione: -111°C ;
- temperatura critica: $-3,5^\circ\text{C}$;
- densità (rispetto all'aria, posta uguale ad 1): 1,1 (può accumularsi);
- temperatura di autoaccensione: $<85^\circ\text{C}$;
- reagisce con basi a formare silicati e liberando idrogeno, insolubile in H_2O .

Fraasi di rischio:

- R12 (estremamente infiammabile);
- R17 (Spontaneamente infiammabile all'aria).

Consigli di sicurezza:

- S9 (Conservare il recipiente in luogo ben ventilato);
- S16 (Conservare lontano da fiamme e scintille - Non fumare);
- S33 (Evitare l'accumulo di cariche elettrostatiche).

Secondo la *Encyclopedie des gaz* della *Air Liquide*, miscele binarie con concentrazioni di SiH_4 oltre il 3% in Ar, N_2 , He, sono infiammabili, anche sponta-

neamente.

Il valore limite di esposizione (TLV-TWA) è di 5 ppm, ed è presunta tale in analogia agli altri idruri, ma quest'ipotesi non è mai stata confermata, in quanto in presenza di aria il composto è rapidamente ossidato a SiO_2 polverosa ed H_2O .

Il gas puro è stabile fino a 420°C , mentre oltre si decompone spontaneamente a Si ed H_2 .

I pericoli specifici sono legati all'eventualità, in caso di incendio, di una riaccensione esplosiva.

Il produttore del gas deve fornire i valori limite di tossicità (TLV) e le schede di sicurezza contenenti le frasi di rischio (R) ed i consigli di sicurezza (S).

L'utilizzo di questo gas necessita di circuiti di distribuzione perfettamente sigillati e testati con leak-detector, perfettamente svuotati da gas residui. Inoltre, sono necessarie valvole automatiche comandate da sensori di fuga e d'incendio. Tra i materiali adatti allo stoccaggio e distribuzione del gas vi sono l'acciaio al carbonio, l'acciaio inox, il rame, il teflon ed il vetro.

Nell'uso di gas facilmente infiammabili come il silano è estremamente importante che non vi siano zone d'accumulo, in quanto anche piccoli volumi potrebbero dar luogo a situazioni pericolose. A questo proposito, le pompe criogeniche sono assolutamente bandite da impianti che impiegano questi tipi di gas in quanto, lavorando sul principio della condensazione, producono un grosso accumulo di gas liquefatto. Allo stesso modo, altri tipi di pompe devono essere appositamente attrezzate per poter lavorare in sicurezza con questi tipi di gas.

Nei grossi impianti di produzione che impiegano SiH_4 , particolari accorgimenti sono presi, come ad esempio lo stoccaggio in appositi bunker in cemento armato, l'impiego di valvole di sicurezza elettropneumatiche, sistemi di purging con valvole anti-ritorno, sensori di pressione, sensori olfattivi, sistemi di soppressione dell'elettricità statica, sistemi di sicurezza passiva.

Inoltre sono impiegati particolari sistemi per l'abbattimento del gas residuo. Uno dei più validi è lo *scrubber*, che consiste in una serie di torri, comunicanti, che inducono il gas a fare un percorso a serpentina. In ogni torre ci sono degli ugelli che spruzzano un fine aerosol di soluzione basica (NaOH e Na_3PO_4 , $\text{pH} > 12,5$). Il prodotto di reazione è inerte. Il gas passa sia attraverso l'aerosol che dentro la soluzione, per gorgogliamento. Altri sistemi sono i *cycloni*, che sfruttano un flusso vorticoso del gas, in atmosfera, per far avvenire la reazione di decomposizione all'interno del reattore. Oppure ci sono dei sistemi a torcia, che bruciano in modo controllato il gas residuo.

Il nostro laboratorio utilizza per lo stoccaggio un *Gas cabinet*, ovvero un armadio aspirante che evita qualsiasi forma di accumulo di gas derivante da perdite accidentali. All'interno dell'armadio c'è un sistema di purging della linea appositamente studiato, che utilizza *Detoxal*, un apposito gas inertizzante nei confronti

del SiH_4 .

L'impianto è completamente in acciaio elettropulito, per evitare fenomeni di corrosione, ed è comandato, dopo la valvola della bombola, da una valvola pneumatica e da un'altra valvola manuale posta dopo il riduttore di pressione. All'esterno del gas cabinet, infine, vi sono una valvola a muro e la leak-valve che porta in camera.

Il cambio della bombola e la manutenzione trimestrale sono a carico della ditta fornitrice, che addestra opportunamente allo scopo dei tecnici specializzati.

Oltre a ciò, l'intero sistema di deposizione è predisposto all'uso di gas reattivi. La valvola della camera è provvista di baking, e testata per lavorare con gas piroforici. La pompa turbomolecolare ha i cuscinetti dei rotori flussati con N_2 per evitare accumuli, è raffreddata ad acqua per evitare riscaldamenti anomali, ha le palette delle turbine ricoperte in teflon, materiale inerte, ed è provvista di sistema di baking per degassare la pompa dall' H_2O adsorbita. La pompa rotativa impiega un olio speciale di tipo perfluoropolietere, che essendo chimicamente e fisicamente inerte, non dà problemi di accumulo del gas. Lo scarico, infine, durante la silanizzazione è flussato in modo turbolento con N_2 , in modo da mantenere la concentrazione di SiH_4 in uscita dalla camera sempre sotto il 2%, cosicché il gas, all'uscita nell'atmosfera, si ossidi in modo totalmente innocuo.

Protocollo per l'utilizzo di gas piroforici

L'impiego in sicurezza di questo reagente è regolamentato da opportune regole di sicurezza.

Partendo dal caso di sistema di pompaggio in funzione, camera in vuoto dopo baking, linea di SiH_4 evacuata, il processo di silanizzazione segue una precisa scaletta:

1. aprire flusso di azoto allo scarico della pompa rotativa;
2. aprire flusso di azoto ai cuscinetti della pompa turbomolecolare;
3. accendere sistema lampade riscaldanti in camera;
4. al raggiungimento della temperatura desiderata, aspettare che la pressione si stabilizzi;
5. portare la pompa turbomolecolare in stand-by;
6. tarare il lettore di pressione capacitivo;
7. immettere un po' di Ar in camera per verificare lettura del lettore capacitivo, confrontandola con quella del Bayard-Alpert;
8. chiudere la valvola dell'Ar ed evacuare la camera;

9. se la lettura è valida, andare avanti, altrimenti ripetere i due punti precedenti;
10. spegnere il sensore Bayard-Alpert;
11. aprire l'armadio aspirante e la bombola di SiH_4 , il rubinetto a valle del riduttore di pressione e richiudere l'armadio aspirante;
12. aprire la valvola pneumatica sopra l'armadio aspirante;
13. aprire il rubinetto a muro;
14. aprire gradualmente la leak-valve fino a raggiungere la pressione desiderata in camera, ed eseguire la silanizzazione;
15. al termine della silanizzazione, chiudere la leak-valve;
16. chiudere il rubinetto a muro;
17. chiudere la valvola pneumatica;
18. aprire l'armadio aspirante, chiudere il rubinetto a valle del riduttore di pressione e la bombola di SiH_4 , e richiudere l'armadio aspirante;
19. disinserire lo stand-by della pompa turbomolecolare;
20. portare a termine il trattamento termico e lasciare raffreddare la macchina;
21. aprire la leak-valve e mettere in vuoto la linea fino al rubinetto a muro;
22. richiudere la leak-valve;
23. dopo mezz'ora, chiudere il rubinetto del flusso di azoto allo scarico e alla pompa turbomolecolare.

Elenco delle tabelle

| | | |
|-----|--|-----|
| 2.1 | Proprietà superconduttive di Nb e Nb ₃ Sn a confronto. | 24 |
| 3.1 | Campioni di Nb ₃ Sn prodotti con vapori di Sn | 49 |
| 3.2 | Campioni di Nb ₃ Sn prodotti senza vapori di Sn | 51 |
| 3.3 | Campioni di Nb ₃ Sn prodotti con metodo ibrido | 52 |
| 3.4 | Campioni di Nb ₃ Sn trattati con HCl e post-annealing | 54 |
| 3.5 | Cavità di Nb trattate meccanicamente | 59 |
| 3.6 | Cavità di Nb trattate chimicamente | 62 |
| 4.1 | Trattamenti chimici eseguiti su V | 80 |
| 4.2 | Campioni di V ₃ Si prodotti | 83 |
| 4.3 | Cavità di V trattate meccanicamente | 84 |
| 5.1 | T_c di diverse sezioni di uno stesso campione | 131 |

Elenco delle figure

| | | |
|-----|---|----|
| 1.1 | Superconduttori di tipo I e di tipo II a confronto. | 5 |
| 1.2 | Lunghezza di penetrazione λ_L e lunghezza di coerenza ξ degli elettroni di conduzione nello stato normale in funzione del libero cammino medio l_0 . ξ_0 è la lunghezza di coerenza intrinseca. | 6 |
| 1.3 | Andamento della massima forza di pinning rispetto alla dimensione media dei grani in un film di Nb ₃ Sn. | 7 |
| 1.4 | Rappresentazione tridimensionale delle proprietà fondamentali dei superconduttori, e campi di utilizzo per applicazioni “Nuclear Magnetic Resonance”, “High Energy Physics”, “Fusion”. | 8 |
| 1.5 | Esempio di effetto pelle anomalo. Deviazione dalla dipendenza $\sqrt{\rho_n}$ | 10 |
| 2.1 | Rappresentazione della cella unitaria di tipo A15 per il Nb ₃ Sn. Si notino le catene di atomi “A” che bisecano le facce del reticolo bcc. | 18 |
| 2.2 | Il diagramma delle fasi del Nb ₃ Ge. | 21 |
| 2.3 | Porzione del diagramma delle fasi del Nb ₃ Ga. | 22 |
| 2.4 | Porzione del diagramma delle fasi del Nb ₃ Al. | 22 |
| 2.5 | Diagramma delle fasi del V ₃ Ga. | 23 |
| 2.6 | Diagramma delle fasi del sistema Nb-Sn. Nel riquadro il diagramma delle fasi a bassa temperatura, con l’intervallo di stabilità per la struttura tetragonale. | 25 |
| 2.7 | Temperatura critica T_c (a sinistra) e campo magnetico H_{c2} a 0 K (a destra) in funzione della composizione, per il Nb ₃ Sn. | 26 |
| 2.8 | Diagramma delle fasi per il V ₃ Si. | 29 |
| 2.9 | RRR nel V ₃ Si al variare della stechiometria. | 30 |
| 3.1 | Profili di concentrazione per diffusione di un materiale solido A all’interno di un altro solido, per differenti tempi. | 37 |
| 3.2 | Il sistema per la produzione del Nb ₃ Sn mediante diffusione termica da fase liquida. Si nota la fornace, in basso, racchiusa attorno alla camera. nella parte superiore si vedono i collegamenti per il raffreddamento di parte della camera, per la termocoppia, e parte del sistema di pompaggio. A sinistra ci sono i controller per la fornace ed il baking, i lettori di pressione e di temperatura. | 42 |

| | | |
|-----|---|----|
| 3.3 | Campioni di Nb ₃ Sn: a sinistra uno prodotto col metodo "1 step" (10), al centro col "2 step" (40-3) e a destra col metodo "ibrido" (42-1). | 53 |
| 3.4 | Una cavità 6 GHz di Nb. | 55 |
| 3.5 | Il buratto impiegato per il trattamento meccanico delle cavità. Si nota al centro una cavità, tappata, durante il processo. | 57 |
| 3.6 | I diversi media impiegati nel trattamento meccanico delle cavità: a sinistra il SiC, in centro la ZrO ₂ , a destra l'Al ₂ O ₃ + SiO ₂ | 58 |
| 3.7 | Il sistema di flange per il trattamento chimico mediante pompaggio pulsato delle cavità 6 GHz. Durante il processo la cavità è mantenuta in posizione verticale. | 62 |
| 3.8 | Caratteristiche <i>I - V</i> : a sinistra la curva teorica, a destra quella sperimentale, all'interno del software impiegato. | 65 |
| 3.9 | Il sistema di elettropulitura progettato per le cavità 6 GHz. | 67 |
| 4.1 | Velocità della reazione di decomposizione catalitica del SiH ₄ su di una superficie, in funzione della concentrazione del gas, per varie temperature del substrato. | 75 |
| 4.2 | Il sistema impiegato nella produzione dei film di V ₃ Si. Nel rack a destra sono raggruppati i lettori di pressione, di temperatura e del gas analyzer, il controller della pompa turbomolecolare, i generatori DC ed il sistema di baking. Sul carrello, il sistema di alimentazione trifase delle lampade. | 77 |
| 4.3 | Il sistema riscaldante a lampade IR progettato e costruito per il trattamento sia di campioni che di cavità. | 79 |
| 4.4 | Un'immagine del sistema riscaldante a lampade IR in funzione. Sono visibili i campioni, disposti lungo la circonferenza delle lampade, e le termocoppie ad essi vicine. | 82 |
| 5.1 | Alcuni dei campioni di V trattati chimicamente, osservati al microscopio a 25 ingrandimenti. In senso orario, erosioni di: 1) 7,8 μm, 2) 73,8 μm, 4) 36,2 μm e 5) 46,5 μm. | 90 |
| 5.2 | La microcamera per ortodonzia. | 91 |
| 5.3 | Il progetto del sistema di supporto microcamera per le cavità 6 GHz. | 92 |
| 5.4 | Due immagini relative ai difetti superficiali tipici riscontrati sui fusti delle cavità. A sinistra un difetto nella cavità Nb ₄ , sopravvissuto ai trattamenti meccanici coi tre media, a destra l'effetto della ZrO ₂ sui graffi della cavità Nb ₂ | 93 |
| 5.5 | Aspetto della cavità Nb ₃ dopo la pulizia chimica. A sinistra una parte del fusto, a destra un'immagine dall'alto. | 94 |
| 5.6 | Treatmento chimico (a sinistra) ed elettrochimico (a destra) a confronto per la cavità Nb ₃ | 94 |
| 5.7 | La pancia della cavità Nb ₃ dopo vari trattamenti consecutivi. In senso orario: 1) SiC 36h + ZrO ₂ 96h + Al ₂ O ₃ 48h. 2) ZrO ₂ 48h. 3) ZrO ₂ 60h. 4) chimica 1h. | 95 |

| | | |
|------|--|-----|
| 5.8 | La pancia della cavità Nb3 dopo elettropulitura per 1h + 1h. . . . | 95 |
| 5.9 | La pancia della cavità V4 dopo vari trattamenti consecutivi. Nella fila a sinistra, immagini del fusto, in quella a destra, della pancia. Dall'alto, i trattamenti subiti: 1) cavità grezza, 2) SiC 60h, 3) SiC 60+60h + ZrO2 96h. | 97 |
| 5.10 | I campioni di V visti in precedenza al microscopio ottico, trattati chimicamente analizzati al profilometro. In senso orario, i campioni: 1, 2, 4 e 5. | 98 |
| 5.11 | Schema a blocchi di un microscopio elettronico a scansione. . . . | 100 |
| 5.12 | Immagine relativa al campione 14, prodotto col metodo "1 step", con miglior T_c . Nella parte destra si nota il Nb bulk, mentre a sinistra sono visibili i granuli della resina poliacrilica che ingloba il campione | 102 |
| 5.13 | Immagini relative a campioni prodotti col metodo "1 step" a peggior T_c . A sinistra il campione 24, a destra il 29. | 103 |
| 5.14 | Effetto del post-annealing ad alta temperatura sul campione 14. Struttura originaria (campione 14, a sinistra) e dopo post-annealing (campione 15, a destra). | 104 |
| 5.15 | Effetto del post-annealing a bassa temperatura sul campione 16, prodotto secondo la ricetta del campione 14. | 104 |
| 5.16 | Effetto del post-annealing ad alta temperatura sul campione 7. Struttura originaria (campione 7, a sinistra) e dopo post-annealing (campione 18, a destra). | 105 |
| 5.17 | Effetto del post-annealing a bassa temperatura sul campione 17, prodotto secondo la ricetta del campione 7. | 105 |
| 5.18 | Il campione 33, che presenta il tipico aspetto dei campioni prodotti con annealing in assenza di Sn. | 106 |
| 5.19 | I quattro campioni della serie 38 a confronto. In senso orario: 38-5, 38-6, 38-7, 38-8. | 107 |
| 5.20 | Due immagini relative al campione 37-6, sottoposto a trattamento con HCl a 60°C, senza successivo trattamento termico. | 108 |
| 5.21 | Verifica della riproducibilità del processo "1 step": a sinistra il 41-1, a destra il 42-2. I i campioni prodotti continuano ad avere la stessa struttura colonnare. | 108 |
| 5.22 | Due immagini relative al campione 3. | 109 |
| 5.23 | Il diffrattometro di Bragg "Philips X'Pert-Pro" in configurazione "analisi film sottili". | 110 |
| 5.24 | Spettro di diffrazione normalizzato del campione 12, prodotto con metodo "1 step". Gli indici che non presentano riferimenti sono relativi alla fase Nb ₃ Sn. | 112 |
| 5.25 | Spettri di diffrazione normalizzati dei campioni 38-6 e 38-8, a confronto, prodotti con metodo "2 step". Gli indici che non presentano riferimenti sono relativi alla fase Nb ₃ Sn. | 113 |

| | | |
|------|---|-----|
| 5.26 | Spettro di diffrazione normalizzato del campione 42-2, prodotto mediante processo ibrido. Gli indici che non presentano riferimenti sono relativi alla fase Nb ₃ Sn. | 114 |
| 5.27 | Spettro di diffrazione normalizzato del campione 3F, prodotto al centro del fornello. Gli indici che non presentano riferimenti sono relativi alla fase V ₃ Si. | 115 |
| 5.28 | Schema rappresentativo dell'apparecchiatura SIMS impiegata nelle misure. | 116 |
| 5.29 | Comparazione semi-quantitativa dei profili di concentrazione, ottenuti al SIMS, dei campioni 38-6 e 38-8. | 118 |
| 5.30 | Grafico relativo alla prima linea di misura nel campione 16. | 120 |
| 5.31 | Grafico relativo alla seconda linea di misura nel campione 16. | 121 |
| 5.32 | Grafico relativo alla terza linea di misura nel campione 16. | 121 |
| 5.33 | Immagine SEM del campione 16 preparato per analisi EMPA (a sinistra). Si nota l'aspetto totalmente diverso del film rispetto a quello preparato per indagine SEM (a destra). | 122 |
| 5.34 | Il sistema PPMS del nostro laboratorio. A sinistra il controller, che nella parte bassa racchiude il sistema di pompaggio. A destra il dewar con, visibile in alto, la testa ACMS | 123 |
| 5.35 | Le transizioni superconduttive del campione 16. Sono evidenti quella del Nb ₃ Sn (17,7 K), del Nb (9,3 K) e dello Sn (3,6 K). | 126 |
| 5.36 | Campioni "1 step". T_c in funzione del tempo di annealing, per differenti processi. | 127 |
| 5.37 | Campioni "1 step". T_c in funzione della temperatura di annealing, per differenti processi. | 128 |
| 5.38 | Campioni "2 step". T_c in funzione della variazione sistematica della temperatura di annealing. | 129 |
| 5.39 | Campioni "2 step". T_c in funzione della variazione sistematica del tempo di annealing per due serie di campioni prodotti con identiche condizioni di dipping. | 129 |
| 5.40 | Trattamento chimico su Nb ₃ Sn, in presenza o meno di post-annealing. A sinistra le T_c rilevate, a destra lo scarto rispetto a quella originaria (16,9 K). | 133 |
| 5.41 | Le transizioni superconduttive del campione 5N. Sono evidenti quella del V ₃ Si (15,4 K) e del V (5,0 K). | 134 |
| 5.42 | La relazione tra T_c e temperatura di processo, per i campioni prodotti con 10 ore di silanizzazione e 20 di annealing, a $5,0 \cdot 10^{-4}$ mBar di SiH ₄ | 135 |
| 5.43 | Schema del sistema di accoppiamento del segnale RF con la cavità. | 137 |
| 5.44 | Il sistema di pompaggio per le misure in radiofrequenza, con lo schermo magnetico. A destra, particolare dell'assemblaggio della cavità. | 139 |
| 5.45 | Comparazione tra le misure RF di due cavità 6 GHz trattate chimicamente. I dati rossi ("Carlo") sono relativi ad un'esperienza precedente, quelli blu ("Nicola") sono relativi a questa tesi. | 141 |

| | | |
|------|--|-----|
| 5.46 | Comparazione tra le misure RF della cavità Nb ₃ trattata diverse volte con pulizia chimica ed elettrochimica. | 142 |
| 5.47 | Resoconto delle misure RF effettuate sulla cavità Nb ₃ Sn 1. Sono presenti i dati relativi alle misure della cavità come prodotta, trattata con HCl e lavata in profondità con etanolo. | 144 |

Bibliografia

- [1] C.Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, Ed. Wiley & Sons, 1986
- [2] N.W.Ashcroft, N.D.Mermin, *Solid State Physics*, Ed. Brooks/Cole, 2001
- [3] G.Granozzi, *Appunti di Lezione del Corso di Chimica dello Stato Solido e delle Superfici*, Ed. Cleup, 1999
- [4] A.Carnera, “Lucidi delle Lezioni del Corso di Fisica delle Superfici”, <http://www.padova.infm.it/carnera/Didattica/Superfici.html>
- [5] G.Mattei, “Lucidi delle Lezioni del Corso di Fisica dei Materiali, mod. B”, <http://www.padova.infm.it/mattei/fisicamateriali.htm>
- [6] H.Padamsee, J.Knobloch, T.Hays, *RF Superconductivity for Accelerators*, John Wiley & Sons, New York, U.S.A. 1998
- [7] V.Palmieri, “Superconductivity: an Introductory Review”, *Problems of Fundamental Modern Physics*, Ed. World Scientific Publications, 1989
- [8] V.Palmieri, *Superconducting Resonant Cavities*, Private communication, 1991
- [9] V.Palmieri, “The Electrolytic Polishing of Metals: Application to Copper and Niobium”, *Fundamentals of Electrochemistry*, The 11th Workshop on RF Superconductivity, Travelmunde - Germany, September 2003, D. Proch Editor
- [10] R.G.Sharma, *RF Superconductivity for Accelerators*, Private communication, 2004
- [11] R.G.Sharma, *Development of Nb₃Sn Coatings for Cavity Application*, Private communication
- [12] R.Vaglio, *Superconducting Materials*, Dipartimento di Fisica, Università di Salerno, Private communication
- [13] S.Casalbuoni, E.A.Knabbe, J.Kötzler, L.Lilje, L.v.Sawilski, P.Schmüser, B.Steffen, *Surface Superconductivity in Niobium for Superconducting RF Cavities*

- [14] A.A.Abrikosov, "Metals in a High-Frequency Electromagnetic Field. Cyclotron Resonance", *Fundamentals of the Theory of Metals*
- [15] C.S.Barrett, *Crystal Structure*, CERN
- [16] D.Dew-Hughes, "Physical Metallurgy of A15 Compounds", *Treatise on Materials Science and Technology, Vol.14*, Academic Press, 1979
- [17] T.Luhman, "Metallurgy of A15 Conductors", *Treatise on Materials Science and Technology, Vol.14*, Academic Press, 1979
- [18] M.Peiniger, M.Hein, N.Klein, G.Müller, H.Piel, P.Thüms, "Work on Nb₃Sn Cavities at Wuppertal", *Proceedings of the III Workshop on RF Superconductivity*, 503-531
- [19] A.Godeke, M.C.Jewell, C.M.Fischer, A.A.Squitieri, P.J.Lee, D.C.Larbalestier, "The Upper Critical Field of Filamentary Nb₃Sn conductors", *Journal of Applied Physics*, 2005
- [20] M.G.Adeso, D.Uglietti, R.Flukiger, M.Polichetti, S.Pace, *Phase Transition Between the Bragg Glass and a disordered Phase in Nb₃Sn, Detected by 3rd Harmonics of the AC Magnetic Susceptibility*, August 2005
- [21] H.H.Farrell, G.H.Gilmer, M.Suenaga, "Diffusion Mechanism for the Growth of Nb₃Sn Intermetallic Layers", *Thin solid Films*, Vol.25, 1975, 253-264
- [22] H.H.Farrell, G.H.Gilmer, M.Suenaga, "Grain Boundary Diffusion and Growth of Intermetallic Layers: Nb₃Sn", *Journal of Applied Physics*, Vol.45, No.9, September 1974, 4025-4035
- [23] W.DeSorbo, "The Influence of Impurities and Solutes (Primarily Zirconium) on the High-Current-Carrying, High-Field Nb₃Sn Superconductor", *Cryogenics*, August 1964, 218-232
- [24] P.Kneisel, H.Küpfer, O.Stoltz, J.Halbritter, "Properties of Superconducting Nb₃Sn Layers Used in RF Cavities", *Advanced Cryogenic Engineering*, Vol.24, 1978, 442-448
- [25] P.Kneisel, O.Stoltz, J.Halbritter, "Measurements of Superconducting Nb₃Sn Cavities in the GHz Range", *IEEE transactions on Magnetism*, Vol.Mag-15, No.1, January 1979, 21-24
- [26] P.Kneisel, "Surface Preparation of Niobium", *1st Workshop on RF Superconductivity*, 27-40
- [27] G.Arnolds, R.Blaschke, H.Piel, D.Proch, "High Fields in Superconducting Nb₃Sn Accelerating Structures", *IEEE transactions on Magnetism*, Vol.Mag-15, No.1, January 1979, 613-615

- [28] G.Müller, P.Kneisel, D.Mansen, H.Piel, J.Pouryamont, R.W.Röth, *Nb₃Sn Layers on High Purity Nb Cavities with Very High Quality Factors and Accelerating Gradients*
- [29] H.Müller, T.Schneider, “Optimization of Heat treatment of Nb₃Sn-Superconductors”, *Physica C* 401 (2004) 325-329, Elsevier
- [30] Y.Muranishi, M.Kajihara, “Growth Behavior of Nb₃Sn Layer During Reactive Diffusion Between Cu-8.3Sn Alloy and Nb”, *Materials Science and Engineering A* 404 (2005) 33-41, Elsevier
- [31] N.Kozlenkova, A.Shikov, V.Pantsyrnyi, A.Vorobieva, A.Mitin, E.Klimenko, “Effect of Micro and Macrononhomogeneity of Nb₃Sn Strands on E-I Characteristics”, *Physica C* 401 (2004) 87-93, Elsevier
- [32] L.D.Cooley, C.M.Fischer, P.J.Lee, D.C.Larbalestier, “Simulations of the Effects of Tin Composition Gradients on the Superconducting Properties of Nb₃Sn Conductors”, *Journal of Applied Physics*
- [33] B.T.Matthias, T.H.Geballe, S.Geller, E.Corenzwit, “Superconductivity of Nb₃Sn”, *Physical review*, Vol.95, No.6, 15 September 1954
- [34] S.Deambrosis, *Superconduttività in Radiofrequenza Applicata alle Cavità Acceleratrici: I Materiali A15 Come Potenziale Alternativa al Niobio*, Tesi di Laurea, Università di Padova, INFN-LNL, 2004
- [35] M.Pasetto, *Preparazione di Campioni di Nb₃Sn con Struttura A15 Tramite Diffusione Termica da Fase Liquida*
- [36] C.Roncolato, *Preparazione di un Protocollo di Processo per Dispositivi in Radiofrequenza Superconduttivi ad Alto Fattore di Merito*, Tesi di Master, Università di Padova, INFN-LNL, 2003
- [37] A.Godeke, *Performance Boundaries in Nb₃Sn Superconductors*, Ph.D. Thesis, University of Twente, Enschede, The Netherlands, June 2005
- [38] Y.Zhang, V.Palmieri, R.Preciso, W.Venturini, “Preliminary Results on Co-sputtering of V₃Si Films by the Facing-Target Magnetron Technique”, *LNL-INFN Report*, Vol.143, 1999
- [39] Y.Zhang, V.Palmieri, W.Venturini, R.Preciso, “Reactive Sputtered V₃Si Films”, *LNL-INFN Report*, Vol.144, 1999
- [40] Y.Zhang, V.Palmieri, W.Venturini, F.Stivanello, R.Preciso, “Thermal diffusion of V₃Si Films”, *LNL-INFN Report*, Vol.157, 2000
- [41] S.DeStefano, A.DiChiara, G.Peluso, L.Maritano, A.Saggese, R.Vaglio, “Properties of Thermally Diffused V₃Si Films”, *Cryogenics*, Vol.25, April 1978

- [42] Y.A.Nefyodov, A.M.Shuvaev, M.R.Trunin, "Microwave Response of V_3Si Single Crystals: Evidence for Two-Gap Superconductivity", *arXiv:cond-mat/0509244 v1*, 9 September 2005
- [43] J.E.Sonier, F.D.Callaghan, R.I.Miller, E.Boaknin, L.Taillefer, R.F.Kieft, J.H.Brewer, K.F.Poon, J.D.Brewer, "Shrinking Magnetic Vortices in V_3Si Due to Delocalized Quasiparticle Core State: Confirmation of the Microscopic Theory for Interacting Vortices", *arXiv:cond-mat/0401271 v2*, 1 April 2004
- [44] Z.Jing, J.L.Whitten, "Ab Initio Studies of Silane Decomposition on Si(100)", *Physical Review B*, Vol.44, No.4, 15 July 1991
- [45] S.D.Chambreau, L.Wang, J.Zhang, *Mechanism of Thermal Decomposition of Silane and Disilane and Formation of Small Si Clusters, Si_nH_x ($n=3-10$, $x=0-2$), in the Gas Phase*
- [46] G.Peev, L.Zambov, V.Shanov, L.Tserovski, "Kinetics of Polysilicon Film Growth by Thermal Decomposition of Silane", *Semiconductors Science and Technology*, Vol.6 (1991) 281-286
- [47] J.O.Odden, P.K.Egeberg, *Thermal Decomposition of Silane*, <http://it.wikipedia.org>
- [48] H.O.Pierson, *Handbook of Chemical Vapor deposition: Principles, Technology and Applications*, William Andrew Puplications, 01 October 1999
- [49] R.Aparicio, R.Birkmire, A.Pant, M.Huff, T.W.F.Russell, M.Mauk, *Process Analysis and Modeling of Thin Silicon Film Deposition by Hot-Wire Chemical Vapor Deposition*, <http://it.wikipedia.org>
- [50] G.Ambrosone, U.Coscia, V.Parisi, *Crescita e Caratterizzazione di Film di Silicio Carbonio Amorfo Idrogenato*, <http://it.wikipedia.org>
- [51] L'Air Liquide, "Monosilane SiH_4 ", *Encyclopedie des Gaz*
- [52] Air Liquide Italia, *Impianto di Centralizzazione e Distribuzione gas Silano - Manuale d'Impianto*
- [53] Air Liquide, *Scheda di Sicurezza del Silano*, 31/07/2002
- [54] C.M.Fortmann, M.V.Farley, M.A.Smoot, B.F.Fieselmann, *Safe Gas Handling and System Design for the Large Scale Production of Amorphous Silicon Based Solar Cells*
- [55] C.R.Dickson, *Safety Procedures Used During the Manufacturing of Amorphous Silicon Solar Cells*, *Solar Cells*, 19 (1986-1987) 189-201
- [56] P.Duval, *Problems in Pumping Aggressive, Poisonous and Explosive Gases*, *Vacuum*, Vol.38, no. 8-10, 651-658, 1988

-
- [57] P.D.Moskowitz, V.M.Fthenakis, P.Kalb, L.D.Hamilton, *Compendium of Suggested Safe Practices for the Storage, Distribution, Use and Disposal of Silane and Related Gases in Silicon Thin-Film Deposition*
- [58] C.Murray, *Improving Gas Handling Safety*, Semiconductor International, August 1986
- [59] K.R.Williams, "Etch Rates for Micromachining Processing - Part II", *Journal of Microelectromechanical Systems*, Vol.12, No.6, December 2003