



UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA
DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE
DIPARTIMENTO DI FISICA ED ASTRONOMIA
CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN SCIENZA DEI
MATERIALI

TESI DI LAUREA MAGISTRALE

**STUDIO E SVILUPPO DELLE TECNICHE DI
DEPOSIZIONE DI FILM SOTTILI DI Nb₃Sn PER
APPLICAZIONI IN CAVITA' RISONANTI**

Relatore: Prof. C.Pira.

Controrelatore: Prof. A.Martucci

Laureando: Matteo Zanierato

N° matricola: 1207714

ANNO ACCADEMICO

2019-2020

Ai miei genitori, Lorella e Mauro, a mia sorella Francesca e ad Antonio.

*It is not important what you learn, but what you do
with what you learn!*

V.Palmieri

Abstract

La fisica delle particelle si sta spingendo verso l'esplorare range di energia sempre più elevati, che richiedono strutture acceleranti sempre più performanti per essere sostenibili. Le performance delle cavità acceleratrici in Nb bulk attualmente hanno ormai raggiunto i limiti teorici imposti dal materiale stesso e risulta pertanto necessario guardare ad altri materiali superconduttori, tra i quali il più promettente è il Nb₃Sn.

Un superconduttore è caratterizzato dalla temperatura critica (T_c) sotto la quale esibisce resistenza elettrica nulla. In radiofrequenza sussistono ugualmente delle perdite dovute alla resistenza superficiale. Il Nb₃Sn comporta una temperatura di esercizio di 18K doppia rispetto al Nb, questa caratteristica riduce la resistenza superficiale, consentendo l'aumento del campo accelerante massimo oltre a diminuire i costi criogenici. L'alto campo magnetico critico di 24T rende inoltre questo superconduttore adatto all'applicazione in cavità per la rilevazione di assioni.

In questo lavoro è adottata la tecnica denominata Liquid Tin Dipping (LTD) per la creazione di film spessi di Nb₃Sn su substrati di Nb a geometria complessa. Lo scopo principale del lavoro è la realizzazione di target per deposizioni di Nb₃Sn via Magnetron Sputtering in cavità di rame a geometria ellittica. Data la flessibilità della tecnica, l'LTD è stata anche ottimizzata per il futuro ricoprimento della cavità per assioni.

Metodologie di processo differenti sono state indagate per minimizzare le fasi indesiderate e per aumentare lo spessore finale del film (parametro critico in un target). Si è studiato l'effetto del tempo di dipping e del tempo di annealing, sviluppando un processo a più cicli (in presenza e/o assenza di vapori di stagno) per regolare la quantità media di Sn e variare i rapporti tra le fasi ottenute. Infine, è stata verificata l'efficacia di pretrattamenti di anodizzazione, già utilizzati nel processo Siemens (crescita di Nb₃Sn per diffusione di stagno da fase vapore), nel favorire la nucleazione, producendo un film della fase desiderata più uniforme lungo tutta la superficie del campione. Ogni metodologia o variazione del processo è studiata mediante caratterizzazioni SEM, EDS e diffrazione XRD; queste hanno permesso di valutare come le variabili di processo influiscano sulle caratteristiche finali del coating. Le analisi svolte dimostrano come è possibile ottenere film stechiometrici di Nb₃Sn, privi di fasi spurie, partendo da substrati di Nb pre-anodizzati e rivestendoli mediante la metodologia ibrida, che prevede un doppio annealing in situ dopo il processo di dipping: un primo annealing in presenza di vapori di stagno, ed un successivo annealing in ultra alto vuoto.

Sommario

Abstract	IV
INTRODUZIONE.....	VII
PARTE TEORICA.....	1
1 CAPITOLO FONDAMENTI.....	3
1.1 FONDAMENTI DI SUPERCONDUTTIVITA'	2
1.2 PROPRIETA' MAGNETICHE.....	2
1.3 MODELLO A DUE FLUIDI	3
1.4 MODELLO BCS.....	6
1.4.1 PARAMETRI CRITICI.....	7
2 CAPITOLO CAVITA' ACCELERATRICI IN RADIOFREQUENZA	9
2.1 CAVITA' ACCELERATRICI SUPERCONDUTTIVE IN RADIOFREQUENZA (RF)	10
2.2 EFFETTO PELLE.....	10
2.3 STORAGE ENERGIA	12
2.4 IMPEDENZA R_s NEL MODELLO BCS	14
2.5 Q_0 E CAUSE RESISTENZA RESIDUA	14
3 CAPITOLO CAVITA' PER ASSIONI	19
3.1 L'ASSIONE	20
3.2 CAVITA'	20
3.2.1 ADMX (the Axion Dark Matter eXperiment)	21
3.3 EFFETTO PRIMAKOFF.....	22
3.3.1 QUAX (QUAerere AXion).....	23
3.4 ELECTRON SPIN RESONANCE (ESR)	23
3.5 Q-SLOPE NELLE CAVITA' PER ASSIONI	24
3.6 FLUSSO MAGNETICO NEL Nb_3Sn	26
4 CAPITOLO MATERIALI A15 (Nb_3Sn).....	29
4.1 MATERIALI A15	30
4.1.1 STRUTTURA.....	30
4.1.2 IL Nb_3Sn	33
5 CAPITOLO METODI DI SINTESI DEL Nb_3Sn	37
5.1 DIFFUSIONE DA FASE VAPORE	38
5.2 BRONZE PROCESS (DIFFUSIONE A STATO SOLIDO)	41
5.3 LIQUID TIN DIPPING (DIFFUSION LTD).....	41
5.3.1 NUCLEAZIONE.....	43
5.3.2 DIFFUSIONE DA FASE LIQUIDA E TEORIA DELLA DIFFUSIONE	44

5.4	SPUTTERING	48
6	CAPITOLO METODI DI CARATTERIZZAZIONE.....	51
6.1	SEM.....	52
6.1.1	PREPARAZIONE DEI CAMPIONI.....	53
6.2	XRD	54
6.2.1	Nb ₃ Sn	55
6.3	MISURAZIONE T _c	55
	PARTE SPERIMENTALE.....	58
7	CAPITOLO SET-UP SISTEMA PER DIPPING E DESCRIZIONE PROCESSI.....	59
	LIQUID TIN DIFFUSION (LTD).....	60
7.1	SISTEMA DI POMPAGGIO E BAKING	61
7.2	ZONA DI REAZIONE.....	63
7.3	PROCEDURA SPERIMENTALE.....	66
7.3.1	PREPARAZIONE DELLO STAGNO NEL CROGIOLO	71
7.3.2	CALCOLO QUANTITÀ DI STAGNO.....	71
7.3.3	PREPARAZIONE DEI CAMPIONI	72
7.3.4	TAGLIO E LAPPATURA DEI CAMPIONI.....	72
7.3.5	LAVAGGIO IN ULTRASUONI	73
7.3.6	BUFFER CHEMICAL POLISHING (BCP)	73
7.3.7	ANODIZZAZIONE	74
8	CAPITOLO RISULTATI E DISCUSSIONE	138
8.1	STUDIO PRELIMINARE DI FATTIBILITÀ.....	77
8.2	ANALISI PRELIMINARE CAMPIONI GIA' REALIZZATI	77
8.2.1	"OLD" 1 Step.....	78
8.2.2	"OLD" 2 Step.....	81
8.2.3	"OLD" Ibrido	82
8.2.4	Crogiolo "OLD"	85
8.3	NUOVI CAMPIONI.....	86
8.3.1	METODO CON VAPORI (1 STEP)	88
8.3.2	METODO SENZA VAPORE (2 STEP)	92
8.3.3	METODO IBRIDO.....	96
8.3.4	METODO IBRIDO CON PRE-NUCLEAZIONE.....	100
8.3.5	METODO MULTI-STEP.....	111
9	CAPITOLO CONCLUSIONI E SVILUPPI FUTURI	117
9.2	SVILUPPI FUTURI.....	123

BIBLIOGRAFIA	125
INDICE DELLE FIGURE	129
INDICE DELLE TABELLE.....	134

INTRODUZIONE

Le cavità acceleratrici in radiofrequenza sono il cuore degli acceleratori di particelle, strumenti essenziali per la ricerca in fisica nucleare e delle alte energie. Gli acceleratori, oltre a permettere la scoperta di nuove particelle e la conferma degli attuali modelli fisici, consentono applicazioni che spaziano dalla caratterizzazione dei materiali alle applicazioni mediche. Le cavità nascono dall'esigenza di accelerare le particelle per ottenere alte energie, tuttavia, grazie a sviluppi recenti, è possibile utilizzare una variante di questi sistemi risonanti per la rilevazione della materia oscura senza l'ausilio di un campo accelerante.

La spinta allo sviluppo tecnologico delle cavità superconduttive a radiofrequenza (SRF) è data dalla possibilità di abbassare la resistenza superficiale di circa 5 ordini di grandezza rispetto alle cavità normal-conduttive (NC), tipicamente realizzate in rame OFHC (oxygen free high conductive copper). La resistenza superficiale è inversamente proporzionale all'efficienza delle cavità, ed assieme al campo accelerante definisce le performance della cavità acceleratrice. Lo sviluppo di cavità SRF più efficienti è una sfida chiave per la costruzione delle prossime strutture di accelerazione[1].

Il niobio (Nb) risulta attualmente la scelta standard per la costruzione di cavità risonanti superconduttive, tuttavia dopo 50 anni di sviluppo, le performance delle cavità hanno raggiunto i limiti teorici imposti dal materiale stesso. Le ricerche attuali sono focalizzate nello sviluppo di nuovi materiali superconduttori per superare i limiti intrinseci del niobio.

Una soluzione è lo studio e lo sviluppo di nuovi materiali, in particolare le leghe e composti di superconduttori A15, tra i quali il principale candidato è il Nb₃Sn. Questo materiale presenta temperatura critica di 18 K, doppia rispetto al Nb. L'elevata temperatura critica riduce sensibilmente la resistenza superficiale, consentendo di ottenere cavità con prestazioni acceleranti a 4,2K paragonabili a quelle del Nb a 2K. Lavorare a 4,2 K permetterebbe una grande riduzione dei consumi criogenici, principale costo di esercizio delle cavità SC. Un secondo vantaggio del Nb₃Sn è che il limite teorico del gradiente accelerante massimo viene notevolmente incrementato; ad esempio nelle cavità ellittiche si passerebbe da 50MV/m a 150MV/m teorici. Ciò ridurrebbe significativamente le dimensioni delle strutture acceleranti con un importante abbattimento dei costi. Il Nb₃Sn presenta inoltre un elevato valore di campo critico superiore

($H_{c2} = 24 \text{ T}$) che lo rende materiale d'elezione in tutte quelle applicazioni ad alto campo magnetico, come ad esempio le cavità per la ricerca di assioni.

Un problema del Nb_3Sn e dei materiali A15 più in generale, è l'estrema fragilità, per cui si rende necessaria la deposizione sotto forma di film sottili per garantire le proprietà meccaniche minime di una cavità acceleratrice. Un ulteriore svantaggio è la ridotta finestra di esistenza della fase A15 e un forte degrado delle proprietà superconduttive con uno scostamento di anche un solo punto percentuale dalle stechiometria esatta. La stechiometria del Nb_3Sn prevede un 25% di Sn, questo elemento avendo una tensione di vapore alta rispetto al Nb implica problemi nelle deposizioni di tipo physical vapour deposition (PVD), rendendo l'ottimizzazione del processo una sfida tecnologica [2].

Esistono vari metodi per sintetizzare film di Nb_3Sn . Il processo più utilizzato è la diffusione della fase vapore Sn su Nb bulk. La cavità contenente una fonte di stagno viene mantenuta ad una temperatura costante superiore a 950°C in una camera da vuoto che consente l'evaporazione dello stagno e di conseguenza la sua condensazione sulle pareti della cavità. In questa metodologia di sintesi deve essere introdotto SnCl_2 nel sistema, per garantire una nucleazione uniforme. Il principale svantaggio di questa tecnica è un basso spessore del film. Nelle regioni dove lo strato è più sottile si arriva a 500 nm; dato che lo spessore è inferiore alla profondità di penetrazione del campo RF significa che il substrato di niobio non è schermato dalle supercorrenti SC, quindi riduce le prestazioni complessive della cavità. Questo processo è già stato applicato a cavità da 650 MHz e 1,3 GHz ed è attualmente lo stato dell'arte per la crescita di film di Nb_3Sn per SRF.

Questo lavoro di tesi è parte di un più ampio progetto, denominato i-FAST, finanziato dalla comunità europea, che partirà a maggio del 2021. Il progetto, di cui fanno parte i principali gruppi europei ed americani che lavorano nel campo delle cavità acceleratrici a film sottile, si prefigge di sviluppare un processo per la deposizione di film sottili superconduttivi di Nb_3Sn via PVD in cavità risonanti di rame. Questo diverso approccio, oltre a portare ad una sensibile riduzione dei costi, permette di aumentare la conducibilità termica del substrato, migliorando la resistenza al quench termico, attuale fattore limitante delle cavità in Nb_3Sn .

Attualmente, nonostante i buoni risultati ottenuti con i substrati planari, non è mai stata prodotta una cavità di rame rivestita in Nb_3Sn , sia per le sopra menzionate difficoltà nell'utilizzo della tecnica di sputtering su geometrie complesse, sia per la mancata disponibilità di un target cilindrico di Nb_3Sn in commercio. Qui si inserisce questo progetto di tesi, il cui scopo è sviluppare tecniche innovative per la crescita di film di Nb_3Sn da utilizzare in cavità acceleratrici risonanti. La stessa tecnologia può essere inoltre facilmente adattata alle cavità per assioni, d'interesse in un secondo progetto dei LNL denominato QUAX.

Per la deposizione di un film all'interno di una cavità ellittica, è possibile utilizzare la tecnica magnetron sputtering nella geometria a catodo cilindrico. Attualmente in commercio, sono disponibili solamente target planari per il Nb_3Sn , ottenuti mediante sinterizzazione. Nello specifico, l'obiettivo di questo lavoro di tesi è lo sviluppo del processo per la realizzazione di un target cilindrico per magnetron sputtering in Nb_3Sn , attraverso la tecnica denominata liquid tin dipping (LTD). A tale scopo, è stato ripristinato e modificato il sistema LTD già esistente ai LNL apportando le modifiche opportune, al fine di ottenere target di elevata purezza e con spessore di Nb_3Sn maggiore di $25\mu m$ per poter realizzare più deposizioni via PVD.

Nell'LTD i campioni di niobio bulk sono immersi nel bagno di stagno fuso. In questo modo si consente una diffusione dello stagno entro il niobio più veloce rispetto alla sola tecnica con la fase vapore. Un ulteriore vantaggio è l'assenza di necessità dell'utilizzo di $SnCl_2$. Il basso costo tecnologico della strumentazione, unito alla flessibilità dei processi ottenibili, rendono questa tecnica adatta per la produzione di target di varie forme geometriche.

Diversi processi LTD sono stati messi a punto al fine di aumentare spessore e qualità del film depositato. Le caratterizzazioni sono state effettuate mediante diffrattometria a raggi X, microscopio a scansione elettronica, spettroscopia EDS e misura della temperatura critica. Il processo ottimizzato verrà poi utilizzato per la realizzazione di target per lo sputtering di cavità risonanti a 6 GHz e direttamente per il rivestimento di una cavità cilindrica in Nb bulk per assioni.

PARTE TEORICA

In questa sezione verranno riportati i fondamenti teorici alla base della superconduttività e dei processi di diffusione, nucleazione e crescita che interessano il Nb₃Sn.

1 CAPITOLO

FONDAMENTI

In questo capitolo si intende riportare brevemente le nozioni fondamentali di superconduttività, al fine di comprendere da dove derivano le caratteristiche del Nb₃Sn. Questo consentirà in seguito di capire come le metodologie di processo, adottate nella parte sperimentale, influenzino le caratteristiche del materiale.

1.1 FONDAMENTI DI SUPERCONDUTTIVITA'

La superconduttività è la proprietà di determinati materiali di esibire una resistenza nulla quando viene applicata una corrente continua (DC). Le proprietà fondamentali di uno stato superconduttore (SC) sono la transizione da una resistività finita (ρ_n) nello stato normale sopra una determinata T_c caratteristica del materiale, a $\rho=0$ sotto tale temperatura critica. La T_c diventa un parametro chiave per capire la fisica del superconduttore. In determinati casi, come quello di interesse per il Nb_3Sn , la temperatura critica dà informazioni sulla corretta stechiometria del materiale oltre a confermare la fase.

Un superconduttore non è semplicemente un conduttore perfetto con $\sigma=\infty$, ma presenta contemporaneamente diamagnetismo perfetto. Si ha un cambiamento della suscettibilità magnetica da un valore piccolo e positivo caratteristico del paramagnetismo al valore di $\chi=-1$ sotto T_c . Questo lo si deduce dall'effetto Meissner-Ochsenfeld: espulsione completa del campo magnetico dall'interno del superconduttore. L'effetto avviene tramite la generazione di correnti superficiali che inducono all'interno del superconduttore un campo magnetico uguale ed opposto a quello applicato. Ne deriva che un materiale in questo stato ha flusso quantizzato[3].

1.2 PROPRIETA' MAGNETICHE

Il materiale SC posto ad una $T < T_c$ espelle il campo magnetico, a causa delle correnti corticali di schermo sulla superficie del materiale che inducono un campo magnetico uguale e contrario a quello in cui viene immerso il materiale e lo scherma. Questo è vero solamente se il campo applicato non eccede il valore del campo critico H_c proprio del materiale. Il campo critico caratteristico è funzione della temperatura con un andamento parabolico del tipo:

$$H_c(T) = H_c(0) \cdot [1 - (T/T_c)^2] \quad \text{eq.(1-1)}$$

Con $H_c(0)$ campo critico calcolato a 0 K. Tale andamento a parabola vale per tutti i superconduttori di tipo I[3], [4].

Nel diagramma dei materiali superconduttivi di tipo II (Figura 1-1) è presente invece una zona di conduzione mista caratterizzata dalla presenza di vortici il cui centro è normalconduttore. Il flusso nello stato misto entra in maniera quantizzata. Si definisce flussone il quanto di energia di flusso che può risiedere all'interno di un anello superconduttore:

$$\phi_0 = \frac{hc}{2e} \quad \text{eq(1-2)}$$

Il valore minimo corrisponde a circa 10^{-15} T m^2 .

Più si aumenta il campo magnetico esterno maggiore è la densità dei vortici. Quando si eccede H_{c2} il materiale pervaso dai vortici ritorna normalconduttore (Figura 1-1). Ad esempio il Nb, classificato solo debolmente di tipo II, esibisce H_c di 0.25T, mentre le sue leghe e composti hanno campi significativamente più elevati; ad esempio NbTi 7-10T e Nb₃Sn 24T.

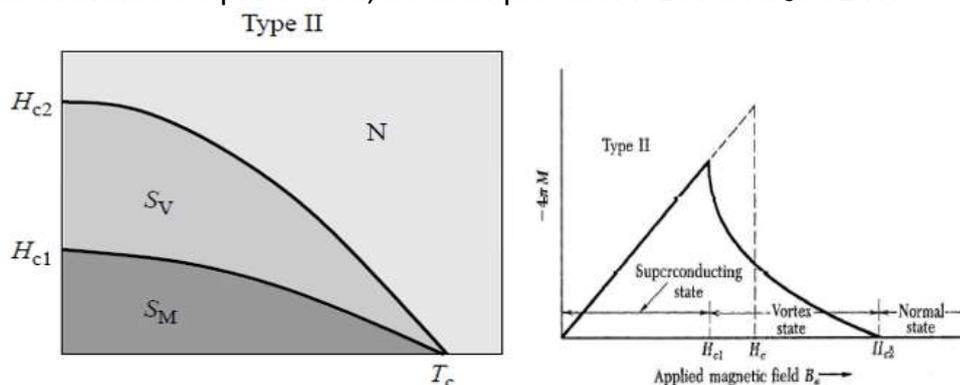


Figura 1-1 Stato Meissner per un materiale SC tipo II e curva di magnetizzazione dello stesso.[3].

Dal punto di vista meccanico, i superconduttori di tipo I sono facilmente fondibili e lavorabili rispetto al tipo II, che generalmente presentano un alto punto di fusione. I superconduttori di tipo II presentano molte impurezze e difetti reticolari, queste anomalie fungono da centri di pinning per bloccare i vortici. Dal punto di vista applicativo si utilizzano quest'ultimo tipo di materiali SC poiché si può sfruttare l'alto campo H_{c2} . Questa tipologia può essere ottenuta anche dal drogaggio di materiali di tipo I.

1.3 MODELLO A DUE FLUIDI

I primi ad introdurre tale modello sono Gorter e Casimir[3] per spiegare la resistenza nulla ed il diamagnetismo. I portatori di carica si possono distinguere in due fluidi; uno superconduttore ed uno normalconduttore. Definendo n la densità dei portatori si ottengono le relazioni per le densità delle correnti corrispondenti:

$$J_s = -n_s e v_s$$

Di conseguenza la corrente totale si può esprimere come :

$$n = n_s + n_n \quad \text{quindi} \quad J = J_s + J_n \quad \text{eq.(1-3)}$$

Dove i pedici indicano le specie SC e NC. La corrente totale ha quindi entrambi i contributi. Dalla prima equazione di London deriva che il fluido superconduttivo non risente delle collisioni, invece, considerando l'equazione dinamica degli elettroni normali si trova che il secondo termine considera le collisioni nel solido. La relazione che lega la densità di portatori superconduttivi (n_s) alla temperatura è definita come :

$$n_s = n_0 \left(1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^4 \right) \quad \text{eq.(1-4)}$$

Abbassando la temperatura rispetto a T_c , il numero di portatori superconduttivi cresce notevolmente. Da questa espressione è chiaro perché si vogliono utilizzare nuovi materiali con T_c più elevata rispetto al Niobio. Infatti, ad una data temperatura il numero di portatori è più elevato in un materiale con alta T_c . Sostanzialmente un materiale come il Nb_3Sn presenta proprietà migliori rispetto al Nb. L'andamento delle densità è tale che n_s diminuisce all'aumentare della temperatura fino ad annichilirsi a T_c , mentre n_n ha l'andamento opposto[5]. Il modello assume che gli elettroni superconduttori siano a più bassa energia, mentre quelli dello stato normale possano essere espressi come stato eccitato rispetto a quello superconduttivo.

La corrente non può esistere solamente in superficie, ma dovrà penetrare per un determinato spessore dipendente dal tipo di materiale. Più elettroni per unità di volume saranno presenti minore sarà la lunghezza di penetrazione definita λ_L . London per definire il modello parte dall'osservazione che la resistenza sia nulla. Trattando gli elettroni analogamente al modello di Drude si giunge alla prima equazione di London :

$$\frac{dJ_s}{dt} = \frac{n_s e^2 E}{m} \quad \text{eq.(1-5)}$$

Per un campo elettrico nullo la corrente fluisce continuamente. Tale formula indica la resistenza nulla nei superconduttori. Poiché B può essere espresso come il rotore del potenziale vettore A , questo termine segue il verso delle correnti J e consente di linearizzare le equazioni. Per spiegare la fenomenologia dell'espulsione del campo magnetico è necessario introdurre la seconda equazione di London:

$$\nabla \times J_s = -\frac{1}{\mu_0 \lambda_L^2} B \quad \text{eq.(1-6)}$$

Quindi la lunghezza di penetrazione di London è una costante di smorzamento del campo. Tale lunghezza esprime la profondità della zona dove si trovano le correnti persistenti generate sulla superficie del materiale ed è esprimibile come :

$$\lambda_L^2 = \varepsilon_0 \frac{m c^2}{n_s e^2} \quad \text{eq.(1-7)}$$

Dove m massa dell'elettrone, c velocità della luce, n_s densità elettroni superconduttori, e è la carica dell'elettrone.

Il modello di London è applicabile a tutti i superconduttori e stabilisce che la conduzione elettrica è affidata ad un fluido che non interagisce né con i fononi, né con le impurezze inglobate nel materiale.

I superconduttori di tipo I sono insensibili alle impurezze entro una certa soglia, infatti, superata tale soglia diventano di tipo II.

Considerando ora campi variabili nel tempo, quindi passando al regime delle radiofrequenze RF, la corrente totale si può ancora esprimere come in precedenza.

J_n è la corrente normale conduttiva e trasporta entropia ed ha calore specifico, J_s è la corrente superconduttiva non trasporta né entropia, né calore specifico. In questo caso l'entropia è da intendere come grado di informazione necessaria per descrivere un preciso stato.

Il legame con il campo elettrico si può esprimere come:

$$J = (\sigma_1 - i\sigma_2)E = \sigma_{eff}E \quad \text{eq.(1-8)}$$

Considerando un campo elettrico oscillante nel tempo $Ee^{i\omega t}$ descrivo le conducibilità come:

$$\sigma_1 = \frac{n_n}{m} \frac{e^2\tau}{(1 + \omega^2\tau^2)}$$

$$\sigma_2 = \frac{n_s e^2}{m\omega} + \frac{n_n e^2}{m\omega} \frac{(\omega\tau)^2}{(1 + \omega^2\tau^2)} \quad \text{eq.(1-9)}$$

Un miglior metodo di visualizzazione consiste nell'esprimere le conducibilità come frazioni delle componenti superconduttive e normali.

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

$$\frac{\sigma_2}{\sigma_n} = \left(\frac{n_n}{n}\right)\omega\tau + \left(\frac{n_s}{n}\right)\frac{1}{\omega\tau} \quad \text{eq.(1-10)}$$

La parte reale coinvolge solamente gli elettroni allo stato normal-conduttivo, mentre la parte immaginaria coinvolge entrambi i fluidi.

Dalle equazioni precedenti si osserva che a frequenza zero la conduttività è infinita, mentre quando la frequenza si discosta da zero la dissipazione risultante è non nulla. Il fenomeno si definisce effetto di shunt della branca induttiva nel circuito equivalente e risulta tanto minore, quanto maggiore è la frequenza.

Dalle leggi appena descritte si comprende che un materiale superconduttore ha resistenza nulla solamente in DC, ma in RF è presente una

dissipazione anche se notevolmente inferiore rispetto ad un materiale allo stato normale.

Il modello descrive la fenomenologia della materia allo stato SC e delle leggi che regolano il comportamento in radiofrequenza. La criticità del modello si riscontra nella spiegazione quantitativa dei risultati sperimentali. L'andamento di n_n viene assunto nel modello con andamento T^4 , sperimentalmente si evince un andamento di tipo esponenziale.

Una spiegazione esauriente della resistenza superficiale dalla temperatura e dalla frequenza è data dalle teoria BCS che descrive il fenomeno dal punto di vista microscopico [6].

1.4 MODELLO BCS

Il modello BCS (Bardeen, Cooper e Schrieffer) permette di descrivere microscopicamente il fenomeno della superconduttività. Il principio di Cooper afferma che quando un materiale transisce allo stato superconduttore si forma una condensazione degli elettroni. Degli elettroni polarizzano e distorcono il reticolo circostante, se la velocità della particella non è eccessiva la distorsione rimane disponibile per il passaggio di un secondo elettrone. L'interazione degli ioni positivi del reticolo distorto interagiscono in modo attrattivo con il secondo elettrone attraverso uno scambio di un fonone virtuale, questo porta al passaggio di elettroni successivi con resistenza nulla da parte del reticolo. Dal punto di vista matematico per risolvere il problema a molti corpi, Cooper adotta una semplificazione definendo le coppie. Sostanzialmente due elettroni si legano per mezzo del fonone, questa è appunto detta coppia di Cooper. Il tempo caratteristico per la formazione è dei picosecondi, mentre il tempo di vita della coppia è dell'ordine dei nanosecondi. La distorsione del reticolo ad opera degli elettroni ha un tempo di rilassamento più lungo rispetto alla formazione della coppia, quindi gli elettroni successivi vedono una parziale carica positiva. Si passa dalla statistica di Fermi-Dirac valida per gli elettroni (fermioni) nello stato normale alla statistica di Bose-Einstein per le coppie elettroniche, infatti, a causa dell'interazione attrattiva la coppia assume spin zero. La densità delle coppie è molto elevata (macrostato di 10^{20} particelle) il che implica una sovrapposizione delle orbite dell'ordine dei 10^5 . Il raggio della coppia è grande se comparato con il parametro reticolare del cristallo, vi è la coerenza delle funzioni d'onda che descrivono gli elettroni che formano la coppia. Tale lunghezza di coerenza ξ viene assunta come dimensione della coppia stessa.

Il polarone così formato viene trattato come una quasiparticella. Lo stato legato ha energia $2E_f$ minore dell'energia di Fermi si apre quindi un gap. La formazione è energeticamente favorita.

Gli elettroni normal-conduttori sono lo stato eccitato delle coppie di Cooper. A T comprese tra 0 K e T_c una parte degli elettroni sarà a livello superconduttivo mentre l'altra parte sarà allo stato normale. Dalla teoria BCS si può calcolare il gap come:

$$\Delta_0 = \frac{s}{2} k_B T_C \quad \text{eq.(1-11)}$$

Con s , coefficiente di strong coupling, che solitamente vale 3.56 tranne per materiali dove l'interazione è molto forte e può arrivare a 4.

Il gap decresce all'aumentare della temperatura sino ad annullarsi alla temperatura critica del materiale.

1.4.1 PARAMETRI CRITICI

Dalla teoria BCS si possono ricavare tutti i parametri critici macroscopici misurabili sperimentalmente e correlarli con la struttura elettronica del materiale stesso. Il campo magnetico penetra il materiale per un determinato spessore e la corrente totale è data dalla somma di J_s e J_n nel modello di London; quindi è logico pensare che se la J totale supera una corrente critica J_c le coppie di Cooper si separino. La relazione semplice può essere espressa come:

$$J_c = \frac{H_c}{\lambda} \quad \text{eq.(1-12)}$$

Nella teoria BCS, quando l'energia cinetica è uguale a quella della coppia essa si rompe. Quindi l'espressione può essere riscritta come:

$$J_c = \frac{\sqrt{\mu_0 N(0) \Delta^2}}{\lambda} \quad \text{eq.(1-13)}$$

Dove $N(0)$ rappresenta la densità degli stati.

McMillan trova una relazione empirica che prevede le temperature critiche dei superconduttori, la relazione si riconduce alla forma:

$$T_C = 1.14 \theta_D e^{\left(-\frac{1}{\lambda-\mu}\right)} \quad \text{eq.(1-14)}$$

Dove λ si intende l'interazione elettrone-fonone che dipende dal numero di elettroni al livello di Fermi e dal potenziale attrattivo, mentre μ rappresenta l'interazione repulsiva tra elettroni.

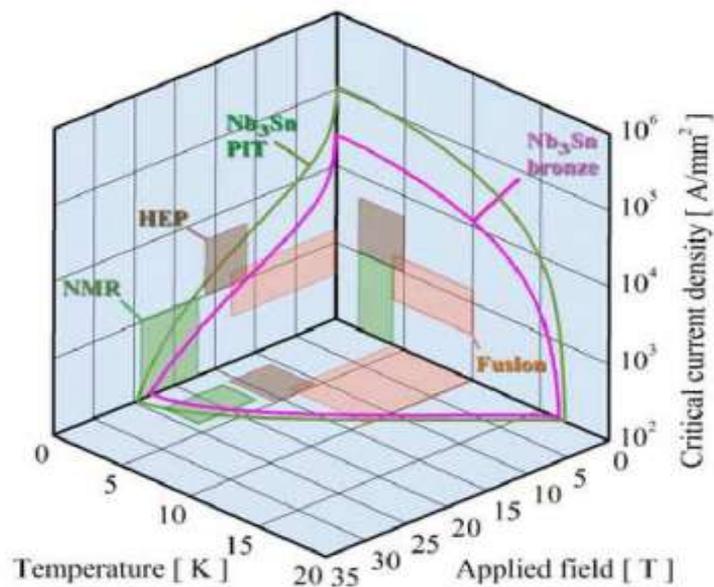


Figura 1-2 Rappresentazione tridimensionale delle proprietà critiche fondamentali dei superconduttori, e illustrazione di alcuni campi di utilizzo[1].

Un possibile metodo per incrementare T_c è aumentare la pressione; in modo tale da avere un parametro reticolare minore, questo migliora la superconduzione aumentando la temperatura critica. Un effetto analogo lo si può ottenere aggiungendo al materiale un elemento con raggio atomico minore, infatti, il passo reticolare diminuirà aumentando l'interazione attrattiva elettrone-fonone incrementando la T_c . Queste metodologie per la ricerca dei materiali sono di natura empirica. La teoria BCS può essere utilizzata a posteriori dopo aver scoperto il materiale, tuttavia a livello pratico della ricerca di un materiale più performante non è applicabile a priori[3], [4], [6].

2 CAPITOLO

CAVITA' ACCELERATRICI IN RADIOFREQUENZA

Lo scopo di questo capitolo è introdurre il funzionamento delle cavità acceleratrici in radiofrequenza per comprenderne i limiti imposti dal materiale che si sta utilizzando.

2.1 CAVITA' ACCELERATRICI SUPERCONDUTTIVE IN RADIOFREQUENZA (RF)

Una cavità risonante è una regione di spazio racchiusa da una superficie di materiale conduttivo in grado di immagazzinare al suo interno una certa quantità di energia. Analogamente ad un circuito risonante a bassa frequenza l'energia si trova in forma di onde elettromagnetiche oscillanti stazionarie[7].

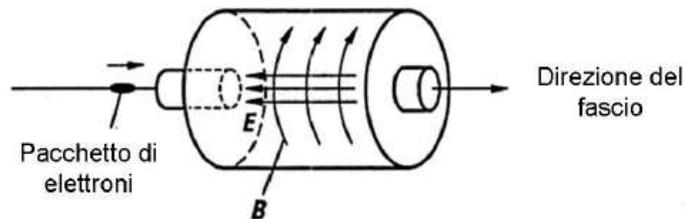


Figura 2-1 Forma di una cavità generica (Pill-Box) e campi in essa[8].

2.2 EFFETTO PELLE

Gli elettroni si distribuiscono sulla superficie di un conduttore allo stato normale. Classicamente vale la legge di Ohm e nel caso di campi variabili nel tempo, la densità di corrente è in ritardo rispetto a tale campo a causa dell'inerzia degli elettroni. Quindi J ed E sono sfasati nel tempo. Considerando un buon conduttore e applicando una radiofrequenza, non si riscontrano variazioni del valore di induzione nel tempo nel materiale. Quindi, applicando le leggi dei rotori per un campo elettromagnetico variabile nel tempo, si ottiene l'espressione :

$$\nabla^2 H = i\sigma\mu_0\mu\omega H \quad \text{eq.(2-1)}$$

Dove μ è la permeabilità magnetica in un materiale. Considerando un piano semi infinito di riferimento il campo elettromagnetico penetrerà per un determinato spessore. Dall'equazione precedente si ricava per un campo magnetico orientato lungo y ed un campo elettrico lungo z :

$$H_y = H_0 e^{-\frac{x}{\delta}} e^{-i\frac{x}{\delta}} \quad \text{ed} \quad E_z = \frac{-(1+i)}{\sigma\delta} H_y \quad \text{eq.(2-2)}$$

Con δ skin depth del campo. I fenomeni di riflessione ed assorbimento di un'onda elettromagnetica sulla superficie di un conduttore, risultano essere opportunamente descritti in termini di quantità complesse. In particolare si utilizzerà l'impedenza superficiale del materiale che vale:

$$Z_n = R_n + iX_n = \frac{E_t(0)}{H_t(0)} \quad \text{eq.(2-3)}$$

dove $E_{t(0)}$ e $H_{t(0)}$ sono rispettivamente: la componente tangenziale del campo elettrico e dell'induzione magnetica alla superficie del metallo. R_n è la resistenza superficiale, legata alle perdite per effetto Joule per unità di superficie, X_n è la reattanza superficiale legata al cambiamento di fase che l'onda subisce dopo che è stata riflessa dal metallo [3].

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

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

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

$$\delta = \sqrt{\frac{2}{\mu_0 \mu \omega \sigma}} \quad \text{eq.(2-4)}$$

dove ω è la pulsazione dell'onda e σ è la conducibilità del metallo.

L'impedenza ha una parte immaginaria perché il campo superficiale non è in fase con la corrente totale nel conduttore a causa della velocità di variazione del flusso magnetico nel conduttore. La parte reale R_s fornisce la resistenza superficiale in RF, e la parte immaginaria X_s rappresenta la reattanza. La resistenza della superficie in RF è quindi esprimibile come:

$$R_s = X_s = \frac{1}{\sigma \delta} = \sqrt{\frac{\mu_0 \mu \omega}{2\sigma}} \quad \text{eq.(2-5)}$$

Si ricava dall'effetto pelle che la resistenza superficiale di un materiale conduttore aumenta come $\omega^{1/2}$. Questo comportamento si osserva solo a basse frequenze mentre all'aumentare della frequenza la conducibilità σ va in saturazione mostrando un comportamento detto effetto pelle anomalo.

A bassa temperatura $\sigma(T)$ aumenta e δ diminuisce. Questo parametro può diventare inferiore al percorso libero medio degli elettroni, perché solo gli elettroni che viaggiano quasi paralleli alla superficie partecipano alla conduzione. Per questo motivo, l'equazione precedente non è più valida ed è necessario introdurre una nuova relazione in cui J è correlato ad E su un volume entro le dimensioni del percorso libero medio (ℓ).

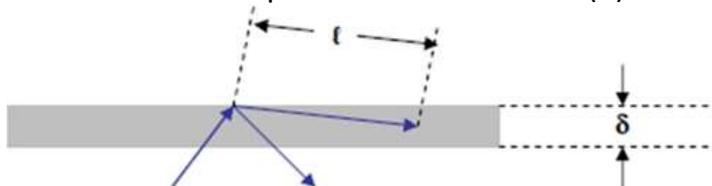


Figura 2-2 Solo gli elettroni con momento confinato attraverso la lunghezza di penetrazione dell'effetto pelle è utile alla conduzione [3].

Dalla seguente immagine si nota che l'effetto pelle anomalo consiste in una resistenza superficiale a bassa temperatura più alta di quello che ci si aspetterebbe. Questo mina l'utilizzo di materiali quali il rame, e più in generale i materiali normal-conduttori, a temperature criogeniche. Il costo, in termini di potenza, per il bagno d'elio è molto superiore alla potenza ed al rendimento che si ricavano dalla cavità. Per riuscire ad ottenere un alto fattore di qualità è essenziale cambiare il materiale[9].

Contrariamente al caso DC, una maggiore purezza del materiale non aumenta significativamente la conducibilità. Quando una cavità di rame viene raffreddata a bassa temperatura, anche se la conducibilità aumenta di un fattore 100, il più grande miglioramento della resistenza superficiale che ci si può aspettare è solo un fattore 8. [8], [10]

2.3 STORAGE ENERGIA

L'energia immagazzinata nel risonatore è trasferita alle particelle quando queste attraversano la cavità nella stessa direzione del campo elettrico. La funzione accelerante di una cavità è riassunta dal parametro E_{acc} , detto campo accelerante. Questo è il campo responsabile del guadagno di energia potenziale per unità di carica V_{acc} che una particella acquisisce quando attraversa l'asse longitudinale della cavità di lunghezza L . Il voltaggio di accelerazione si può definire come :

$$V_c = E_0 \left| \int_0^d e^{\left(\frac{i\omega_0 z}{c}\right)} dz \right| = dE_0 T \quad \text{eq.(2-6)}$$

Dove V_c è il voltaggio di accelerazione, E_0 è il campo elettrico immesso dal coupler, T è il tempo di percorrenza della cavità lunga d ed, inoltre, è necessario che T sia metà del periodo RF. Si ricava un campo accelerante:

$$E_{acc} = \frac{V_c}{d} = \frac{2E_0}{\pi} \quad \text{eq.(2-7)}$$

La cavità riesce a mantenere un campo elettrico ed uno magnetico di picco. Per cavità superconduttrici H_{pk} di picco deve essere minore di H_c .

$$E_{pk}=E_0 \text{ mentre } H_{pk}= E_0 J_1/\eta \text{ dove } J_1 \text{ è la funzione di Bessel ed } \eta=(\mu_0/\epsilon_0)^{-1/2}$$

Le figure di merito per comparare i vari design delle cavità sono:

$$\frac{E_{pk}}{E_{acc}} \quad e \quad \frac{H_{pk}}{E_{acc}} \quad \text{eq.(2-8)}$$

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

Per esprimere in modo quantitativo la qualità del dispositivo, come efficienza nell'immagazzinare energia, si utilizza il fattore Q. Per un generico elemento risonante, eccitato in un particolare modo normale, si definisce un parametro Q detto fattore di merito:

$$Q = 2\pi f \frac{U}{P_d} \quad \text{eq.(2-9)}$$

Dove f è la frequenza di risonanza del modo normale, U è l'energia totale immagazzinata nella cavità e P_d è la potenza complessiva dissipata alle pareti.

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

Nei casi pratici di cavità superconduttive, Q è un numero molto grande (10⁹ ÷ 10¹⁰), questo nel caso in cui non ci siano campi esterni. Il valore di Q diminuisce sensibilmente se B esterno è applicato.

Il Q₀ è circa 2π volte il numero di cicli RF necessari per dissipare l'energia immagazzinata nella cavità. Poiché l'energia media nel tempo nel campo elettrico è uguale a quella nel campo magnetico, l'energia totale nella cavità è data da:

$$U = \frac{1}{2} \mu_0 \int_V |H|^2 dv = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \int_V |E|^2 dv \quad \text{eq.(2-10)}$$

dove l'integrazione è effettuata sul volume della cavità reale. La potenza dissipata può essere espressa:

$$P_d = \frac{1}{2} R_s \int_S |H|^2 ds \quad \text{eq.(2-11)}$$

Dove l'integrazione avviene considerando la resistenza della superficie della cavità interna costante (R_s) [5], [6].

2.4 IMPEDENZA R_s NEL MODELLO BCS

Generalmente i dispositivi reali per l'applicazione vengono utilizzati a $T < 1K$; tuttavia anche alle temperature più basse permane un termine residuo R_{res} .

Le coppie di Cooper si muovono senza frizione, quindi non dovrebbero creare dissipazione ma questo è vero solamente in DC e non in RF. Infatti quando le coppie sono esposte alla radiofrequenza presentano un comportamento inerziale. Le correnti superconduttive, per riuscire a fluire a frequenze elevate, devono essere sottoposte ad una forza in modo tale da rendere alternata la direzione di scorrimento. Come conseguenza, nello strato superficiale del materiale sarà presente un campo elettrico che accelera e decelera i portatori normali che generano una dissipazione proporzionale al quadrato della frequenza RF.

In prima approssimazione, la resistenza superficiale può essere espressa come somma di due termini: il primo R_{BCS} descritto dalla teoria BCS e dipendente dalla temperatura, e un secondo termine R_{res} costante al variare della temperatura, che dipende da innumerevoli fattori.

Si può pertanto esprimere la resistenza superficiale totale come:

$$R_s(T) = R_{BCS}(T) + R_{res} \quad \text{eq.(2-12)}$$

Per quanto riguarda l'interazione magnetica, anche in regime di radiofrequenza, i superconduttori di secondo tipo presentano i due diversi comportamenti al di sopra e al di sotto di H_{c1} . Ai fini pratici vengono impiegati al di sotto di H_{c1} , nello stato di Meissner (espulsione completa del campo), per evitare di avere dissipazioni localizzate e di conseguenza avere una transizione del materiale[9],[53],[54].

2.5 Q_0 E CAUSE RESISTENZA RESIDUA

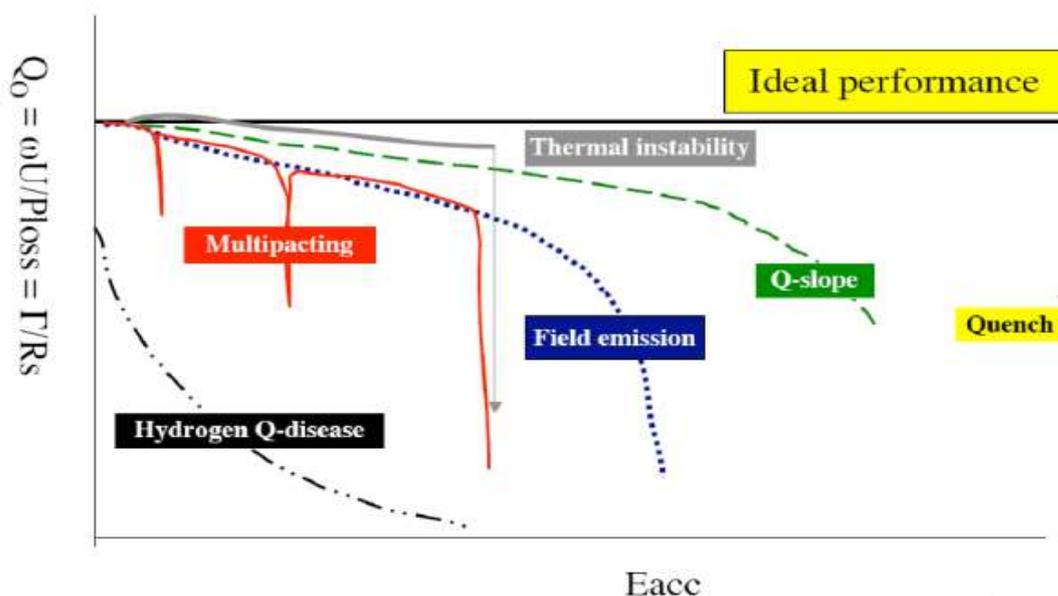


Figura 2-3 Principali fattori limitanti in cavità superconduttive[8].

La curva Q VS E_{acc} sperimentale di una cavità superconduttiva non è piatta, come ci si aspetterebbe dalla teoria BCS, ma mostra diverse caratteristiche all'aumentare del campo accelerante. Nell'immagine precedente (Figura 2-3) sono riportati alcuni dei contributi ed è visualizzato in modo grafico l'influenza sul fattore di qualità globale. Generalmente si osserva nella regione a basso campo un aumento del fattore di merito, mentre a campi medi si verifica una caduta graduale di Q all'aumentare del campo accelerante. Il Q-slope del campo medio è generalmente attribuito a una combinazione dovuta al riscaldamento superficiale e resistenza BCS non lineare. L'annealing, in genere, riduce questo problema.. Il Q-slope è molto più evidente nelle cavità Nb / Cu rispetto alle cavità in Nb bulk, e limita l'utilizzo delle prime ad applicazioni in cui non sono richiesti elevati campi acceleranti. Uno degli obiettivi futuri sarà proprio studiare se le cavità Nb₃Sn/Cu soffriranno dello stesso problema. Infine, solitamente è presente un forte Q-drop nella regione a campo più alto, spiegabile con il fatto che la superconduttività cessa a causa di un'instabilità termica innescata dal riscaldamento locale in procinto di un difetto oppure di una transizione di fase nel campo magnetico critico locale RF[11].

Di seguito si approfondiscono i vari processi che limitano le performance delle cavità.

-Thermal breakdown:

Il modello principale per il thermal breakdown afferma che il riscaldamento ha origine in regioni di dimensioni sub-millimetriche ad alta resistenza in RF, ossia i difetti. Immediatamente fuori dal difetto, quando la temperatura del superconduttore supera la temperatura di transizione superconduttiva T_c, le perdite in RF aumentano considerevolmente. La regione normal-conduttiva è una regione in crescita e porta a una rapida perdita di energia immagazzinata definita quenching. Se i difetti sono grandi si possono eliminare meccanicamente. L'innalzamento della temperatura crea un abbassamento del campo magnetico massimo sopportabile dalla cavità. Una formula non esaustiva che può predire tale campo è definita :

$$H_m = \sqrt{\frac{4k(T_c - T_b)}{aR_n}} \quad \text{eq.(2-13)}$$

Dove H_m campo massimo, k è il coefficiente di conducibilità termica, T_c temperatura critica, T_b temperatura raggiunta nel difetto, a raggio del difetto e R_n resistenza del materiale allo stato normale.

- Multipacting:

Nelle strutture RF il multipacting è un processo risonante nel quale un gran numero di elettroni costituiscono l'impatto multiplo con le pareti della cavità. Tale fenomeno assorbe potenza RF, che rende impossibile aumentare il campo nella cavità aumentando la potenza fornita. Sostanzialmente la potenza immessa è utilizzata per accelerare questi elettroni. Gli elettroni collidono con le pareti della struttura e possono generare elettroni secondari, il fenomeno può evolvere localmente nel thermal breakdown.

Al fine di evitare tale fenomeno, le cavità acceleratrici hanno un opportuno profilo tale da portare gli elettroni nella zona equatoriale dove il campo accelerante è nullo. La forma geometrica delle cavità tesla è quindi essenziale per annichilire il fenomeno del multipacting.

- Field emission:

Quando il gradiente di accelerazione si attesta dai 10 a 20 MV/m, può sussistere l'emissione di campo e in questo caso il Q_0 di una cavità inizia a cadere esponenzialmente. In presenza di un campo elettrico elevato la potenza RF viene persa dagli elettroni che scorrono fuori dalla parete della cavità in punti localizzati. Gli elettroni emessi vengono accelerati dai campi elettromagnetici e, al momento dell'impatto, riscaldano la parete della cavità e producono raggi X. L'emissione del campo si espande in modo esponenziale con il campo elettrico e, come il fenomeno del multipacting, assorbe un'enorme quantità di potenza RF. I contaminanti da microparticelle sono le fonti di emissione dominanti[12].

-Thermal boundary resistance:

Questo tipo di perdita potrebbe verificarsi con la deposizione di film sottili su di un substrato con conducibilità termica nettamente migliore del deposito. Tale modello considera l'ipotesi che la pendenza Q sia correlata all'innalzamento locale della resistenza all'interfaccia film / Cu (substrato). L'adesione non ottimale è dovuta a vuoti ed inclusioni di polvere; questi vengono definiti difetti termici. La deposizione con metodi PVD e CVD potrebbe portare alla formazione di tali difetti.

Aumentando localmente la resistenza al confine dell'interfaccia a causa dello spessore ridotto del film, il calore non viene dissipato in modo efficiente nella posizione del difetto. Questo processo produce localmente un aumento della temperatura superando la T_c del materiale[13].

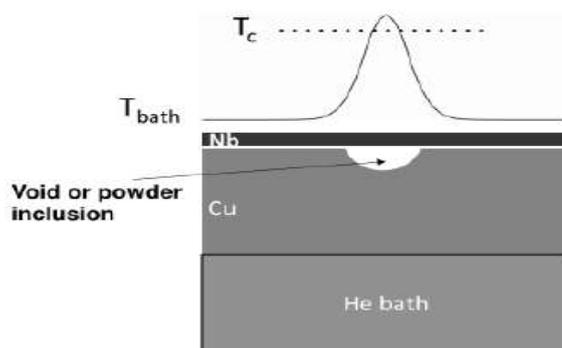


Figura 2-4 Modello per un difetto termico isolato all'interfaccia Nb/Cu e relativo profilo di temperatura locale[14].

Nel caso di film sottile, il flusso di calore, prodotto dalla potenza RF, passa attraverso il difetto termico poiché verrà trasmesso unidimensionalmente dal film al substrato Cu. Nei film spessi, invece, il percorso del flusso di calore avviene tridimensionalmente e il flusso può facilmente aggirare il difetto termico interfacciale [14].

La thermal boundary resistance potrebbe essere un problema critico nelle deposizioni Nb₃Sn/Cu a causa della cattiva conducibilità termica della fase A15 voluta. Il composto di interesse inoltre è estremamente fragile, questa caratteristica limita lo spessore del film che si può depositare.

-creep vortici:

Questo meccanismo di dissipazione è preponderante in cavità in cui si utilizza un elevato campo magnetico e non un campo accelerante. Le cavità per assioni, presentate nel capitolo successivo, sono soggette a tale meccanismo di dissipazione; tuttavia anche cavità acceleratrici con campo magnetico di picco potrebbero presentare problematiche simili.

Un meccanismo di dissipazione può sussistere se il campo elettrico o magnetico è tale da provocare la ri-orientazione dei vortici nei SC di tipo II, oppure il loro scorrimento (servono campi maggiori). Operativamente per le applicazioni si utilizzano superconduttori di tipo II perché si può sfruttare lo stato misto andando a sviluppare campi magnetici più elevati, infatti i magneti più performanti sono fabbricati esclusivamente con questo tipo di superconduttore. I vortici si distribuiscono in un reticolo esagonale e normalmente non scorrono a causa delle impurezze del reticolo. Dato che la corrente esercita una forza sui flussoni tramite l'equazione:

$$\vec{F}_l = \vec{j} \times \phi_0 \quad \text{eq.(2-14)}$$

Concettualmente è analogo all'interazione tra due fili percorsi da corrente. Se la corrente o i campi sono elevati si verifica il conseguente movimento. Per evitare questo fenomeno e riuscire a sfruttare H_{c2} più elevati si introducono impurezze per ottenere il pinning. I vortici incontrando difetti reticolari, come le dislocazioni, incontrano una barriera energetica che ne

ostacola il movimento. Questi vortici bloccati non influiscono la superconduttività. Le zone in cui si bloccano i flussoni sono normal-conduttive. La formulazione semplice per descrivere quanto appena detto si può ricondurre a :

$$E_{+f} = \sum_i F_i = F_p + F_L = -kx + \vec{j} \times \phi_0 \quad \text{eq.(2-15)}$$

Il creep si verifica quando nonostante la presenza delle barriere energetiche vi è scorrimento dei vortici a causa dei campi o delle correnti elevate[14].

3 CAPITOLO

CAVITA' PER ASSIONI

Il Nb_3Sn risulta essere un materiale estremamente attrattivo per la realizzazione di cavità per assioni. In questo capitolo si vuole introdurre brevemente da dove deriva l'ipotesi dell'esistenza dell'assione. Inoltre si vuole fornire una conoscenza basilare sugli esperimenti che possono utilizzare le cavità risonanti come sistema di rilevazione. L'idea di come sia costituito l'esperimento, fornisce una visione ottimale di quali siano gli aspetti più critici che sono stati indagati in questo progetto di tesi e la motivazione per cui il Nb_3Sn è considerato così interessante per il miglioramento delle performance.

3.1 L'ASSIONE

Negli anni settanta R.D. Peccei, H. Quinn, S. Weinberg e F. Wilczek [15], ipotizzarono l'esistenza di una nuova particella fondamentale detta assione. L'introduzione di questa specie è necessaria per spiegare perché le cariche elettriche si distribuiscono omogeneamente all'interno di un neutrone e non formano un dipolo elettrico. Si prevede che gli assioni possano avere massa tra $(10-10^3) \mu\text{eV}$ [16].

Il modello derivante dalla verifica sperimentale dell'interazione tra assione ed altre particelle subatomiche confermerebbe le attuali teorie sulla forza elettro-debole.

Un parametro importante nella teoria è la scala di rottura della simmetria f_a , la massa dell'assione può essere scritta come:

$$m_a \cong 0.6\text{eV} \frac{10^7\text{GeV}}{f_a} \quad \text{eq.(3-1)}$$

I modelli con f_a grande restituiscono delle interazioni estremamente deboli, ma anche l'estrema abbondanza di questa specie [17]. Gli assioni hanno una velocità di dispersione di circa 270 Km/s quindi sono particelle non relativistiche. La lunghezza d'onda di De Broglie si può esprimere come:

$$\lambda_d = \frac{h}{m_a v_a} \cong 6.9 \left(\frac{200\mu\text{eV}}{m_a} \right) \quad \text{eq.(3-2)}$$

Questa relazione consente di capire perché si utilizzano le cavità risonanti per confinare tale lunghezza d'onda.

Secondo queste previsioni teoriche, l'assione non ha carica elettrica, ha massa molto piccola, compresa tra 10^{-6} e 10^{-2} eV, non ha spin, ed interagisce con la materia ordinaria solo molto debolmente, ragione per cui è considerato una particella praticamente invisibile. Gli assioni sarebbero stati prodotti in grande quantità nei primi istanti dopo il Big bang. Nonostante gli studi abbiano escluso l'esistenza di assioni con massa elevata e quella prevista sia estremamente piccola, la teoria prevede che l'universo dovrebbe essere permeato di un condensato di Bose-Einstein molto freddo composto da questi assioni primordiali. Essi dunque potrebbero spiegare, almeno in parte, la natura della materia oscura[18], [19].

3.2 CAVITA'

Le cavità di interesse in questo progetto di tesi, sono state sviluppate all'interno dell'esperimento QUAX (QUaerere AXion) dei Laboratori Nazionali di Legnaro dell'INFN. Sostanzialmente l'esperimento si prefigge di verificare l'esistenza di assioni con una massa tra i 20 ed i 200 μeV . Le cavità presentano un corpo centrale, che è la pill-box dove viene depositato il materiale superconduttivo di interesse.

Alcune cavità sono già state realizzate, depositando via sputtering NbTi su substrato di Cu (OFHC)[20]. È allo studio la possibilità di rivestirle con Nb₃Sn sempre attraverso la tecnologia Magnetron Sputtering.

La geometria della cavità è visibile nella Figura 3-1. Essenzialmente è formata da due semicelle identiche di forma cilindrica e da due corpi conici terminali per ridurre la dissipazione di corrente alle interfacce. Il corpo cilindrico è lungo 50 mm con diametro 26,1 mm, mentre i coni sono lunghi 19,5 mm[21]. Una differente tipologia di cavità per assione, presenta invece solamente la forma cilindrica con altezza di 33mm e diametro di 26mm (cfr. Figura 3-1 a destra) .

Queste caratteristiche permettono di raggiungere fattori $Q=10^5$, a livello operativo serve un sistema di tuning dell'ordine dei 100MHz.

Il funzionamento è concettualmente diverso rispetto alle cavità acceleratrici, infatti il campo esterno che si crea con un super-magnete deve penetrare necessariamente all'interno della cavità. Alcuni prototipi delle cavità prevedono zone selezionate per permettere la penetrazione del campo B esterno.

Data questa considerazione, consegue che solamente materiali superconduttori di tipo II come NbTi e Nb₃Sn abbiano le caratteristiche necessarie per non transire allo stato normal-conduttivo e limitare il fattore Q.

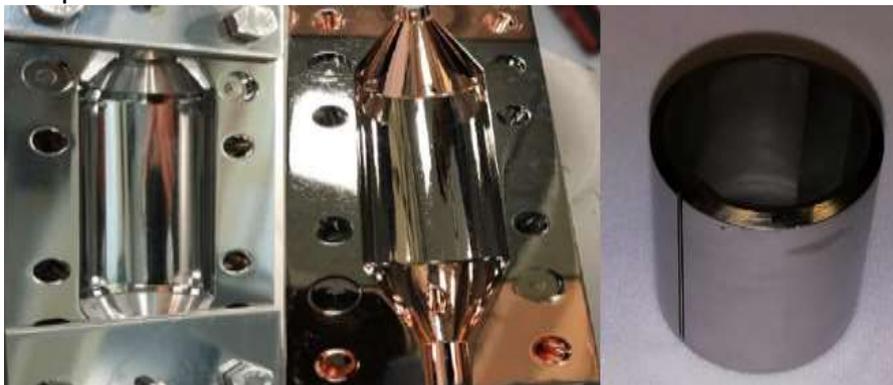


Figura 3-1 Cavità per assioni dopo il processo di sputtering con NbTi immagine di sinistra e centrale, a destra si osserva la pill-box in Nb che sarà utilizzata nei processi di dipping. [22]

3.2.1 ADMX (the Axion Dark Matter eXperiment)

ADMX è uno degli esperimenti nati al fine di confermare l'esistenza dell'assione [23]. L'altoscopio dell'esperimento è un rivelatore composto da una cavità risonante immersa in un forte campo magnetico, inizialmente la cavità è composta solamente da rame OFHC senza coating superconduttivi. L'esperimento si basa sull'effetto Primakoff. L'alone di assioni si accoppia al campo elettrico in una cavità risonante sintonizzabile, all'esterno è presente un campo magnetico DC fornito da un solenoide superconduttore che circonda il volume della cavità.

Il segnale, che viene rilevato tramite amplificatori SQUID, è un eccesso di potenza nella cavità quando la frequenza della modalità TM_{010} è vicina all'energia degli assioni. Il campo nella cavità è rilevabile tramite una sonda coupler con un rumore di fondo ultra-basso (JPA preamplificatore criogenico), seguito da ulteriore amplificazione (SQUID).

Il magnete è un solenoide superconduttore da 7,9 T, mentre la cavità RF in questo tipo di esperimento è un cilindro circolare da 50 cm di diametro e lunghezza 100 cm. Questa tipologia di cavità viene denominata pill-box, ed è costruita in acciaio inossidabile placcato con rame e successivamente ricotto.

Il fattore di qualità Q della cavità caricata è di circa 200.000 ad una frequenza di risonanza di 500 MHz. La temperatura di misura è 1.6K.

3.3 EFFETTO PRIMAKOFF

È il fondamento dell'esperimento ADMX. Un assione incidente parallelo alla cavità ed un fotone (fornito dal campo esterno B_0) vengono trasformati in un fotone reale. Tale fotone si trova nel range delle radiofrequenze e trasporta energia e momento dell'assione originale[24]. Il campo oscillante può essere considerato come un singolo fotone che rimbalza tra le pareti interne della cavità risonante. Dato che l'energia si conserva, l'energia del fotone deve essere uguale alla massa dell'assione moltiplicata per la velocità della luce al quadrato (la relazione di Einstein $E = mc^2$). La presenza del fotone può essere rilevata con amplificatori di segnale molto sensibili. Il campo magnetico esterno è essenziale per selezionare il range di massa da indagare. Per evitare di osservare i fotoni emessi dalle pareti metalliche a causa della temperatura, è necessario raffreddare l'apparato sperimentale a temperature criogeniche vicine allo zero assoluto in modo tale da favorire l'intero sistema.

La potenza rilevabile dal coupler per il sistema descritto precedentemente è data dall'espressione:

$$P = g_{\alpha\gamma\gamma}^2 \left(\frac{\rho_a}{m_a}\right) B^2 V C Q_0 \quad \text{eq.(3-3)}$$

Dove $g_{\alpha\gamma\gamma}$ è l'accoppiamento assione-fotone, m_a la massa dell'assione, ρ_a la densità locale nell'alone galattico, B il campo magnetico statico esterno, V e Q_0 il volume della cavità ed il fattore di qualità, mentre C è un fattore di forma dipendente dalla modalità con cui si mette in oscillazione il circuito risonante.

Per ottimizzare la potenza rilevata si può operare su B esterno, V volume cavità, Q_0 il più importante ed infine C . Solitamente si opera nel modo TM_{010} poiché permette di avere la frequenza più bassa ed è il modo più gestibile.

Un parametro importante è il volume della pill-box che deve essere ottimizzato per intrappolare il fotone, adattando la dimensione lineare della cavità alla lunghezza d'onda del fotone questo a causa della dualità onda-particella. Una maggiore massa dell'assione, quindi una maggiore energia del fotone, implica una lunghezza d'onda più corta ed un volume di cavità più piccolo. Il volume stesso della cavità funge da "rete di cattura" per gli assioni, infatti un grande volume massimizza la regione di interazione degli assioni con il campo magnetico e si riescono a catturare più assioni[21], [25].

Il fattore di merito Q_0 può essere inteso come il numero di rimbalzi che un fotone può fare prima di essere assorbito dalle pareti della cavità in cui è confinato. Maggiore è il fattore di merito, maggiore è la probabilità che un assione possa eccitare una oscillazione di un fotone nella cavità, quindi aumenta l'efficienza dell'effetto Primakoff. Una vita più lunga del fotone implica un'alta efficienza di rilevazione dello stesso. I migliori fattori di merito sono ottenuti con cavità SC con film di NbTi.

3.3.1 QUAX (QUaerere AXion)

Questo esperimento modifica il setup sperimentale per andare ad indagare l'alone di assioni tramite Electron Spin Resonance [20].

L'effetto delle particelle su un materiale magnetizzato è descritto come un campo oscillante efficace a microonde con frequenza determinata da m_a e ampiezza correlata a f_a . Un rilevatore di assioni viene quindi implementato attraverso un campione magnetizzato in cui la frequenza della precessione di Larmor è sintonizzata sulla massa degli assioni mediante un campo statico polarizzante esterno. Un esempio è B_0 0,6 T per 17 GHz, corrispondente a una massa assionica di 70 meV. L'interazione con il campo efficace dell'assione guida la magnetizzazione totale del campione, le cui oscillazioni possono essere rilevate.

L'interazione produce una modulazione nella magnetizzazione del materiale che genera emissioni di fotoni in una banda RF.

Anche qui come per l'esperimento ADMX la potenza associata alla modulazione è estremamente bassa, questo richiede la presenza di preamplificatori JPA e amplificatori SQUID. Se non viene posto il materiale magnetico per avere la catalisi da parte dei fermioni si sfrutta l'effetto Primakoff analogamente ad ADMX; questo è un vantaggio poiché si possono analizzare range di massa vari e compararli[26], [27],[54].

3.4 ELECTRON SPIN RESONANCE (ESR)

E' il secondo modo per rilevare l'alone di assioni, è sfruttato nell'esperimento QUAX. Un materiale magnetico Yttrium Iron Garnet (YIG) è posto all'interno della cavità, esso presenta una densità di spin dell'ordine dei $2 \cdot 10^{28}/m^3$. La potenza rilevabile dal coupler, quindi il potere di conversione, si può esprimere come:

$$P = \gamma \mu_B n_s \omega_a B_a^2 \tau_{min} V_s \quad \text{eq.(3-4)}$$

dove $\gamma = e / m_e$ è il rapporto carica/massa elettrone, μ_B è il magnetone di Bohr, n_s e V_s sono la densità di spin e il volume di materiale magnetizzato dovuto all'inserimento del materiale ferromagnetico nel sistema, B_a e ω_a sono l'ampiezza e la frequenza del campo magnetico RF efficace dell'assione.

Qui compare il fattore di qualità della cavità. In questo caso, l'assione è trattato come un campo RF efficace con cui interagisce lo spin del materiale

magnetico e con il campo della cavità H_{RF} , ortogonale al campo B . In questo modo la precessione di Larmor è sincronizzata con quella della cavità e restituisce il valore della massa dell'assione [28]:

$$B_0 = \frac{\omega_L}{\gamma} = \frac{m_a c^2}{\gamma \hbar} \quad \gamma = \frac{e}{m_e} \quad v_m = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad \text{eq.(3-5)}$$

La frequenza di Larmor degli elettroni è quindi guidata dal campo RF e tutti i fattori appena citati rientrano nel computo di τ_{min} :

$$\tau_{min} = \min(\tau_{\nabla a}, \tau_2, \tau_c) \quad \text{eq.(3-6)}$$

Dove il primo termine indica il tempo di coerenza associato al gradiente del campo degli assioni, il secondo termine indica il tempo di rilassamento per la magnetizzazione del materiale e l'ultimo termine è il tempo caratteristico di dissipazione dell'energia della cavità collegato con il fattore Q [25], [29].

Per riassumere brevemente in questo apparato sperimentale i fattori su cui ci si può focalizzare sono ancora il campo magnetico esterno, il volume del materiale magnetizzabile ed il fattore Q in relazione al τ_{min} . Come nell'espressione per l'effetto Primakoff Q ha un ruolo fondamentale, infatti impedisce la dissipazione dell'energia della radiazione.

Per le relazioni qui illustrate con il primo metodo servono B_0 maggiori del secondo metodo e si rilevano m_a minori.

3.5 Q-SLOPE NELLE CAVITA' PER ASSIONI

Lo sviluppo di cavità con dimensioni ridotte è essenziale per una migliore ottimizzazione dei parametri, l'esperimento finale necessita dello sviluppo di risonatori per frequenze più alte, ovvero > 10 GHz. Per definizione, la dimensione caratteristica di tale struttura è inversa alla frequenza; tuttavia si desidera utilizzare quanto più volume disponibile per massimizzare il segnale di energia. Una soluzione è utilizzare film superconduttori per ottimizzare il fattore Q .

In misure reali per la ricerca degli assioni un limite della cavità è dovuto al creep dei vortici, lo spessore del film non dovrebbe superare la spaziatura caratteristica dei vortici per ridurre al minimo il numero di quelli paralleli alla superficie. Un fattore importante in questo senso è l'uniformità del campo magnetico esterno applicato alla cavità risonante; maggiore è l'uniformità minore è il fluire ed il riorientarsi dei vortici. Un rivestimento in Nb_3Sn ad alto B_{c2} aiuterebbe il materiale a non transire e ad aumentare le performance.

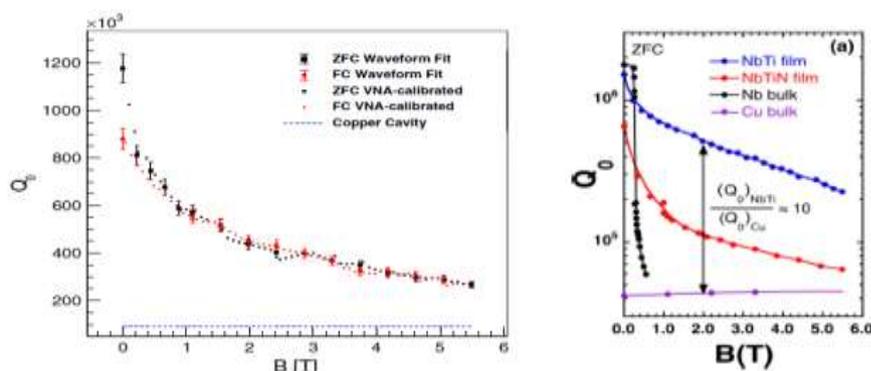


Figura 3-2 Fattore di qualità Q_0 rispetto al campo magnetico esterno B per la cavità ibrida rame-NbTi, rispetto alla cavità di rame bulk (linea orizzontale blu). I punti ZFC sono misurati raffreddando la cavità prima di aumentare il campo. Nella seconda immagine sono riportati gli andamenti del quality factor per diverse tipologie di coating e cavità massive da 14,46 GHz TM_{110} . [28]

Dalla Figura 3-2 è evidente che la realizzazione del film aumenta il fattore di qualità della cavità. Ad alto campo magnetico si riscontrano problemi legati all'aumento della resistenza superficiale. Infatti, si passa da un valore di $Q_0=4.5 \times 10^5$ applicando un campo di 2T, ad un valore di $Q_0=2.95 \times 10^5$ applicando 5T.

In una recente analisi [28], la variazione della resistenza superficiale della cavità sottoposta ad intenso campo magnetico è interpretata prendendo in considerazione il contributo del movimento dei vortici. In particolare, la frequenza che causa il creep è stimata essere di 44 GHz. Al di sotto di questa frequenza le perdite a causa del movimento dovrebbero essere trascurabili. Questo vale in campioni massivi, avendo a disposizione un substrato ci può essere l'accoppiamento con lo skin depth anomalo. Confrontandolo con la resistenza superficiale del rame, il crossing della frequenza implica che le perdite nel NbTi siano uguali alle perdite del rame. Il risultato è mostrato in Figura 3-3 La cavità NbTi dovrebbe mostrare perdite inferiore fino a un campo applicato di circa 4,5 T. Per campi maggiori, la frequenza di creep diminuisce rapidamente fino a 45 GHz per $B=6$ T. Abbassando la temperatura a 100 mK, si prevede un miglioramento del 20% del Q_0 e valori maggiori per la frequenza di creep perché a questo temperatura il campo critico B_{c2} raggiunge il suo massimo valore, 13 T, riducendo la resistività del flusso.

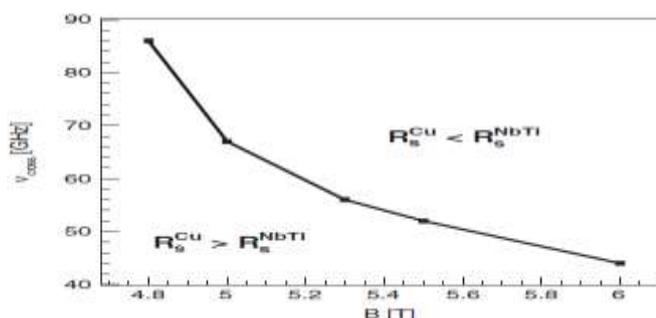


Figura 3-3 Stima della frequenza di crossing in funzione del campo applicato B [20].

Il substrato induce quindi un effetto di ri-orientazione deformando i vortici. Quando il campo magnetico statico è parallelo alle correnti nella cavità, come nel caso TM_{110} dove le correnti sono parallele a B , nella situazione ideale la forza di Lorentz avrebbe messo in movimento i flussoni. Per il pinning la frequenza è indipendente dall'angolo tra campo e correnti. Dai risultati sperimentali si osserva tuttavia una inclinazione e possibili deformazioni dei vortici formando un angolo finito con la direzione della corrente. Si parla di instabilità elicoidale[30].

3.6 FLUSSO MAGNETICO NEL Nb_3Sn

Rudnev et al. [31] riesce a visualizzare come il flusso magnetico penetri in maniera dendritica e preferenziale lungo zone difettuali dei cristalliti, quindi riesce a determinare sperimentalmente l'influenza che hanno i bordi di grano e le dislocazioni sul pinning dei vortici. L'autore utilizza metodi magneto-ottici. Il fenomeno alla base delle misure magneto-ottiche è l'effetto Kerr: consiste in una variazione della polarizzazione di un fascio di luce riflesso da una superficie magnetizzata. Se la luce incidente è polarizzata linearmente, come quella di un fascio laser uscente da un polarizzatore, la variazione del suo stato di polarizzazione dopo la riflessione può essere misurata mediante ellitticità e rotazione. Dato che sperimentalmente si osserva che in superconduttori di tipo II il flusso quantizzato si dispone in arrangiamenti esagonali, in cristalli abbastanza grandi, si indaga cosa accade nei mezzi policristallini dove la presenza di difetti è preponderante. A temperature inferiori agli 8 K in un campione di Nb_3Sn si nota la penetrazione del flusso sotto forma di strutture dendritiche grandi e ramificate, esse sono osservate in risposta all'aumento del campo applicato perpendicolare [25].

Quando un ramo dendritico in crescita incontra un difetto lineare nel film, sono stati osservati diversi scenari: il ramo può propagarsi lungo il difetto e si ottiene un tunnel; oppure si può oltrepassare il difetto lineare se il flusso è abbastanza intenso. L'andamento dendritico si manifesta in numerosi piccoli salti casuali nella curva di magnetizzazione. Sostanzialmente il merito del lavoro di Rudnev è essere riuscito a visualizzare i metodi di pinning che producono i difetti e le loro distorsioni che nelle cavità per assioni possono provocare una diminuzione del fattore Q . Inoltre nello specifico caso sono state ben documentate nel Nb_3Sn , almeno in campioni planari depositati su quarzo.

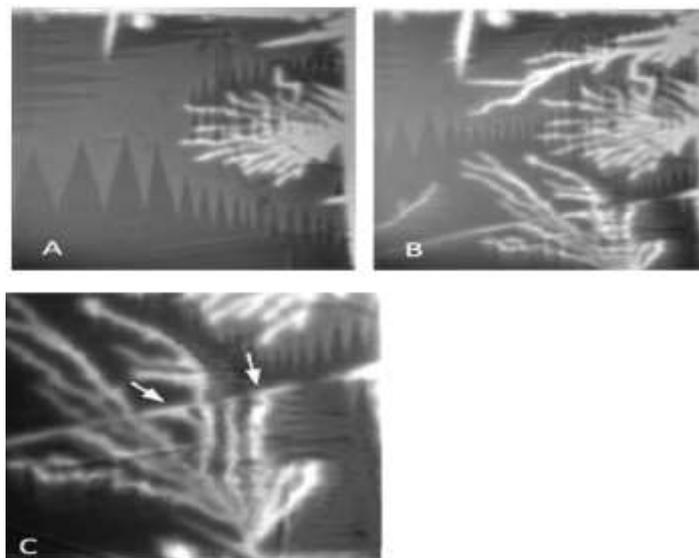


Figura 3-4 A) Intrusione dendritica del flusso magnetico all'interno del superconduttore, B) è la medesima immagine magneto-ottica a campo più elevato, C) le frecce visualizzano il difetto lineare e si può notare come diversi rami dendritici siano bloccati a causa del pinning dato dal difetto. Le linee in grigio più scuro sono artefatti dovuti a dei domini del materiale[31].

Dall'analisi delle immagini Figura 3-4. Si può dedurre che a causa del campo magnetico vi sia una penetrazione del flusso diversa da quella descritta solitamente per i superconduttori sia di tipo uno sia di tipo due. Infatti la densità di flusso magnetico tende a penetrare dal bordo di grano e ad espandersi in maniera dendritica formando diversi rami che modificano la classica forma del flussone e l'arrangiamento esagonale. E' verosimile pensare che alte densità di correnti oltre che ai campi applicati modifichino la distribuzione portando progressivamente il materiale ad essere permeato totalmente dal flusso e transire allo stato normalconduttore, è evidente dall'immagine B. L'orientazione dipende dal campo esterno come le direzioni di propagazione, quindi aumentando il campo in una cavità si potrebbe avere in linea di massima diminuzione del fattore Q non dovuto al creep ma all'orientazione intesa come una propagazione piccola lungo determinate direzioni. Valutando l'immagine C è evidente come il difetto lineare svolga una funzione di blocco per la propagazione del flusso. E' anche vero che il difetto stesso guida parte del flusso in un'altra direzione. La dislocazione ha un effetto di guida e non permette al dendrita di propagarsi facilmente fin quando il campo esterno applicato è tale da esercitare una forza tale da attuare un sorpasso del difetto[32].

4 CAPITOLO

MATERIALI A15 (Nb_3Sn)

In questo capitolo si introducono le caratteristiche del Nb_3Sn . Si intende analizzare nei capitoli successivi quali siano i punti di vantaggio e svantaggio nell'utilizzare questo materiale in sostituzione del Nb che oggi rappresenta lo stato dell'arte.

Il Niobio bulk (Nb) è attualmente il materiale per eccellenza per le cavità acceleratrici. Il motivo risiede nel fatto che il Nb ha la temperatura critica più alta ($T_c = 9,23$ K) rispetto a tutti gli altri elementi e presenta il maggior campo magnetico H_{c1} di tutti i metalli puri. Il Nb inoltre è relativamente semplice da lavorare in termini di fabbricazione[33].

Le cavità ellittiche in Niobio bulk hanno un limite teorico del campo accelerante di 50 MV/m (H_{peak} di 0.22 T equivalente ad H_{SH}); procedendo alla sostituzione ,oppure al coating con materiali più performanti, il campo accelerante potrebbe essere aumentato notevolmente (fino a 2 volte nel caso del Nb₃Sn) beneficiando a livello di costi sia sulla fabbricazione sia sul costo criogenico.

Nelle cavità per assioni invece il fattore limitante è H_{c2} che determina il massimo campo magnetico statico in cui possono lavorare queste cavità. Il niobio, con una superficie ottimale ottenibile da processi di elettropolishing e rinvenimento, esibisce H_{c1} di 0.2T troppo basso per poter essere utilizzato in queste applicazioni dove invece sono richieste decine di Tesla. L' H_{c2} del Nb₃Sn è pari a 30 T, rendendo questo materiale un ottimo candidato anche per la realizzazione di cavità per assioni.

4.1 MATERIALI A15

Molti composti con struttura definita A15 presentano superconduttività a causa dell'ordine a lungo raggio degli elementi superconduttori. Questo tipo di materiali sono dei composti intermetallici binari con alta temperatura, corrente e campi critici. I parametri critici subiscono l'innalzamento, perché il passo reticolare tra gli atomi A nella struttura è minore rispetto al materiale A puro. Generalmente aumentano le interazioni elettroni-fononi causando l'aumento delle prestazioni [22].

4.1.1 STRUTTURA

Nella seguente immagine Figura 4-1 è descritta la struttura cristallografica, in cristallografia queste strutture sono comunemente identificate come struttura di tipo Cr₃Si.

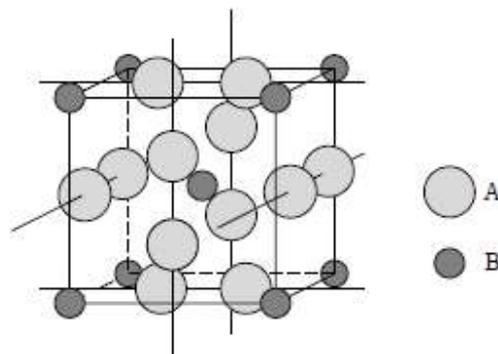


Figura 4-1 Rappresentazione della cella unitaria di tipo A15 per il Nb₃Sn. Le catene di atomi "A" bisecano le facce del reticolo bcc[4].

La struttura è di tipo cubico a corpo centrato bcc ed appartiene al gruppo spaziale $O_h^3\text{-Pm}3n$. Gli atomi B, provenienti dai gruppi IIIB e IVB oppure metalli preziosi Os, Ir, Pt e Au, si dispongono a formare il reticolo a corpo centrato. Gli atomi A (metalli di transizione), provenienti dai gruppi IVA, VA e VIA, sono disposti lungo catene parallele alle direzioni $\langle 100 \rangle$, $\langle 010 \rangle$, $\langle 001 \rangle$. Gli atomi B devono fornire la giusta distanza tra le catene lineari in modo tale da dare interazioni le une con le altre così da soddisfare il teorema di Mernin. Questo teorema afferma che un sistema perfettamente unidimensionale o bidimensionale non può dare superconduttività. Si devono avere almeno piccole interazioni perpendicolari ai piani o alle catene lineari per avere superconduzione. L'effetto è concettualmente simile ad avere un channeling tra gli elettroni che si muovono su diverse catene lineari. Queste sono estremamente compatte in un cristallo A15, infatti presentano una densità lineare molto maggiore rispetto ad un cristallo omogeneo di metallo puro. A titolo di esempio il Nb ha la distanza tra atomi primi vicini di 0,286 nm, mentre nelle catene nel Nb₃Sn ogni atomo dista dal vicino 0,265 nm [34].

La stabilità della struttura degli A15 è legata prevalentemente a considerazioni di carattere dimensionale piuttosto che ad altri parametri atomici ed elettronici. 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 $\frac{5}{4} a = r_A + r_B$.

La struttura A15 prevede che il rapporto radiale, basato sui raggi di Goldschmidt degli atomi costituenti nel caso di CN12, debba essere vicino all'unità. 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 tramite le relazioni:

$$S_A = \frac{r_A - \beta}{1 - \beta} \quad e \quad S_B = \frac{r_B - (1 - \beta)}{1 - (1 - \beta)} \quad \text{eq.(4-1)}$$

r_A ed r_B sono i raggi atomici delle speci A e B, β è la frazione molare dell'elemento B, in $A_{(1-\beta)}B_\beta$. Con perfetta stechiometria il parametro $S=1$, mentre con perfetto disordine $S=0$.

Molti materiali con struttura A15 hanno proprietà superconduttive, all'interno di questo gruppo ci sono dei composti con stechiometria circa A₃B che possono presentare superconduttività anche per variazioni dal rapporto ideale 3:1. La zona di omogeneità comprende la composizione stechiometrica ad alta temperatura ma si sposta verso il lato A a temperature inferiori. Alcuni composti non si formano mai vicino alla composizione ideale. I vincoli dimensionali dei raggi devono essere sempre rispettati. Solitamente 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 ed una diminuzione di B. Una stechiometria corretta è di essenziale importanza per evitare la formazione di fasi spurie, localizzate in modo casuale nel materiale. La formazione di fasi non volute romperebbe l'ordine a lungo raggio della fase superconduttiva e quindi l'integrità delle catene di atomi A. Si dovrebbe quindi procedere al tunneling degli elettroni da una catena lineare ad un'altra con conseguente diminuzione dei parametri critici. La sostituzione di atomi A in B sono meno influenti, ai fini della T_c , del caso opposto con gli atomi B in A.

Analizzando varie tipologie di superconduttori si trovano degli andamenti comuni plottando T_c contro il numero di valenza, oppure il numero di elettroni contro l'energia al livello di Fermi del materiale. Si osserva sperimentalmente che molte proprietà sono legate all'energia di Fermi (cfr. Figura 4-2). Dato che tra i vari metalli la distribuzione della densità degli stati non cambia molto, si può usare il medesimo spettro. Questa strategia a livello operativo dà luogo ad una tecnica semplice per capire con che elementi si può fare una lega o composto per dei superconduttori a più alta T_c .

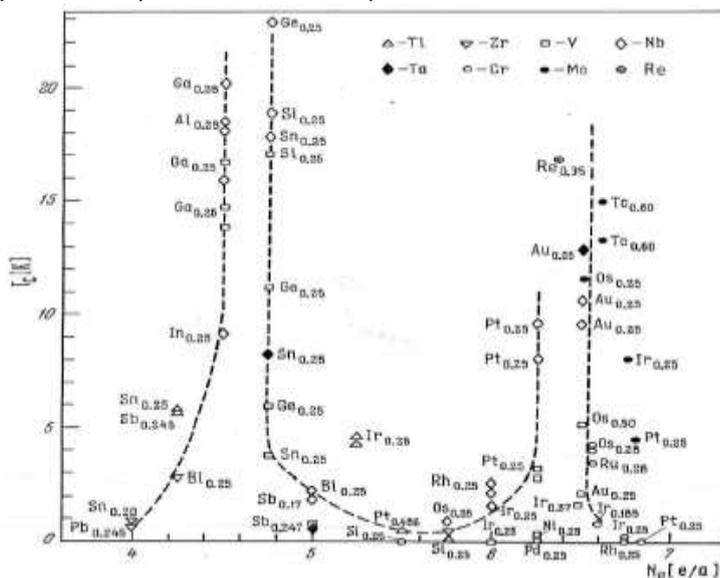


Figura 4-2 Temperatura critica di transizione dei composti aventi struttura A15 in funzione della concentrazione elettronica N_e . In corrispondenza dei punti sperimentali viene specificato il nome del componente B, i simboli che compaiono in alto rappresentano i componenti A[3].

Analizzando i diversi criteri empirici è evidente la correlazione esistente tra T_c ed N_e : N_e non è altro che il numero medio di elettroni di valenza per atomo. La figura precedente mostra come i superconduttori A15, caratterizzati dai massimi valori di T_c , presentino una concentrazione elettronica compresa tra 4.50 e 4.75, oppure tra 6.25 e 6.60 e/a. Il Nb₃Sn si colloca nella regione 4.75. Materiali diversi, con la stessa concentrazione di elettroni di valenza per atomo hanno differenti temperature critiche di transizione superconduttiva che si dispongono lungo le linee verticali all'interno del grafico.

Gli elettroni s degli atomi di transizione A e B (nonché, in alcuni casi elettroni di valenza p degli atomi B) se sono collettivizzati nel cristallo, danno

origine ad una banda piuttosto larga, mentre gli elettroni d formano una banda stretta (trattata con un'approssimazione di tight binding). La banda d del cristallo può allora essere descritta come sovrapposizione di tre bande unidimensionali dovute alle catene lineari, immerse negli elettroni s collettivizzati, che generano un picco sul livello di Fermi nello spettro elettronico.

Preso lo spettro generale ci si concentra sull'elemento principale e sul suo livello di fermi. Aggiungere quell'elemento che consente di aumentare l'energia favorirà l'aumento di T_c . Queste prove empiriche hanno permesso la scoperta di moltissime leghe e composti in grado di fornire SC, in letteratura sono riportate come regole di Matthias. Il numero di elettroni di valenza rappresenta la chiave per la superconduzione[35], [36].

Dal punto di vista della teoria BCS 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. In altre parole possono sussistere altri fenomeni ad esempio un elemento può aggiungere uno spettro di fononi ottici, questo evolve in un aumento dei parametri critici grazie all'apporto opportuno dell'elemento B oltre che alla geometria.

4.1.2 IL Nb_3Sn

La scoperta di questo materiale come superconduttore avviene nel 1954 grazie a Matthias in modo empirico con le regole precedentemente descritte. La temperatura critica massima misurata per questo materiale è 18,3K, inoltre il Nb_3Sn è il solo materiale A15 che abbia dato risultati promettenti se applicato alla costruzione di una cavità reale SRF [24]. È considerato il materiale alternativo al Niobio che potrebbe consentire realmente l'aumento delle performance delle cavità acceleratrici in tutti gli ambiti di applicazione[37], [38].

Materiale	T_c	Δ	H_{c0}	μH_{sh}	H_{c2}	λl	$P(0K)$	k	E
Nb	9,26 K	150 meV	2KG	219 mT	4,2KG	400 A°	0,1 $\mu\Omega \cdot m$	53,7 W/(m* K)	104,9 GPa
Nb_3Sn	18,3 K	3,35 meV	5,35 KG	425 mT	300 KG	1000 A°	10 $\mu\Omega \cdot m$	0.18 W/(m* K)	140 GPa

Figura 4-3 Confronto dei parametri che regolano la superconduttività di niobio e Nb_3Sn [4].

Dal diagramma di fase in Figura 4-4, si osserva come la fase A15 si formi da un peritettico a 2130°C che prevede il 18% circa di Sn. Sotto i 1800°C l'intervallo di omogeneità si estende fino al 25,1%, includendo dunque la composizione stechiometrica A₃B. La fase A15 risulta stabile fino a temperatura ambiente, tuttavia il suo intervallo si restringe gradualmente a 22-25%, passando dai 1300 ai 600°C. Questo apre una questione, infatti, non è ben chiaro cosa si formi nella finestra tra i 18 e il 22 %. Sicuramente vi è la presenza di Nb₃Sn (lo si deduce dalla presenza della superconduzione), tuttavia potrebbe esserci la presenza di Nb-α che inquina la struttura. La presenza di fasi spurie può rappresentare una limitazione per la fabbricazione di cavità superconduttive sia dal punto di vista meccanico, sia per l'incremento della resistenza superficiale[39].

Secondo altri studi la fase A15 diverrebbe instabile sotto i 775°C, anche in questo caso non è ben chiaro cosa si formi.

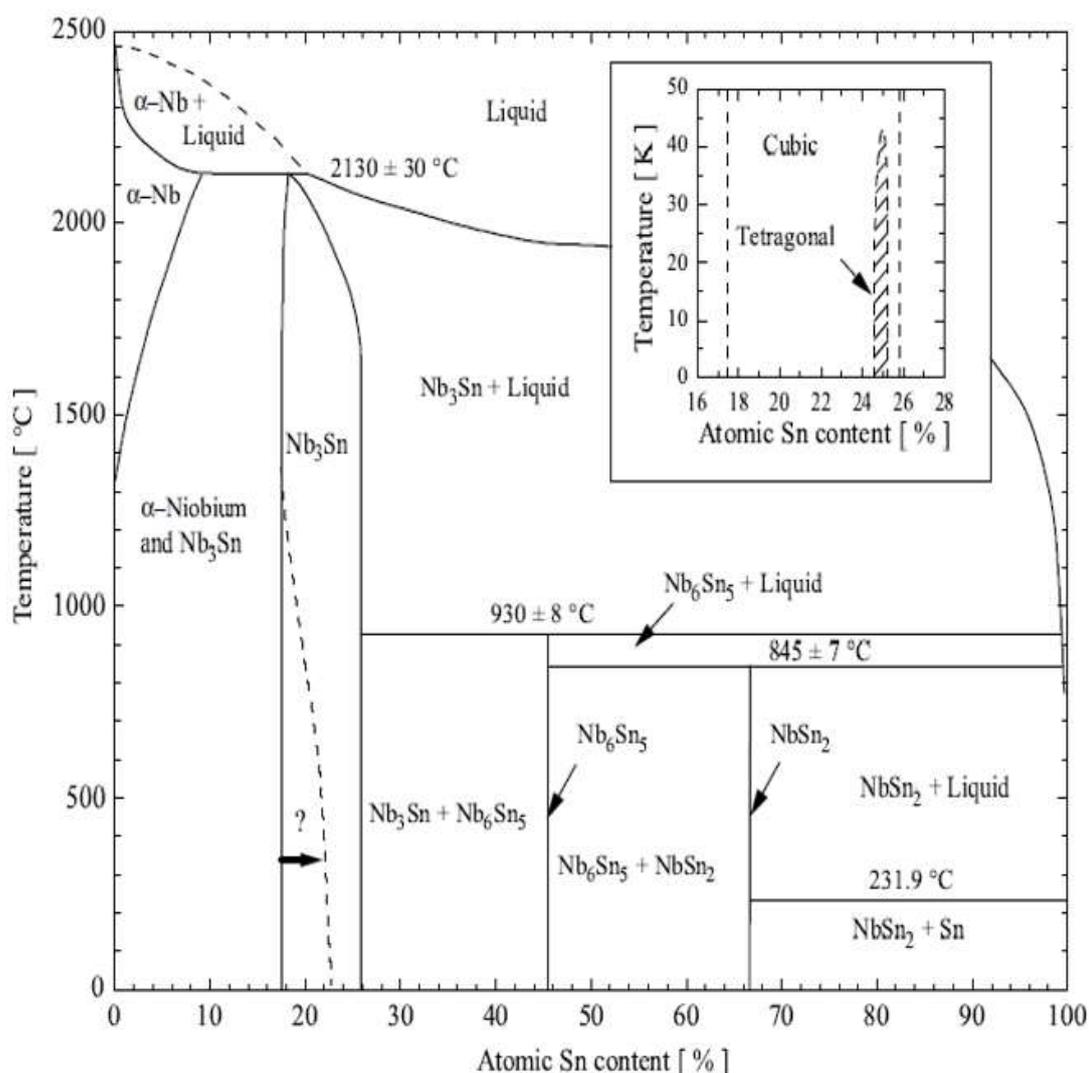


Figura 4-4 Diagramma delle fasi del sistema Nb-Sn. Nel riquadro il diagramma delle fasi a bassa temperatura, con l'intervallo di stabilità per la struttura tetragonale[34, pag. 3], [40].

A concentrazioni di Sn superiori al 24,5% ad una temperatura di circa 43 K si ha una transizione martensitica nel materiale, con trasformazione della struttura cristallina da cubica a tetragonale. Questo tipo di transizione è accostato ad un notevole numero di dislocazioni che concorrono a rendere il materiale duro e fragile. A causa di questa possibile transizione si deve porre particolare attenzione durante la sintesi visto che il materiale dovrà poi essere portato a 4,2K. L'intervallo di composizione ottimale viene ristretto alla fase stechiometrica A₃B. La fragilità è una caratteristica che in realtà limita l'utilizzo nel Nb₃Sn anche negli altri range di composizione. Un esempio pratico è fornito dalla realizzazione di cavi superconduttori che necessitano di un avvolgimento di NbTi per proteggere il cuore di Nb₃Sn. Una transizione martensitica incontrollata provocherebbe la fratturazione interna del materiale.

Plottando la temperatura critica contro il rapporto Nb/Sn si può osservare che se la percentuale di Nb si scosta dalla stechiometria ideale corrispondente al 75%, le prestazioni del superconduttore decrescono sensibilmente (cfr. Figura 4-5). L'effetto si deve al duplice meccanismo di arricchimento ed impoverimento di un metallo rispetto all'altro. All'interno dell'intervallo di stabilità della fase A15 tra il 18% e il 25% di Sn la T_c del Nb₃Sn passa da 18,3 K a 6 K circa [41], [42, pag. 3]. La relazione matematica è descritta come:

$$T_c(\beta) = \frac{-12.3}{1 + e^{\left(\frac{\beta - 0.22}{0.009}\right)}} + 18.3 \quad \text{eq.(4-2)}$$

Analogamente H_{c2} risente negativamente di una stechiometria non ottimale:

$$\mu_0 H_{c2}(\beta) = -10^{-30} \exp\left(\frac{\beta}{0.00348}\right) + 577\beta - 107 \quad \text{eq.(4-3)}$$

Con beta rapporto Nb/Sn. La resistività minore di 9 μΩcm la si ottiene vicino alla composizione stechiometrica di 24,8% Sn della fase A15, questi parametri forniscono una T_c vicino a 18 K; tuttavia si ottiene un μ₀H_{c2} ridotto di circa 26,5 T. Apparentemente un film sottile inquinato che presenta resistenza di 35 μΩcm alla composizione di 23,6 at.% Sn raggiunge μ₀H_{c2} ~ 29 T al costo di una T_c ridotta di 16 K. Una spiegazione possibile deriva dal pinning dei vortici. Nel caso delle cavità acceleratrici è auspicabile una composizione perfettamente stechiometrica per limitare la resistenza, invece, nel caso delle cavità per assioni una sub-stechiometria rispetto alla fase A15 potrebbe essere favorita. Lo studio specifico di questo fattore è attuabile solamente in cavità reali per l'esperimento finale, in quanto è necessario andare a capire se il fattore Q è influenzato maggiormente dalla resistenza superficiale o dal creep

dei vortici che rientra in una resistenza residua preponderante.

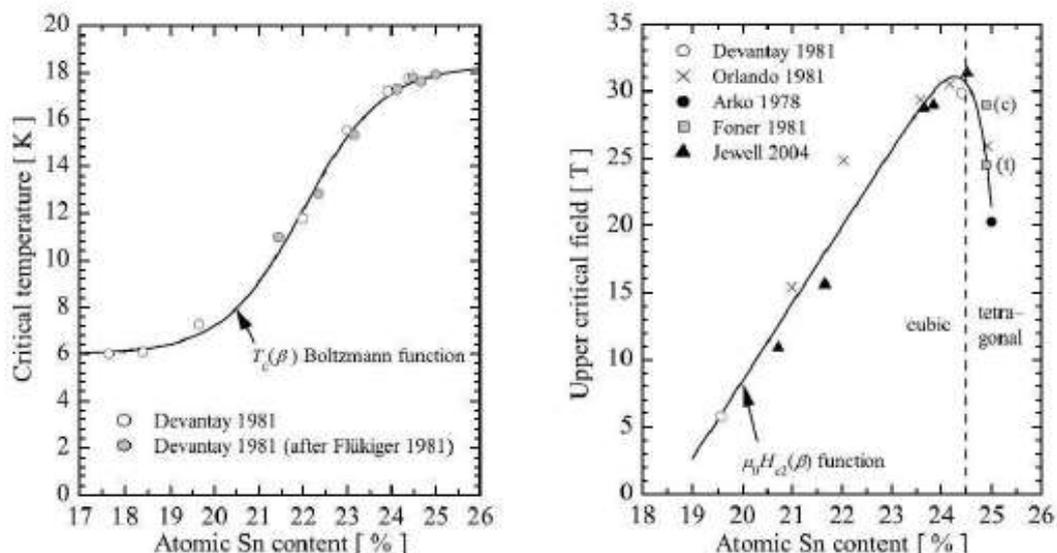


Figura 4-5 temperatura critica T_c (a sinistra) e campo magnetico H_{c2} a 0 K (a destra) in funzione della composizione, per il Nb₃Sn [40, pag. 3], [41].

Un effetto benefico sulla T_c di questo materiale si ottiene con l'aggiunta di lievi quantità di impurezze, in sostituzione agli atomi B. Fondamentalmente il beneficio deriva dal maggior apporto di elettroni disponibili per la formazione delle coppie cambiando la densità al livello di fermi. Oltretutto, queste impurezze come Ga, In, Tl, Pb, As e Bi forniscono punti per il pinning dei vortici portando all'aumento anche di H_{c2} . Dal punto di vista operativo l'inserimento di impurezze durante un procedimento di rivestimento della cavità è scarsamente riproducibile ed ottimizzabile.

La formazione della fase A15 può essere accompagnata dal fenomeno parassita della generazione di fasi spurie, come il Nb₃Sn amorfo ($T_c = 3,1$ K) e le fasi ricche in Sn come il Nb₆Sn₅ ($T_c = 2,6$ K) ed il NbSn₂ ($T_c = 2,1$ K). Solitamente queste formazioni sono localizzate nei bordi di grano [40], [43]. Quando si va ad osservare la resistenza in funzione della temperatura si trovano più drop successivi. Il bordo di grano con stechiometria non ben definita è soggetto alla formazione di difetti che per essere superati richiedono meccanismi di tunneling da parte delle coppie. In certi casi si possono avere contaminazioni da Sn residuo ($T_c = 3,7$ K). Questi problemi si riscontrano sia nelle cavità acceleratrici sia in quelle per assioni, tuttavia nelle ellittiche la formazione di drop di Sn è maggiore.

Il Nb₃Sn, oltre ad essere caratterizzato dalla tipica fragilità degli A15, è anche estremamente sensibile agli stress meccanici, questi causano la distorsione del reticolo, modificando in modo drastico i valori di T_c , H_{c2} e λ_L [44].

5 CAPITOLO

METODI DI SINTESI DEL Nb_3Sn

In questo capitolo si vogliono introdurre i principali metodi di sintesi del Nb_3Sn e le caratteristiche fondamentali del processo su cui si può agire. Modificando i parametri di diffusione e deposizione è possibile ottenere una variazione dei meccanismi di nucleazione e crescita che influenzano le caratteristiche finali del film.

Di seguito vengono trattati alcuni metodi definiti “a diffusione” perché tale regime governa l'intero processo.

La realizzazione di questi sistemi di sintesi in vuoto si rende necessaria per minimizzare la possibilità di formazione di fasi spurie. In particolare si vogliono realizzare film con struttura A15 di Nb₃Sn, data l'alta tendenza alla fratturazione non possono essere eseguiti processi di fabbricazione delle cavità bulk.

5.1 DIFFUSIONE DA FASE VAPORE

È un metodo economicamente vantaggioso rispetto alle altre metodologie di deposizione da fase vapore come CVD e sputtering. Con questa tecnica si riescono ad ottenere dei fattori di qualità Q di circa 10¹⁰ e limite di campo accelerante di 90 MV/m in cavità tesla. Questa metodologia ha subito vari cambiamenti al fine di ottimizzare il processo. Il primo processo si deve a Siemens e poi successivamente migliorato da Wuppertal. Entrambi tendono a migliorare le performance delle cavità. Lo svantaggio di tali processi risiede nella riproducibilità. Cornell è stata la prima a riottenere e migliorare le prestazioni di Wuppertal. Il Fermilab attualmente con una modifica del posizionamento dei crogioli riesce ad ottenere cavità a 5 e 9 celle[45]. Analogamente anche i JLab hanno ottenuto buoni risultati.

Dopo gli ottimi risultati degli anni 80 c'è stata una generale perdita di interesse in questo materiale alternativo, comunque utilizzato e sviluppato anche nell'ambito dei cavi superconduttori. Solo nell'ultimo periodo si è sviluppato nuovamente l'interesse generale in questo materiale, per oltrepassare i limiti teorici intrinseci del Niobio[46].

Nel caso più generale, il sistema per diffusione è formato da un forno per ultra alto vuoto UHV che prevede una camera di rivestimento interna isolata da quella sottostante contenente il crogiolo dello stagno poi riscaldato separatamente. La camera interna è dotata esternamente di un'ulteriore fornace per il riscaldamento della zona, questa è necessaria per il successivo annealing. Altre configurazioni prevedono una sola fornace e l'inserimento della cavità e del crogiolo in modo graduale per la regolazione delle rampe di temperatura. Alla base della camera interna di rivestimento il crogiolo è riempito con stagno di elevata purezza. La quantità di stagno evaporato è ricavabile dalle equazioni termodinamiche: una regola empirica afferma che il crogiolo deve essere a temperatura più alta rispetto alla camera di rivestimento. Questa caratteristica è essenziale e consente un attento controllo del tasso di evaporazione dello Stagno dalla sorgente rispetto al tasso di crescita di Nb₃Sn nella camera.

Lo schema dell'apparato per il ricoprimento con metodologia Wuppertal è mostrato in Figura 5-1. La procedura di rivestimento utilizzata nella fornace consiste:

- (1) Backing di 24+ ore a 180 ° C.
- (2) Uno stadio di nucleazione di 5 ore a 500 ° C durante il quale il viene immesso l'agente SnCl_2 che si decomporsi sul substrato al fine di formare siti di nucleazione di stagno, favorendo l'uniformità dello strato.
- (3) Si imposta una rampa per le temperature di rivestimento, durante le quali un gradiente $>$ di 100 ° C viene mantenuto tra la sorgente e la camera.
- (4) Lo stadio di rivestimento a temperatura costante, durante il quale la fonte è tenuta sempre ad una temperatura più alta della camera.
- (5) Fase di ricottura. In questa fase il riscaldatore della sorgente viene spento consentendo alla sorgente di raffreddarsi alla temperatura della camera dove si trova il campione. Alla fine della fase di ricottura, la fornace dedicata al campione è spenta ed è lasciata raffreddare naturalmente per il tempo necessario.

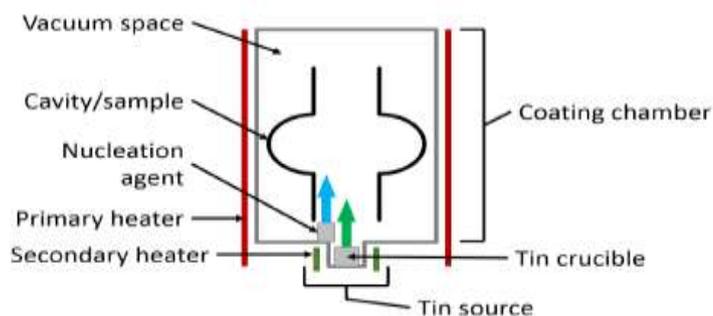


Figura 5-1 Schema di un apparato per diffusione con metodo Wuppertal.[47]

Il substrato di Nb viene anodizzato prima del processo di diffusione. L'anodizzazione elettrolitica induce una crescita del layer di ossido di niobio di 70nm, che fa assumere al campione una colorazione blu. Questo layer permette all' SnCl_2 di adsorbirsi e chemiasorbirsi per poi, tramite una reazione redox all'interfaccia, depositare Sn metallico il quale fungerà da centro di nucleazione. Se questo step non viene eseguito, il rate di crescita è basso e le cavità presentano un Q drop più marcato. La mancanza del layer d'ossido iniziale comporta anche una variazione marcata dello spessore del film nei vari punti della struttura. Durante lo step di annealing in corrispondenza del bordo di grano vi è una perdita maggiore di Sn in questi punti localizzati con la conseguente formazione di fasi indesiderate.

Di fondamentale importanza sono le temperature durante il processo, infatti, i risultati migliori sono ottenuti per deposizioni con tempo da 90 minuti alla temperatura di 1120°C mantenendo la sorgente a 1250°C e successivamente fare un annealing per un'ora a 1120°C . Di particolare rilevanza è che il risultato migliore ottenuto da D.L. Hall et al. utilizza come parametri 180 minuti a 1120°C mantenendo la sorgente a 1250°C e senza eseguire lo step di annealing.

La temperatura del crogiolo ha una influenza molto maggiore rispetto allo step di annealing dovuto dell'agente nucleante $SnCl_2$ e dal continuo moto diffusivo dello Sn in superficie dovuto alla presenza dello stesso nell'atmosfera della camera [47].

Un motivo altrettanto valido che ha portato molti gruppi di ricerca a sviluppare sistemi a doppia camera separati da dispositivi schermanti è che lo step di ricottura presenta lo svantaggio di avere il campione in una atmosfera incontrollata di Sn. Spegndo la sorgente non è possibile aspettare che essa ritorni a temperatura ambiente contemporaneamente al campione e poi eseguire la ricottura: i materiali A15 sono molto fragili e risentirebbero degli shock termici. L'annealing deve essere eseguito quando la sorgente non è ancora totalmente raffreddata in una situazione di pressione e flusso incontrollato di Sn. Il riscaldamento parziale della sorgente può sussistere se non ci sono dispositivi per isolare le singole camere[46].

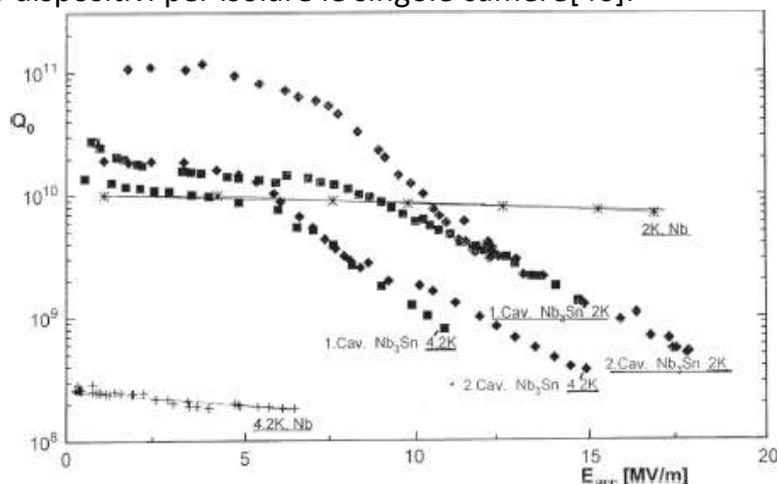


Figura 5-2 Misure di cavità in Nb_3Sn realizzate da Wuppertal[45].

In Figura 5-2 sono presenti alcune misure fatte su cavità acceleratrici da 1,5GHz prodotte da Wuppertal. Oltre ad esibire un alto fattore di qualità si riescono a raggiungere campi notevoli. Nel grafico per confronto è riportata la misura di una cavità di Nb massivo prima del ricoprimento.

5.2 BRONZE PROCESS (DIFFUSIONE A STATO SOLIDO)

Il Bronze process è il processo con il quale si realizzano commercialmente i cavi multifilamento per la fabbricazione di magneti basati sul Nb_3Sn . In questa tipologia di processo si utilizza la diffusione da fase solida: il substrato in Niobio viene inglobato in una matrice di bronzo (Cu-Sn) e riscaldato alla temperatura di circa 700°C. A questa temperatura, a causa della diffusione a stato solido dello stagno dal bronzo al niobio, si ha la formazione di un film di Nb_3Sn all'interfaccia tra il filo e la matrice. Il processo inizia da un cilindro di bronzo forato longitudinalmente in cui vengono inserite delle barrette di Niobio. Il sistema viene lavorato a freddo per trafilatura e trasformato in una lunga e sottile barretta di sezione esagonale. Le barrette ottenute sono inserite in un tubo di bronzo ed il tutto è poi lavorato a freddo fino ad ottenere un cavo della sezione desiderata. Il cavo così ottenuto viene trattato termicamente a 700°C per ottenere la formazione del film di Nb_3Sn . A causa della rigidità e della fragilità della fase A15, per l'utilizzo nei magneti, il cavo viene avvolto a forma di bobina e successivamente viene fatto il trattamento termico. Per migliorare le proprietà meccaniche al prodotto finito il cavo è spesso inglobato in un involucro, attualmente di NbTi, per mantenere le proprietà SC e rendere il tutto complessivamente più flessibile.

5.3 LIQUID TIN DIPPING (DIFFUSION LTD)

Questa è una variazione rispetto alla tecnica descritta in precedenza. Concettualmente la diffusion LTD deriva dalla tecnica industriale nota come hot dip tinning o hot dip galvanization (se fatta con Zn) che sono tra le pietre miliari nell'industria per il ricoprimento di superfici d'acciaio o ghisa. Il dipping è utilizzato anche per la realizzazione di cavi SC in Nb_3Sn ; da questa applicazione nasce l'idea iniziale di applicare il processo alle cavità.

Nell'applicazione alle cavità a radiofrequenza il sistema di deposizione è simile a quello per la diffusione in fase vapore descritto prima. In seguito verrà descritto in maniera più approfondita il sistema utilizzato.

Questa tecnica richiede un equipaggiamento tecnologico di basso livello che porta ad un impatto economico modesto. La differenza sostanziale rispetto al sistema di diffusione di vapore consiste nell'introduzione del campione o cavità di Nb massivo all'interno del bagno fuso di stagno (purezza del 99,99%) per periodi di tempo limitati (minimo di 15 minuti).

La strumentazione consiste in una camera di reazione cilindrica ad alto vuoto che contiene un crogiolo di allumina per il bagno di stagno e un manipolatore lineare per spostare i campioni dall'alto verso il fondo e viceversa. Versioni più avanzate prevedono anche una fornace ausiliaria e meccanismi di schermo per evitare la formazione di fasi spurie nello step di ricottura e di dover aprire la camera. La parte inferiore del sistema è riscaldata

da un forno irradiante, mentre la zona superiore può essere raffreddata attraverso una camicia ad acqua.

La procedura per la formazione del film in questo apparato presenta maggior possibilità di modifica dei parametri. Generalmente una procedura può essere riassunta nelle fasi :

- (1) *Backing* di 24+ ore a temperatura variabile solitamente 200°C.
- (2) *Termalizzazione*. Il campione è mantenuto sopra il bagno di stagno fuso al fine di far raggiungere una temperatura adeguata ad evitare shock termici che avverrebbero se si immettesse la cavità fredda nello stagno fuso. Questo step minimizza la possibilità di formazione di stress termici.
- (3) *Dipping* della cavità nello stagno fuso e mantenimento per un dato periodo di tempo.
- (4) *Estrazione* della cavità dal bagno.
- (5) *Ricottura*. In questo step le procedure si differenziano notevolmente. Se è presente una seconda fornace non occorre aprire il sistema e si procede alla ricottura. In questo caso una ulteriore differenziazione può essere fatta in base al fatto che il campione può ancora essere soggetto a flusso di Sn o meno.

In questo sistema il campione necessita di una ottima finitura superficiale per mantenere l'omogeneità dello spessore. Lo stagno fuso permette una nucleazione più rapida direttamente sul niobio senza utilizzo dell'agente nucleante SnCl₂.

Nel caso delle cavità il fattore di qualità è legato alla metodologia con la quale si effettua la ricottura.

Essendo la geometria più complessa rispetto ai campioni planari, un raffreddamento troppo lento, dovuto alla mancanza di shutter utile per controllare il flusso, porta alla formazione di gocce di stagno sulla superficie. La presenza di queste gocce è ulteriormente favorita dal fatto che lo stagno fuso si solidifica preferenzialmente alla fine della cavità. Le gocce dovute a questo ultimo fattore possono essere tolte implementando un sistema di vibrazione per far cadere le gocce fuse[40].

Se è necessario si toglie la sorgente e quindi si apre la camera prima di procedere con la ricottura, il processo deve essere veloce (rapido cooling down) per minimizzare la formazione delle gocce. Con questo metodo si rischiano stress termici oltre che alla contaminazione.

Un sistema con due forni minimizza il rischio di contaminazione, il raffreddamento può essere meno rapido per minimizzare gli stress termici, tuttavia, procedendo in questo modo ed avendo un flusso parziale di Sn incontrollato si rischia di andare in zone del diagramma di fase che prevedano la formazione di specie diverse dall'A15. D'altro canto, un annealing in totale assenza di pressione parziale dello stagno, porta ad un meccanismo di rimozione o aumento locale nelle zone a spessore variabile soprattutto lungo i bordi di grano.

Per ovviare a questa problematica ai LNL è stato sviluppato un sistema a doppio forno che permette una metodologia di ricottura ibrida definita a doppio processo. Prima si procede alla ricottura in presenza del flusso di stagno, quindi la sorgente rimane accesa per un periodo di tempo, successivamente si porta la ricottura a completamento in assenza del flusso di vapore di stagno. Questa metodologia minimizza la formazione di gocce e permette alla superficie dei grani cristallini di avere abbastanza stagno per evitare la formazione di fasi sub-stechiometriche in Sn che tenderebbero a lasciare la superficie senza l'atmosfera parziale. Gli equilibri termodinamici in questo senso vengono regolati in un doppio processo e si ottengono fattori di qualità per cavità tipo tesla elevati di 10^{10} . Data la geometria rimangono comunque alcune gocce di Sn puro e servono successivi trattamenti.

Per le cavità per assioni la geometria stessa della cavità è differente e questo metodo è stato indagato come possibile sistema per la deposizione di film. [42], [48],[53],[55].

5.3.1 NUCLEAZIONE

Una nucleazione omogenea avviene in un sistema puro (ad esempio deposizione di Niobio su Niobio), mentre quella eterogenea a partire da difetti e/o impurezze nel sistema. Nel caso specifico del Nb_3Sn parte dall'ossido di niobio è comunque sempre presente sulla superficie dei campioni. Una ipotesi semplice è quella che vede gli embrioni della nucleazione come cluster aventi un determinato raggio efficace poiché non perfettamente sferici. Il processo può essere visto per più tipi di transizioni in particolare liquido-solido.

Dalla teoria classica della nucleazione la reazione di nucleazione omogenea si può esprimere come una transizione di fase. Il ΔG possiamo esprimerlo in funzione del raggio della goccia:

$$\Delta G_r = \Delta G_{volume} + \Delta G_{superficie} + \Delta G_{strain} = \frac{4\pi}{3}r^3(\Delta G_v + \varepsilon) + 4\pi r^2\gamma \quad \text{eq.(5-1)}$$

Dove il primo addendo rappresenta il contributo all'energia libera considerando tutti gli atomi del sistema coordinati (variazione di energia libera del volume), mentre il secondo è il contributo energetico dovuto alla presenza della superficie fisica del campione (variazione di energia libera superficiale γ). Il contributo di strain ε è variabile e può dipendere dalla storia del campione. La solidificazione avviene quando:

$$(\Delta G_v) + (\Delta G_s) + (\Delta G\varepsilon) < 0 \quad \text{eq.(5-2)}$$

Cioè quando il termine (ΔG_v) negativo si riduce di più di quanto il termine (ΔG_s) positivo aumenta. È presente anche il contributo di strain che può presentare la fase in nucleazione, è difficile da determinare a priori in quanto potrebbe essere ulteriormente suddiviso in più contributi locali; ad esempio

fasi o nuclei che competono, oppure strain dovuto al contatto con il substrato sempre dello stesso materiale ma con passo reticolare modificato.

La driving force per la transizione di fase è di tipo termodinamico ed in particolare è il grado della sovrasaturazione che porta alla diminuzione dell'energia libera di Gibbs della fase nucleata.

Per trovare il raggio critico si trova il massimo della curva e la rispettiva barriera termodinamica per la nucleazione della nuova fase. Si ha un profilo con un massimo le cui coordinate rappresentano la barriera di attivazione ed un valore critico da superare affinché la nucleazione risulti favorita.

Non essendoci un valore di minimo assoluto, il processo di accrescimento dei nuclei sarà limitato solo dalla quantità di materia. Sotto questo raggio critico il cluster viene definito evanescente mentre sopra tale raggio risulta stabile.

5.3.2 DIFFUSIONE DA FASE LIQUIDA E TEORIA DELLA DIFFUSIONE

La diffusione è più rapida se l'elemento è allo stato fuso e non allo stato gassoso, questa accortezza contribuisce a diminuire i tempi necessari per il ricoprimento e consente di ottenere spessori maggiori[40].

I meccanismi con cui si attua la crescita sono due processi: il trasporto di massa (diffusione) e l'assorbimento della specie sulla superficie della particella. La specie deve essere prodotta e deve muoversi dal bulk alla superficie del nucleo. 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. La prima legge di Fick è:

$$J = -D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{T,P} \quad \text{eq.(5-3)}$$

Dove 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.

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 :

$$D = D_0 e^{-\frac{E_D}{kT}} \quad \text{eq.(5-4)}$$

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

$$C_A(x, t) = C_A^0 \left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-a^2} da \right] \quad \text{eq.(5-5)}$$

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

$$x \propto \sqrt{t} \quad \text{eq.(5-6)}$$

Nel caso in cui le specie siano cariche o che la distanza di percorrenza dei singoli atomi che diffondono sia molto grande l'espressione diventa maggiormente complessa. Nel caso $\Delta G/RT$ sia inferiore all'unità si osserva una diffusione lineare e si possono utilizzare le formule espresse prima; quando il rapporto si avvicina all'unità sussistono effetti di diffusione non lineare. Riportando brevemente le formule si ottiene una velocità di migrazione :

$$v_{nl} = \left[a_0^2 v e^{-\frac{G_D}{RT}} \right] \frac{2\Delta G}{a_0 RT} \quad \text{eq.(5-7)}$$

Dove v_{nl} rappresenta la velocità atomica per il processo non lineare e dipende essenzialmente dal termine tra parentesi; il quale racchiude la dipendenza dalla velocità lineare di jump v per la distanza di salto a_0 . G_D rappresenta l'energia di attivazione per la diffusione dipendente dall'intorno chimico quindi dall'eventuale superficie cristallina considerata oppure dal numero medio di legami in fase liquida o vapore.

Questa espressione diventa più semplice definendo $2\Delta G/RT$ il gradiente di energia libera molare ossia la forza applicata. Si può visualizzare il tutto definendo l'equazione di Nernst-Einstein :

$$v = FD/RT \quad \text{eq.(5-8)}$$

Questa relazione è applicabile quando un campo elettrico induce la migrazione atomica. Dipende dall'apparato sperimentale e se il film si carica o meno.

E' 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 . Se il metallo che diffonde è liquido, il fenomeno è ancora maggiormente incentivato grazie alla più alta mobilità dei suoi atomi.

In un sistema diffusivo come quello per la diffusione di Sn in niobio si ha una ulteriore problematica, si può calcolare un nuovo coefficiente di diffusione efficace che tenga conto che, insieme alla variazione temporale di concentrazione della specie 1, contribuisce anche la specie 2. Pertanto possiamo riscrivere la seconda legge di Fick come:

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} \rightarrow \begin{cases} \frac{\partial C_1}{\partial t} = D_{11} \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} + D_{12} \frac{\partial^2 C_2}{\partial x^2} \\ \frac{\partial C_2}{\partial t} = D_{21} \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} + D_{22} \frac{\partial^2 C_2}{\partial x^2} \end{cases} \quad \text{Eq.(5-9)}$$

dove si mette in evidenza che posso avere diffusione della specie 1 pilotata anche da un gradiente di una specie 2. I coefficienti di diffusione D_{ij} rappresentano il coefficiente di diffusione della i -esima specie, pilotato dal gradiente di concentrazione dell' j -esima specie. Questo contribuisce a rendere il sistema particolarmente complesso se si ha la presenza di impurezze.

Successivamente alla nucleazione è necessario considerare la crescita dei nuclei. In un regime dove la diffusione è limitata dall'aggregazione si può indicare con C_p la concentrazione atomica di equilibrio nel cluster, C_s la concentrazione atomica nella matrice a $t=0$ e C_e la concentrazione di equilibrio nella matrice. L'andamento di $C(r)$ è mostrato in Figura. Nota la prima legge di Fick, in condizioni isotrope il flusso attraversante la superficie del cluster Σ sarà dato dall'integrale su tutta la superficie la variazione temporale del numero di atomi possiamo ricavarla a partire dalla concentrazione: nel flusso interno è C_p , mentre quello del flusso esterno C_e . Pertanto possiamo scrivere:

$$\phi_{\Sigma}(J) = (C_e - C_p)4\pi R^2 \frac{dR}{dt} \quad \text{eq.(5-10)}$$

è la differenza fra le concentrazioni dentro e fuori il cluster che determina il flusso e si arriva alla funzione di concentrazione. Da qui linearizzando il gradiente ed eseguendo l'integrale si trova l'espressione per il raggio di un nucleo sferico a partire da un R_0 in funzione del tempo:

$$R_{(t)}^2 = R_0^2 + K_1 Dt \quad \text{eq.(5-11)}$$

Altro caso è la diffusione limitata dalla crescita, per cui la specie deve trovare il posto per collocarsi sulla superficie da crescere layer by layer. È controllata da un processo di superficie. E' detta monolayer growth. succede spesso con la crescita di whiskers lungo una dislocazione (vi sono legami pendenti a cui si aggiunge facilmente materiale), si procede layer by layer. Facendo ragionamenti simili a prima si giunge alle seguenti espressioni.

$$\frac{dr}{dt} = k_m r^2 \quad \text{proporzionale alla superficie per un nucleo sferico}$$

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{r_0} - k_m t \quad \text{eq.(5-12)}$$

Nel caso specifico del Nb₃Sn Welch et al.[49] usano l'approccio computazionale per capire quali difetti influiscono maggiormente nel processo di diffusione. In particolare questo autore imputa alle vacanze un ruolo predominante che guidano la generazione dei difetti ai meccanismi descritti da Hall et al.[47]. Ricordando che la generazione delle vacanze dipende in modo esponenziale dalla temperatura, come anche i difetti di Schottky e Frenkel :

$$f = e^{-\frac{\varepsilon_f}{KT}} \quad \text{eq.(5-13)}$$

Dove f rappresenta la frazione totale di siti non occupati, ε_f è l'energia di attivazione per la formazione della vacanza e T la temperatura. Maggiore è la temperatura e maggiore sarà il numero delle vacanze e degli altri tipi di difetti.

I risultati computazionali mostrano una insolita strutturazione per le vacanze della struttura del Nb: il posto vacante si dissocia in una configurazione divisa tra posti vacanti parziali separati da un errore di sovrapposizione (stacking fault). Questo evolve in una vacanza di Sn metastabile; si decompone mediante un processo attivato in un atomo Nb in un sito del Sn, si ottiene un difetto di antisito, adiacente alla vacanza di Nb. Utilizzando la notazione :



Dato questo meccanismo possono sussistere a temperature inferiori agli 800°C meccanismi per la clusterizzazione delle vacanze, tuttavia, dato che il processo di diffusione deve essere condotto a temperatura maggiore di 950°C per ottenere la fase A15 desiderata, tali cluster estesi difficilmente si realizzeranno. Secondo il modello visto però possono sussistere queste vicinanze di difetti non eccessivamente estese il che è in accordo con il modello proposto da Hall. I risultati suggeriscono che la diffusione dello stagno è più lenta della diffusione del Nb nel bulk del grano; questo è coerente con l'ipotesi e l'osservazione che la crescita dello strato di Sn avvenga per diffusione al bordo di grano[49].

Per comprendere meglio i meccanismi e le dinamiche di crescita del Nb₃Sn, D.L.Hall et al. compie dei calcoli JDFTx (Joint Density Functional Theory) per calcolare le energie per le reazioni che si verificano durante la crescita dello strato. Nel modello realizzato da questo autore vengono discusse anche le ragioni della formazione di zone in deficienza di stagno. Il processo per la formazione di Nb₃Sn da Nb e Sn è dato da:

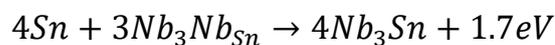


I risultati sono in accordo con i dati calorimetrici. Il modello proposto da Hall afferma che la deplezione di stagno è il risultato di una reazione tra Nb e

Nb₃Sn. È energeticamente favorevole per gli atomi di Nb nel reticolo BCC, che partecipano alla fase A15, essere soggetti alla formazione di difetti di sostituzione di Nb nei siti di Sn:



Questo meccanismo è attivato dalla temperatura secondo una dipendenza esponenziale e contribuisce ai meccanismi di diffusione. Questi difetti di Nb_{Sn} si trovano spesso vicino all' interfaccia Nb-Nb₃Sn, ma esistono meccanismi per cui la formazione di tali difetti avviene anche nelle zone interne del Nb₃Sn tramite i bordi di grano. La riparazione di tali difetti è energeticamente favorita, quindi contribuiscono ai meccanismi diffusionali ma sono sorgenti marginali per la formazione di fasi spurie nel film:



Questa reazione riesce a riparare i difetti che sono in contatto con zone ricche di Sn, questo spiega l'efficienza superiore del processo ibrido citato precedentemente. Calcoli eseguiti usando la JDFT confermano che la velocità con cui cresce il film Nb₃Sn è quindi favorita dalla presenza dei bordi tra cristalliti. I canali che si formano lungo le interfacce dei grani consentono allo stagno elementare di spostarsi dalla superficie al bulk dove viene richiamato a causa del diverso potenziale chimico per formare ulteriore film. Lo spessore del coating cresce e di conseguenza anche il diametro medio del grano, questo provoca una diminuzione della densità dei bordi. Si verifica il rallentamento della crescita. L'assenza dei bordi fa sì che queste regioni ora crescano molto lentamente, quindi si verifica l'accumulo di stagno non legato sulla superficie di queste regioni. Il che da ulteriormente conferma della bontà del doppio processo che limita l'accumulo ulteriore di stagno superficiale e fa desorbire l'eccedenza oltre che a contribuire in modo marginale all'ulteriore aumento della dimensione dei grani[47].

5.4 SPUTTERING

Lo sputtering è una tecnologia di deposizione che rientra nei processi definiti PVD, acronimo di deposizione fisica da fase vapore. Esso è un processo di deposizione atomica in cui il materiale viene vaporizzato da una fonte solida sotto forma di atomi o molecole e trasportato sotto forma di vapore dall'ambiente a bassa pressione al substrato, dove condensa [50]. Tipicamente, la tecnica di sputtering viene utilizzata per far crescere film in un range di spessori dai nanometri a diversi micrometri. Applicazioni per rivestimenti allo scopo di aumentare la durezza o le proprietà tribologiche prevedono rivestimenti multistrato e depositi spessi di 30-40 micron.

I processi di deposizione da fase vapore richiedono condizioni di alto vuoto (ultra-alto vuoto nel caso specifico dei film superconduttivi); esso è essenziale per limitare la presenza di inquinanti (da qui l'importanza di lavorare a vuoti spinti nel caso dei materiali superconduttori) e per ottenere un libero cammino medio ottimale per la formazione di un plasma.

Nel processo è necessaria l'accensione di un plasma tra un catodo costituito del materiale da evaporare e un anodo (generalmente il substrato), collegato elettricamente alla camera di deposizione stessa e posto a massa per ragioni di sicurezza. Il plasma nel processo di sputtering è generato dall'applicazione di una tensione DC sufficientemente elevata. È necessario raffreddare il target per smaltire l'energia ceduta dagli ioni che potrebbe danneggiarlo. Gli ioni del gas nel quale avviene la scarica collidano col catodo costituito del materiale da evaporare, causando l'eiezione di atomi o molecole. L'energia degli ioni è circa 30eV, mentre gli atomi vengono eiettati con energia di 10eV. L'energia che si deve fornire al target per la sua evaporazione è stimabile come circa 4 volte l'entalpia di sublimazione del materiale che costituisce il target stesso.

L'immagine in Figura 4-9 mostra i processi che si verificano durante il processo in superficie e nella regione immediatamente sottostante. Le particelle incidenti possono fisicamente penetrare nella regione superficiale, mentre gli effetti di collisione possono essere avvertiti nella regione vicina. La particella crea una cascata di collisioni e parte dell'energia cinetica viene trasferita su atomi adiacenti, che possono essere ri-sputterati. La maggior parte degli atomi incidenti dissipano l'energia sotto forma di calore, tuttavia alcune sono impiantate nel substrato. [51]

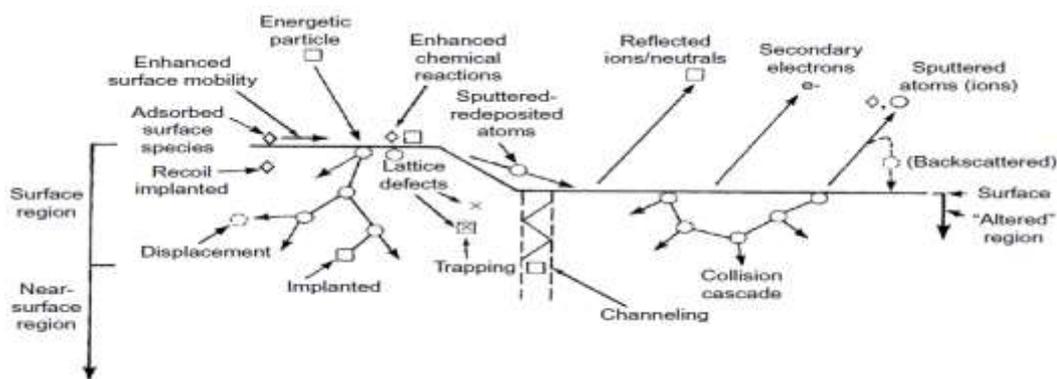


Figura 5-3 Eventi che possono sussistere durante la deposizione tramite sputtering.

In molti apparati il substrato può essere riscaldato per migliorare la qualità del film depositato o per cambiare direttamente la fase che si forma sulla superficie; ulteriori trattamenti termici post deposizione contribuiscono al cambiamento delle fasi e della tessitura finale.

È possibile ottenere una resa migliore aumentando il numero di ioni prodotti da un singolo elettrone, cioè aumentando la lunghezza del percorso

che questo compie prima di collidere con l'elettrodo positivo del sistema; un metodo per realizzare questo è applicare un campo magnetico di confinamento parallelo alla superficie del catodo. Un sistema magnetron sputtering ha una configurazione essenzialmente uguale a quella descritta precedentemente, in aggiunta viene applicato un campo magnetico esterno (opportunamente sagomato) che ha il compito di aumentare l'efficienza di ionizzazione degli elettroni. Il campo applicato causa due effetti principali. In primo luogo, induce gli elettroni ad un movimento ad elica attorno alle linee di forza aumentando drasticamente la lunghezza del loro percorso e quindi il numero di collisioni ionizzanti. In secondo luogo, impedisce la diffusione degli elettroni al di fuori del plasma riducendo fortemente le perdite, si ha la formazione di una bottiglia magnetica.

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

Film di Nb₃Sn cresciuti via sputtering per applicazioni SRF sono stati studiati e realizzati su substrati planari al CERN [52], [53].

Oggetto di questa tesi è sviluppare un target in Nb₃Sn con la tecnica LTD che potrà essere poi direttamente utilizzato per la deposizione in cavità ellittiche.

6 CAPITOLO

METODI DI CARATTERIZZAZIONE

Di seguito vengono brevemente elencate le principali tecniche di caratterizzazione con le quali sono stati studiati sia i campioni in Nb₃Sn sintetizzati in questo lavoro, sia quelli realizzati in passati progetti ai LNL.

6.1 SEM

Il microscopio elettronico a scansione (SEM) è uno degli strumenti più versatili disponibile per l'esame e l'analisi morfologica della microstruttura e per caratterizzare la composizione chimica. Combinato con la spettroscopia a raggi X a dispersione di energia (EDS o EDX), è in grado di eseguire analisi elementari veloci e ad alta risoluzione, quindi si può capire la composizione e realizzare una mappatura chimica del film lungo la direzione di diffusione.

Gli elettroni sono emessi per effetto termoionico da un filamento di tungsteno, gli elettroni emessi al catodo sono attratti da un anodo, passando sono focalizzati da due successive lenti a condensazione in un fascio con una dimensione puntuale di circa 50 \AA . Le coppie di bobine di scansione situate sulla lente dell'obiettivo deviano il fascio sull'area rettangolare della superficie del campione. Vengono utilizzati fasci elettronici con energia massima di 30 KV solitamente. Dopo aver urtato il campione gli elettroni primari rallentano e perdendo energia trasferendola inelasticamente ad altri elettroni ed al reticolo. Attraverso lo scattering casuale l'elettrone diffonde efficacemente nel campione e riempie una forma a goccia definito volume di interazione. Il risultato di questi urti è una distribuzione di elettroni che riescono a lasciare il campione con un determinato spettro di energia caratteristico del materiale. Utilizzando rilevatori diversi si possono condurre analisi elementari e morfologiche..

Le varie tecniche SEM sono differenziate sulla base di ciò che si decide di rilevare:

- Elettroni secondari. La modalità di imaging più comune si basa sul rilevamento di questi elettroni i quali si collocano nella porzione più bassa della distribuzione di energia emessa. La bassa energia è indice che provengono da una profondità del campione non più grande di alcuni angstrom. Le superfici inclinate producono un maggior rendimento di elettroni secondari perché il volume di interazione è maggiore rispetto ad una superficie piana. Allo stesso modo, i bordi appariranno ancora più luminosi per tali motivi.
- Elettroni retrodiffusi. Gli elettroni retrodiffusi sono elettroni che rimbalzano elasticamente quindi possiedono la medesima energia degli elettroni incidenti. La probabilità di backscattering aumenta con il numero atomico Z del materiale del campione quindi si ottiene un'immagine con un quantitativo di informazione "chimica" maggiore rispetto a quelli secondari. Dal momento che varia in modo molto approssimativo come $0,05Z^{1/2}$ per i fasci di elettroni primari impiegati nel SEM, l'identificazione elementare non è fattibile da tali informazioni. Tuttavia, può svilupparsi un

utile contrasto tra regioni del campione che differiscono ampiamente in Z. La profondità per gli elettroni retrodiffusi ad alta energia è molto maggiore rispetto agli elettroni secondari a bassa energia, quindi c'è meno contrasto topologico nelle immagini. In modo dipendente dalla configurazione del rivelatore si può sottrarre matematicamente il quantitativo di elettroni rilevati nelle varie zone del rivelatore stesso. Questa strategia consente di visualizzare una immagine simile a quella ottenuta con gli elettroni secondari quando si hanno a disposizione campioni non conduttivi.

- EDS. Elettroni emessi dal filamento (catodo) sono accelerati ad alte energie e colpiscono il bersaglio campione (anodo). Nel processo, vengono emessi i raggi X caratteristici degli atomi nell'area irradiata. Attraverso un'analisi delle loro energie, gli atomi possono essere identificati e con un conteggio del numero di raggi X si può ricavare la concentrazione di atomi nella zona interessata. Quando un elettrone nel guscio interno viene sostituito dalla collisione con un elettrone primario, un elettrone del guscio esterno può cadere nel guscio interno per ristabilire il corretto equilibrio di carica nei suoi orbitali a seguito di un evento di ionizzazione. Quindi, dall'emissione di un fotone X, l'atomo ionizzato ritorna allo stato fondamentale. L'analisi della caratteristica radiazione a raggi X emessa dalla regione in cui si verifica il bombardamento di elettroni, con un EDS combinato, fornisce informazioni compositive di natura sia qualitativa che quantitativa. La possibile mappatura chimica consente di vedere come cambia la composizione dalla superficie interna al bulk del materiale e quindi di valutare l'influenza della variazione dei parametri di processo. L'errore associato alla strumentazione utilizzata è del 4%. Data la necessità dell'esatta stechiometria del film di Nb_3Sn che si vuole ottenere, questa strumentazione al fine della fabbricazione del target fornisce solamente risultati di tipo qualitativo.

In questo lavoro sono stati utilizzati un CX-200 PLUS come SEM e un Bruker X-Lash Detector 410-M per l'analisi EDS.

6.1.1 PREPARAZIONE DEI CAMPIONI

Le sezioni dei campioni da analizzare al SEM sono preparate per elettroerosione di una parte del campione prodotto e se necessario inglobate nella resina.

Il processo di "montaggio" del campione nella resina viene effettuato tramite l'apposita strumentazione Citopress-1. Questa macchina consiste in un

pistone sul cui fondo viene posizionato il campione a faccia in giù e sostenuto da un supporto plastico. Il tutto viene ricoperto dal resist in polvere adatto al SEM già contenente il carbon filler. La macchina provvista di un display viene regolata in modo tale da avere 3 minuti di riscaldamento a 180°C in cui inizia e si sviluppa la polimerizzazione e successivamente 1 minuto di raffreddamento rapido che riporta il campione inglobato a temperatura ambiente. Il campione viene disposto con la superficie da guardare verso il fondo, la perpendicolarità del pezzo è mantenuta grazie ad appositi accentratori. Automaticamente la macchina al procedere della polimerizzazione aumenta la pressione agendo sul pistone. Alla fine del processo si ottiene il campione inglobato.

Per mettere in evidenza le sezioni di film da analizzare è necessaria una lappatura meccanica. Le carte abrasive impiegate hanno granulometria decrescente (600, 800 e 1200) ed inoltre, a fine trattamento, è 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 essenziale l'etching chimico della superficie, in modo da rimuovere degli eventuali residui di metallo introdotti nel film con la lappatura ed osservare i grani. La soluzione impiegata è la BCP (Buffered chemical polishing) 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.

Il carbon filler della resina consente di evitare accumuli di carica sulla superficie del campione, in modo da disperdere la corrente elettronica generata del fascio.

6.2 XRD

L'analisi diffrattometrica consente di ottenere informazioni sul tipo di struttura cristallina del film. E' possibile avere informazioni sulla presenza di fasi spurie estranee a quella di interesse. Lo strumento impiegato è un diffrattometro di Bragg "X'Pert-Pro" della Philips.

La tecnica si basa sul rilevamento dell'intensità dei raggi X sulla superficie del campione in funzione dell'angolo incidente e dell'angolo diffratto. Poiché le lunghezze d'onda dei raggi X hanno lo stesso ordine di grandezza delle distanze interatomiche d tipiche nei solidi cristallini, i raggi X dispersi da un solido cristallino possono interferire in modo costruttivo. La legge di Bragg fornisce la condizione per interferenze costruttive:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad \text{eq.(6-1)}$$

Dove d è la distanza interplanare, λ la lunghezza d'onda utilizzata.

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 $\theta' = \theta$, se è valida tale legge.

L'analisi scelta è la scansione goniometrica, in tale metodologia il vettore di scattering è mantenuto perpendicolare alla superficie, mentre sia il rivelatore, sia la sorgente sono mossi. Tale configurazione è indicata per materiali policristallini con spessore maggiore dei $15\mu\text{m}$ nel caso del Nb_3Sn . Dato che il numero di ore minimo utilizzato comporta un film Nb-Sn superiore a $20\mu\text{m}$, tale metodologia risulta la più indicata per avere buoni spettri.

Lo spettro si rappresenta come l'intensità rilevata in funzione dell'angolo 2θ , ed i picchi di diffrazione vengono successivamente interpretati ed attribuiti ai piani cristallini permettendo l'analisi qualitativa.

La sorgente di raggi X è un tubo catodico che sfrutta la radiazione k_α del rame, lunghezza d'onda di $1,5418 \text{ \AA}$. 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 con i raggi X che lo attraversano.

6.2.1 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 $2\theta = 165^\circ$, verranno esposti solamente gli spettri maggiormente significativi. Gli spettri rappresentano la porzione di 2θ da 20 a 80° , in quanto ad angoli superiori lo spettro perde qualità e diventa rumoroso.

Per il composto in analisi in letteratura viene riportata la relazione con la quale determinare la stechiometria del film; il parametro reticolare in funzione della composizione percentuale di stagno è determinabile dalla relazione:

$$a(\beta) = 0.0136\beta + 0.5256 \quad \text{eq.(6-2)}$$

Dove a è il parametro reticolare(nm) e β è la percentuale di stagno.

Data tale relazione è possibile capire come una sovra-stechiometria in stagno porti i picchi a spostarsi ad angoli minori perché il passo reticolare aumenta, mentre una sotto-stechiometria porta i picchi a spostarsi ad angoli maggiori perché il passo reticolare diminuisce. Questo è dovuto alla modifica sostanziale della distanza tra le catene di niobio che superconducono, e si traduce anche in una diversa interazione elettrone-fonone, spiegando la sensibilità della T_c alla stechiometria del materiale. [41]

6.3 MISURAZIONE T_c

Per la misura della resistenza in funzione della temperatura si utilizza il metodo voltamperometrico a quattro punte. Questo sistema permette di

elidere la resistenza dei contatti elettrici posti alle estremità che sarebbe molto maggiore rispetto a quella del campione e non si avrebbero risultati. Operativamente sul campione vengono posti quattro contatti, i due esterni iniettano una corrente sinusoidale prodotta dal generatore di corrente Keithley 220, oscillante ad una frequenza impostata; la caduta di potenziale viene misurata attraverso i contatti interni con un nanovoltmetro Keithley 182. Applicando la legge di Ohm si ottiene la resistenza del campione. In figura è mostrato l'arrangiamento dei contatti.

La resistenza per flussi discreti di elettroni segue le curve di Van Der Pauw, ossia gli elettroni tra due contatti seguono principalmente il centro della retta. Quando il passaggio è bloccato a causa della resistenza si ri-distribuiscono le cariche. Fondamentalmente allo stato normale gli elettroni sono distribuiti secondo una gaussiana. Quando si giunge alla temperatura critica cambia la fisica del sistema, quindi si osserva il drop. Ovviamente serve avere un substrato non conduttore, ad esempio quarzo, altrimenti la corrente immessa tramite i contatti passerebbe nel substrato non mostrando gli effetti voluti ed alterando la misurazione.

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

$$V_m = \frac{(V_1+V_0)-(V_0-V_2)}{2} = \frac{V_1+V_2}{2} \approx V \quad \text{eq.(6-3)}$$

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

PARTE SPERIMENTALE

In questa sezione è descritto il lavoro di studio e sviluppo affrontato nel corso della tesi.

Ad oggi la tecnica LTD era stata utilizzata per produrre direttamente cavità acceleratrici ellittiche 6 GHz, questo progetto invece si prefigge di realizzare il coating all'interno delle cavità mediante la tecnica magnetron sputtering e di utilizzare la tecnica LTD per la produzione del target in Nb_3Sn .

L'idea è stata quella di partire dai risultati sperimentali già ottenuti in precedenti lavori ai LNL sulla deposizione di film sottili di Nb_3Sn per cavità acceleratrici mediante tecnica LTD, al fine di capire come ottimizzare i parametri di processo per aumentare lo spessore dei film, primo requisito in un target per magnetron sputtering.

Nel tempo messo a disposizione non è possibile giungere all'obiettivo finale, tuttavia lo studio e lo sviluppo del target cilindrico sono stati ottimizzati.

Un ulteriore obiettivo è lo studio dei parametri per la realizzazione con LTD della cavità risonante per la rilevazione di assioni. La precedente cavità in Niobio massivo presenta performance estremamente basse a causa del campo H_{c1} , con il dipping della stessa nello Sn si riuscirà in linea teorica ad ottenere performance superiori.

L'obiettivo prefissato dell'ottimizzazione dei parametri è stato raggiunto, in seguito si procederà allo studio sui substrati finali.

7 CAPITOLO

SET-UP SISTEMA PER DIPPING E DESCRIZIONE PROCESSI

In questo capitolo è descritto in dettaglio il sistema realizzato ed i problemi sperimentali che hanno contribuito alle modifiche dello stesso.

LIQUID TIN DIFFUSION (LTD)

L'idea alla base di questo processo di coating è l'introduzione di un substrato di niobio in un bagno fuso di Sn e nella sua successiva ricottura. Il metodo presenta alcuni vantaggi rispetto ad altre tecniche di fabbricazione, come ad esempio la diffusione del vapore di stagno o sputtering. In particolare la tecnica LTD può essere utilizzata per la copertura di superfici di substrati di forma ampia e complessa, inoltre non è necessario manipolare sostanze pericolose come SnCl_2 per creare un centro di nucleazione.

La tecnica LTD è stata esplorata ai LNL per la realizzazione diretta di cavità acceleranti 6 GHz in Nb_3Sn già nei primi anni 2000. Il sistema è stato completamente smontato, pulito in ultrasuoni e aggiornato in diversi componenti, ottimizzandolo per la deposizione di target cilindrici.

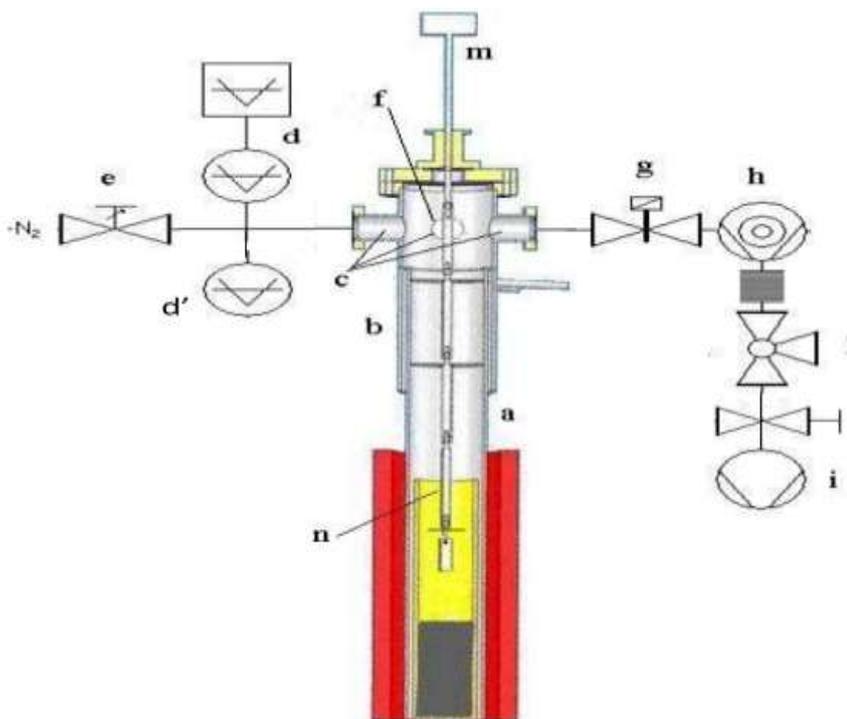


Figura 7-1 Sono presentati tutti gli elementi che compongono il sistema da vuoto utilizzato in questo lavoro di tesi. SISTEMA DA VUOTO: a) camera principale compresa delle due fornaci esterne e del crogiolo interno. b) zona provvista di camicia ad acqua per il raffreddamento. c) flange per l'inserimento delle termocoppie, per il pompaggio e per la zona dei vacuometri. d e d') zona dei vacuometri, full range e Pirani. e) valvola di shot off per il venting con azoto del sistema. f) zona di ancoraggio delle termocoppie alla L metallica per non interferire con il processo. g) valvola gate elettropneumatica normalmente chiusa. h) pompa turbomolecolare collegata tramite tubazione a soffietto ad l) valvola manuale per poi proseguire con la valvola di vuoto rozzo elettropneumatica normalmente chiusa ed i) pompa rotativa scroll a secco.

Il processo di deposizione è realizzato in ultra alto vuoto ($P_{\text{base}} \leq 10^{-8}$ mbar), ad una temperatura di 1050 °C. Il sistema è pertanto disegnato per operare in tali condizioni. Al fine di agevolare la lettura e comprensione del lettore, il sistema di deposizione verrà di seguito descritto dividendolo idealmente in due componenti: sistema di pompaggio e zona di reazione.

7.1 SISTEMA DI POMPAGGIO E BAKING

Il processo è condotto in vuoto per evitare contaminazioni del film ed aumentare il libero cammino medio per la diffusione del materiale.

Il sistema di pompaggio e di baking è stato riprogettato e assemblato durante questo lavoro di tesi. Il sistema di pompaggio è costituito: da una pompa rotativa scroll a secco e dalla pompa turbomolecolare da 100l/s collegata alla primaria tramite tubazione flessibile.

Lo sviluppo orizzontale pronunciato ed il peso della turbo stessa costringe ad apporre dei supporti per evitare la rottura delle saldature nella camera principale. Inoltre si ancora il sistema per evitare la possibile rotazione del sistema nel caso di malfunzionamento. Alle pompe fa seguito la valvola gate che separa il sistema di pompaggio dalla camera di reazione.



Figura 7-2 Sistema per dipping LTD sviluppato per la creazione di target e ricoprimenti in Nb_3Sn .

Alla camera principale tramite due curve è collegata un raccordo a 6 flange CF 63, alle quali sono rispettivamente collegate : la valvola di sicurezza, il misuratore di pressione Pirani e tramite una valvola shot off è collegato il misuratore di pressione full range. Una valvola manuale ed una a spillo regolabile si innestano prima della shot-off; tale accorgimento serve per eseguire il venting del sistema con azoto oppure con argon. L'argon può essere immesso nel sistema ad alta temperatura per indurre un rate di cooling più rapido senza inquinare il crogiolo. Il sistema da vuoto è stato realizzato

inserendo diverse curve, allo scopo di favorire la condensazione dei vapori di stagno, preservando vacuometri (il filamento del Bayard Alpert è piuttosto delicato) e pompa turbomolecolare (lo stagno condensato sulle palette potrebbe alla lunga ridurre l'efficienza di pompaggio).

Il sistema di baking consiste in 14 fasce riscaldanti per il degassamento delle varie parti della camera. Nella camera principale la Temperatura impostata è la più alta: 200°C (zona 1). La zona 2 include passanti ceramici (utilizzati per inserire le termocoppie in camera), gate e turbo, che limitano la temperatura massima di baking a 120 °C, a causa della presenza di O-ring in Viton. Il manipolatore è riscaldato tramite una fascia flessibile (zona 3) a non più di 100°C per evitare il superamento della temperatura di Curie dei vari magneti, che avrebbe come conseguenza la caduta del sostegno interno del feedthrough con conseguente collasso del porta campioni contro il crogiolo.

Nella seguente immagine è riportata la locazione delle fasce riscaldanti nel sistema realizzato. Le fasce 1, 2, 3, 9, 12, 14 si collocano tra la camera principale ed il raccordo a 6 flange. 1, 2, 3, 14 sono collegate per mezzo di una scatola intermedia. Le fasce 11, 10 della zona 1 e le 8, 7, 5, 6 della zona 2 con la zona 3 sono collegate alla scatola primaria per poi prendere potenza dalla box del baking in modo diretto.



Figura 7-3 Immagini relative alle suddivisioni del sistema in Zona 1, Zona 2, Zona 3. Sono illustrate le numerazioni delle fasce, quelle f sono collegate insieme alla box.

Di seguito è riportato l'immagine dei collegamenti nella box del sistema. Questa rappresenta il controller di funzionamento dell'intero processo. Nel caso si dovesse verificare qualche problema sia le fornaci sia il sistema di pompaggio verrebbero staccate automaticamente. La valvola gate si chiuderebbe (valvola elettropneumatica normalmente chiusa) analogo funzionamento si ottiene con la valvola della pompa scroll.

La presa inferiore destra nel pannello posteriore della box è specifica per l'alimentazione della pompa primaria; essa è collegata al pulsante a destra come in *Figura 7-4* (parte anteriore). Al fine di effettuare la leak detection e di by-passare la pompa primaria, è installato lo switch di tale valvola nella parte posteriore della box stessa.

La valvola gate è comandata tramite l'apposito switch nella parte anteriore della scatola.



Figura 7-4 Switch necessari all'apertura e chiusura delle valvole e all'accensione della scroll.

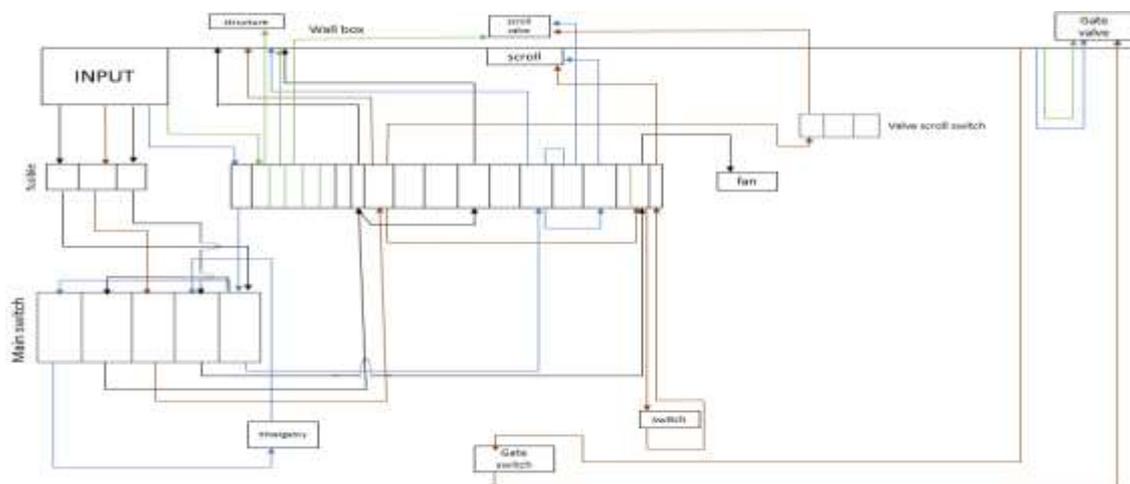


Figura 7-5 Schema dei collegamenti elettrici all'interno della box. Il wall si riferisce ad una serie di 4 prese ad 1 fase collegate in serie nel retro della box, inoltre è presente una presa a 5 fasi per eventualmente poter collegare anche il baking. Per la scroll è prevista una presa dedicata.

7.2 ZONA DI REAZIONE

Il processo LTD avviene all'interno di una camera di reazione, composta da un tubo cilindrico di diametro 100 mm e lunghezza 140cm, realizzata in Inconel (lega di Ni-Cr-Fe). La scelta del materiale è dettata dall'ottima stabilità alle alte temperature. La camera di reazione è divisa idealmente in 3 zone: inferiore (zona dove avviene il dipping), centrale (zona di annealing) e superiore (zona di raffreddamento).

La manipolazione dei campioni, e il loro spostamento lungo le tre zone della camera a cui avvengono i tre distinti processi necessari a crescere il film di Nb_3Sn , avviene attraverso un passante lineare magnetico con un'estensione di 120cm, a cui è collegato il portacampioni. Il manipolatore essendo magnetico permette la rotazione del substrato all'interno della camera. La parte terminale del portacampioni, dove vengono agganciati i vari campioni è interamente in niobio, al fine di evitare contaminazioni del bagno di stagno. La struttura è formata da una barra di 5mm che termina con un disco forato a cui vengono ancorati i campioni utilizzando del filo sempre in Nb. (cfr Figura 7-6).



Figura 7-6 Immagine a sinistra relativa al manipolatore completo di portacampione, immagine a destra relativa al supporto dei campioni. I numerosi fori consentono allo stagno fuso di attraversare il portacampione evitando l'effetto pistone. A destra si osserva il manipolatore su cui è installato il supporto in niobio.

Nella zona inferiore della camera di reazione è posizionato un crogiolo in allumina contenente lo stagno. Il crogiolo è sorretto da una struttura in inconel utilizzata anche per agganciare il crogiolo al carroponete e permetterne l'inserimento e la rimozione dalla camera. Nel sistema sono presenti due fornaci esterne alla camera di reazione: lower (posizionata all'altezza della zona inferiore), adibita alla fusione ed al controllo delle temperatura del crogiolo di alluminio, e upper (posizionata all'altezza della zona centrale), adibita al preriscaldamento dei campioni ed al successivo annealing.

Nell'immagine seguente Figura7-7 si può vedere il nuovo sistema funzionante, le resistenze all'interno dei ceramici nei rispettivi forni sono state testate prima all'aria senza la camera in inconel e successivamente con la camera. La fornace adibita all'annealing raggiunge una temperatura massima di 750 °C senza la camera. Ogni forno è composto da 4 ceramici al cui interno sono già disposte le resistenze collegate in serie. La potenza massima per ciascuna fornace è 1500W ed entrambe dispongono di controller programmabile in 5 segmenti con varie rampe di temperature.



Figura 7-7 A sinistra fornace upper che opera all'aria. Destra fornace upper (blu) e lower(bianca) nella configurazione per il dipping; le parti scoperte della camera in inconel vengono schermate con mattoni refrattari per permettere un miglior mantenimento della temperatura.

Esternamente, le parti della camera di reazione scoperte, sono schermate da mattoni in refrattario. Tale accorgimento consente di mantenere la temperatura ed evitare moti convettivi dell'aria dal basso verso l'alto, permettendo al sistema di raggiungere temperature effettive rispettivamente di 1050 °C nella zona del dipping (fornace lower) e 1050 °C nella zona dell'annealing (fornace upper). Le due fornaci sono pilotate attraverso una lettura della temperatura esterna alla camera di reazione. Per una misura più accurata della temperatura sono state inserite all'interno della camera di reazione due termocoppie (cromel-allumel) ancorate rispettivamente alla struttura di sostegno del crogiolo e alla parete della camera nella zona di annealing. A causa del poco spazio a disposizione è stato necessario utilizzare una staffa in inconel per coprire le termocoppie e mantenerle radenti alla parete della camera, al fine di evitare che le termocoppie possano attorcigliarsi al passante lineare durante la movimentazione dei campioni di Nb (cfr Figura 7-8).

Per evitare la formazione di fasi diverse da Nb₃Sn è necessario che la temperatura di processo sia superiore a 930°C (cfr. paragrafo 4.1.2). Essendoci una differenza di temperatura tra termocoppia interna e termocoppia esterna (che pilota il forno) di 30 gradi, il forno viene dunque impostato ad una T target maggiore, al fine di ottenere la corretta temperatura voluta interna.



Figura 7-8 immagine relativa alle staffe in inconel per tenere le termocoppie ancorate alla parete della camera principale. A sinistra disegno finale delle tre sezioni collegate, a destra immagine dove si può vedere la parte finale della staffa che si tuffa nella camera e mantiene ancorate le termocoppie. Per rimuovere il crogiolo è necessario prima rimuovere tale staffa.

La parte superiore presenta una camicia ad acqua per la condensazione dei vapori di stagno, con la funzione principale di portare a T ambiente il più velocemente possibile i substrati, al fine di fissare la fase A15. La camera presenta una flangia CF 100 la quale tramite un collo in alluminio è ancorata alla struttura che sorregge il sistema (cfr [Figura 7-2](#)).

7.3 PROCEDURA SPERIMENTALE

Qui è descritta brevemente la procedura sperimentale generale utilizzata per la produzione dei campioni di Nb₃Sn.

Le procedure LTD utilizzate sono quattro e differiscono essenzialmente per il processo di annealing.

PROCESSO CON VAPORI DI STAGNO (DEFINITO 1 STEP)

- **Degassing** del campione per 48 h a 200 °C per il raggiungimento di una pressione base dell'ordine di 10⁻⁸mbar
- **Termalizzazione** del campione nella zona di annealing per minimo 2 h a T_{fornace}=1000 °C (T interna circa 970 °C). entrambe le fornaci sono accese alla stessa T.
- **Dipping** del campione in stagno fuso (il tempo di dipping è 3 ore). Le fornaci vengono mantenute alla stessa T della fase di termalizzazione.
- **Annealing in presenza dei vapori di stagno** (entrambe le fornaci rimangono accese alla stessa T della fase di termalizzazione e dipping). Si estrae il campione dal bagno di stagno fuso e lo si sposta nella zona intermedia di annealing. Il tempo di annealing è 21 ore.
- **Raffreddamento**. Il campione viene spostato nella zona fredda e contemporaneamente vengono spente entrambe le fornaci.
- **Venting**. La camera viene aperta all'aria dopo almeno 24 h di pompaggio, quando il campione è a T ambiente.

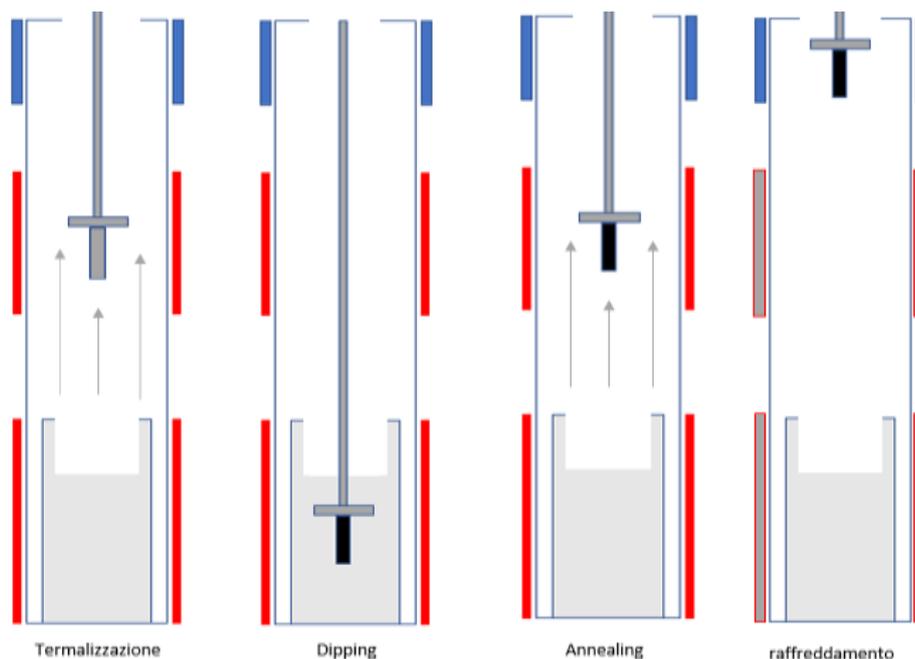


Figura 7-9 Rappresentazione schematica del processo con annealing in presenza di vapori (definito ad 1 step).

PROCESSO SENZA VAPORI DI STAGNO (DEFINITO 2 STEP)

- **Degassing** del campione per 48 h a 200 °C per il raggiungimento di una pressione base dell'ordine di 10^{-8} mbar
- **Termalizzazione** del campione nella zona di annealing per 2 h a $T_{fornace}=1030$ °C (T interna circa 1000 °C). entrambe le fornaci sono accese alla stessa T .
- **Dipping** del campione in stagno fuso (il tempo di dipping è 3 ore). Le fornaci vengono mantenute alla stessa T della fase di termalizzazione.
- **Annealing in assenza dei vapori di stagno** (la fornace inferiore viene spenta, mentre la fornace superiore rimane alla stessa T della fase di termalizzazione e dipping). Si estrae il campione dal bagno di stagno fuso e lo si sposta nella zona intermedia di annealing. Il tempo di annealing è circa 7 volte il tempo di dipping e in questo lavoro è 21 ore.
- **Raffreddamento**. Il campione viene spostato nella zona fredda e contemporaneamente viene spenta la fornace superiore.
- **Venting**. La camera viene aperta all'aria dopo almeno 24 h di pompaggio, quando il campione è a T ambiente.

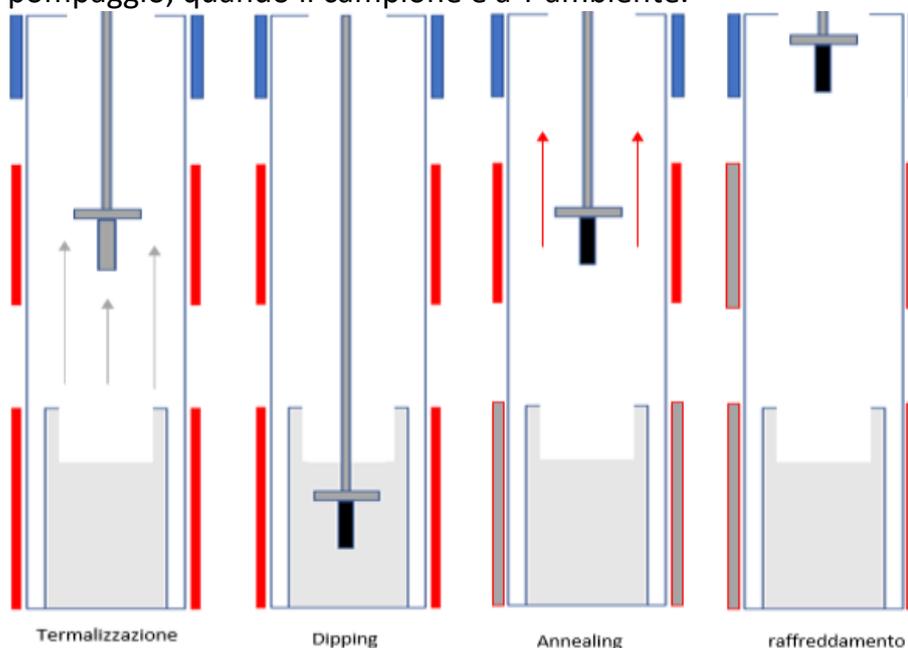


Figura 7-10 presentazione schematica del processo con annealing in assenza di vapori (definito a 2 step).

PROCESSO IBRIDO

- **Degassing** del campione per 48 h a 200 °C per il raggiungimento di una pressione base dell'ordine di 10^{-8} mbar.
- **Nucleazione** (per i campioni 7 e 9) è mantenuto un gradiente di temperatura dai 200°C ai 300°C tra la fornace inferiore e la superiore fino al raggiungimento della temperatura target. Il tempo necessario è circa 5 ore.

- **Coating iniziale** (per i campioni 7 e 9) la fornace superiore è portata anch'essa alla T target, si mantengono le temperature da 2 ore a 19 ore.
- **Termalizzazione** del campione nella zona di annealing per 2 h a $T_{fornace}=1030\text{ °C}$ (T interna circa 1000 °C). entrambe le fornaci sono accese o portate alla stessa T .
- **Dipping** del campione in stagno fuso (il tempo di dipping è stato variato da 3 ore a 7 ore). Le fornaci vengono mantenute alla stessa T della fase di termalizzazione.
- **Annealing in presenza dei vapori di stagno** (entrambe le fornaci rimangono accese alla stessa T della fase di termalizzazione e dipping). Si estrae il campione dal bagno di stagno fuso e lo si sposta nella zona intermedia di annealing. Il tempo di annealing varia da 6 a 77 ore.
- **Annealing in assenza dei vapori di stagno** (la fornace inferiore viene spenta, mentre la fornace superiore rimane alla stessa T della fase di termalizzazione e dipping). Si estrae il campione dal bagno di stagno fuso e lo si sposta nella zona intermedia di annealing. Il tempo di annealing è circa 7 o 12 volte il tempo di dipping e in questo lavoro varia da 15 a 84 ore.
- **Raffreddamento**. Il campione viene spostato nella zona fredda e contemporaneamente viene spenta la fornace superiore. La temperatura di 200 °C è raggiunta dalle 4 ore alle 6 ore dopo.
- **Cooling rapido** (per i campioni 8 e 9). Dopo aver spostato il campione e aver spento le fornaci nel sistema è immesso argon per permettere un maggior rate di raffreddamento. Il sistema raggiunge la temperatura di 200 °C in circa 40 minuti.
- **Venting**. La camera viene aperta all'aria dopo almeno 24 h di pompaggio, quando il campione è a T ambiente.

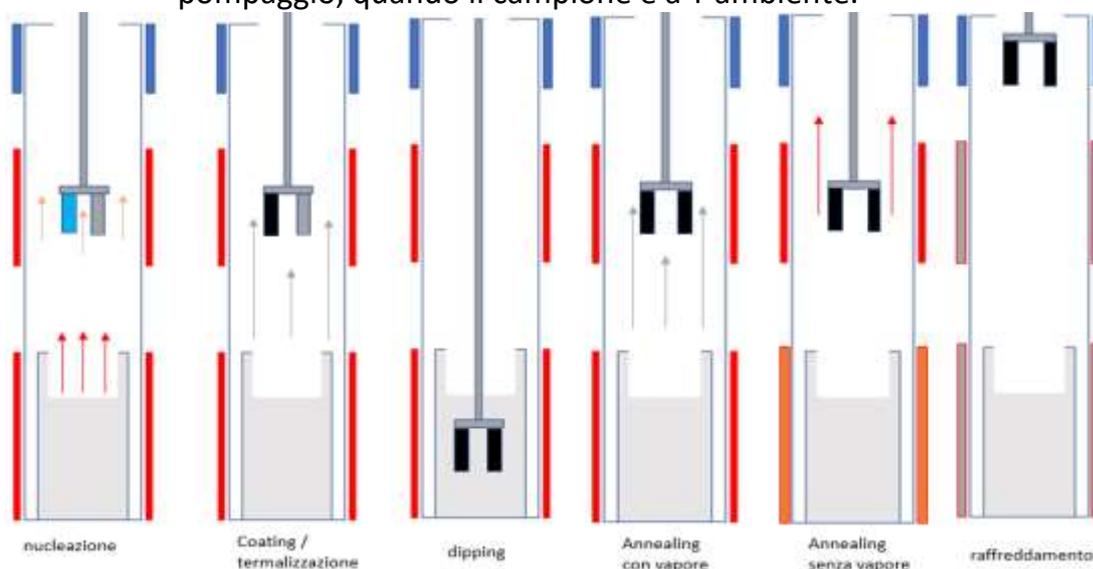


Figura 7-11 Schema generale del processo ibrido con pre-anodizzazione, il campione azzurro si riferisce al substrato anodizzato. La fornace inferiore nello step di annealing in assenza di vapore è mantenuta a 400 °C .

Lo step di nucleazione avviene se il campione è opportunamente anodizzato. Lo strato di ossido nativo dopo la BCP sui campioni è minimo, quindi si può assumere che lo step di dipping avvenga senza i cristalliti di Nb₃Sn già formati o almeno la loro presenza è limitata.

PROCESSO MULTI-STEP

- **Degassing** del campione per 48 h a 200 °C per il raggiungimento di una pressione base dell'ordine di 10⁻⁸mbar.
- **Nucleazione** (per il campione 5) è mantenuto un gradiente di temperatura di 200°C tra la fornace inferiore e la superiore fino al raggiungimento della temperatura target. Il tempo necessario è circa 3 ore.
- **Coating iniziale** (per il campione 5) la fornace superiore è portata anch'essa alla T target, si mantengono le temperature per 2 ore.
- **Termalizzazione** del campione nella zona di annealing per 2 h a T_{fornace}=1030 °C (T interna circa 1000 °C). entrambe le fornaci sono accese o portate alla stessa T.
- **Dipping** del campione in stagno fuso (il tempo di dipping è di 3 ore). Le fornaci vengono mantenute alla stessa T della fase di termalizzazione.
- **Annealing in presenza dei vapori di stagno** (entrambe le fornaci rimangono accese alla stessa T della fase di termalizzazione e dipping). Si estrae il campione dal bagno di stagno fuso e lo si sposta nella zona intermedia di annealing. Il tempo di annealing è di 6 ore.
- **Annealing in assenza dei vapori di stagno** (la fornace inferiore viene spenta, mentre la fornace superiore rimane alla stessa T della fase di termalizzazione e dipping). Si estrae il campione dal bagno di stagno fuso e lo si sposta nella zona intermedia di annealing. Il tempo di annealing è circa 15 ore.
- **Raffreddamento**. Il campione viene spostato nella zona fredda e contemporaneamente viene spenta la fornace superiore.
- **Venting**. La camera viene aperta all'aria dopo almeno 24 h di pompaggio, quando il campione è a T ambiente.

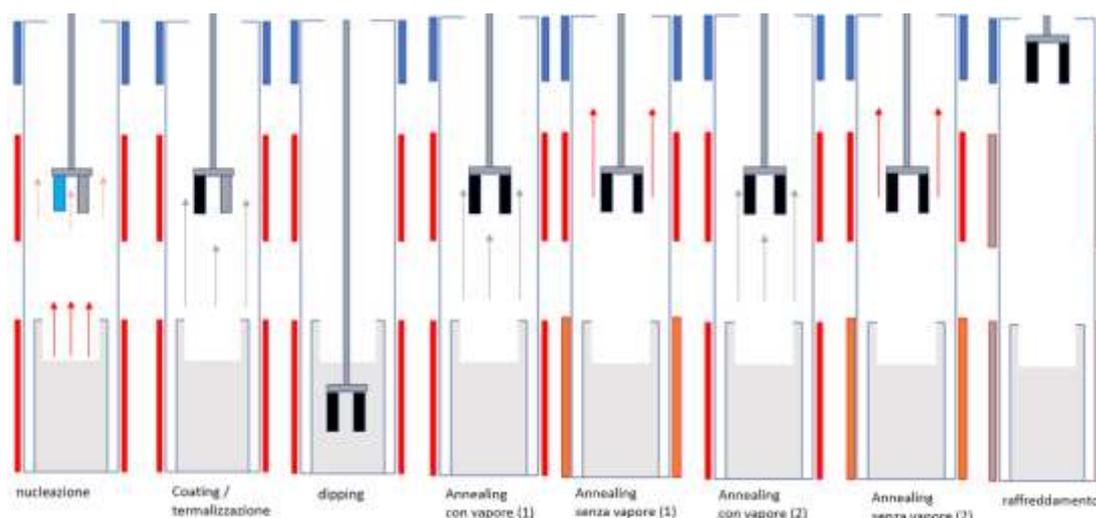


Figura 7-12 Schema del processo a multi-step, il campione pre-anodizzato è indicato in azzurro. La fornace negli step di annealing senza vapore è posta a 400°C e la pressione in camera è 10^{-7} mbar.

Tali metodi sono definiti ibridi perché sfruttano l'accrescimento dei cristalliti, come il metodo della diffusione da fase vapore, ed il prolungamento della fase di annealing senza vapori di stagno consente l'evaporazione delle gocce residue di Sn sulla superficie.

Di seguito è presente una tabella riassuntiva dei campioni ottenuti con i vari processi studiati e sviluppati in questo lavoro di tesi.

Tabella 1 elenco dei campioni sintetizzati.

N.CAMPIONE	PROCESSO	PRETRATTAMENTO
Campione 1	ibrido	Standard+10min BCP
Campione 2	Annealing con vapori	Standard+10min BCP
Campione 3	Annealing senza vapori	Standard+10min BCP
Campione 4	Multi-step	Standard+10min BCP
Campione 5	Multi step	Standard+10min BCP+ anodizzazione
Campione 6	ibrido	Standard+10min BCP
Campione 7	ibrido	Standard+10min BCP+ anodizzazione
Campione 8	ibrido	Standard+10min BCP
Campione 9	ibrido	Standard+10min BCP+ anodizzazione

7.3.1 PREPARAZIONE DELLO STAGNO NEL CROGIOLO

Lo stagno in lamina è tagliato, lavato ed inserito in un crogiolo di allumina. Lo stagno viene poi fuso durante un processo in cui si porta il forno a circa 500 °C per 6 ore . Lo stagno così preparato può essere utilizzato 20 volte, fino a che non vi sia necessità di sostituirlo, ad esempio per sospetto inquinamento o dopo un lungo inutilizzo.

La rimozione dello stagno dal crogiolo è stata effettuata ad inizio progetto, dato che il sistema era rimasto inutilizzato da diversi anni, in condizioni non controllate.

Lo svuotamento dello stagno, non più utilizzabile nel processo, richiede una forgia ventilata ed un contenitore per lo stagno che verrà fuso. Il forno è impostato ad una temperatura di 300°C dato che lo Sn puro fonde a 231,9°C.

Il contenitore preferenzialmente lungo le pareti del crogiolo può presentare varie fasi di Sn e di Nb, si rende necessario un attacco chimico con HCl a 40°C puro per la rimozione dello stagno residuo.



Figura 7-13 Metodologia adottata per lo svuotamento dello stagno residuo nel crogiolo.

7.3.2 CALCOLO QUANTITÀ DI STAGNO

La quantità di Sn necessaria per il processo è stata calcolata nel seguente modo.

Calcolo quantità di Sn:

$$\rho_1(\text{Sn}) = 7.365 \text{ g/cm}^3 \text{ (T ambiente)}$$

$$\rho_2(\text{Sn}) = 6.99 \text{ g/cm}^3 \text{ (liquido)}$$

$$h_1 = 22.2 \text{ cm}$$

$$V_{\text{solid tin}} = \pi r^2 * h_1$$

$$\rho_1 V_1 = \rho_2 V_2 \rightarrow V_2 = \frac{\rho_1 * V_1}{\rho_2}$$

$$h_2 = \frac{V_2}{\pi r^2} = 23.4 \text{ cm}$$

$$\Delta h = h_1 - h_2 = 23.4 - 22.2 = 1.2 \text{ cm}$$

Sostanzialmente occorrono 4,5Kg di stagno per ottenere 25 cm.

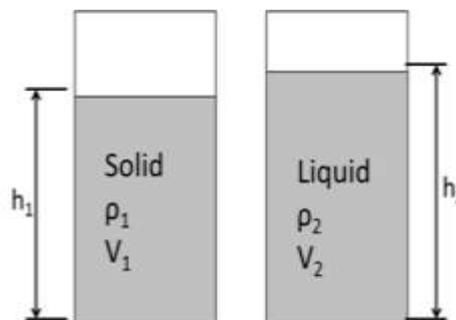


Figura 7-14 Dilatazione dello stagno ad alta temperatura per il processo LTD.

7.3.3 PREPARAZIONE DEI CAMPIONI

I campioni prima di essere inseriti in camera da vuoto vengono preparati attraverso tre differenti processi consequenziali: taglio e lappatura, sgrassaggio in ultrasuoni (per rimuovere eventuali residui oleosi delle lavorazioni meccaniche) ed attacco chimico mediante BCP (per rimuovere lo strato di ossido passivante e i primi micron superficiali dove possono essere inglobate particelle contaminanti derivanti dal processo di lappatura). Sgrassaggio e BCP sono sempre seguiti da un risciacquo in acqua deionizzata in bagno ultrasuoni e asciugatura in alcol etilico.

Su alcuni campioni è stato infine eseguito un trattamento di anodizzazione, per avere una formazione controllata dell'ossido superficiale che funge da centro di nucleazione. Lo spessore dell'ossido cresciuto è in genere attorno ai 70 nm (calcolato sulla base della colorazione per interferenza assunta dal campione).

7.3.4 TAGLIO E LAPPATURA DEI CAMPIONI

I campione utilizzati in questo elaborato sono ottenuti da lastre dello spessore di 12 mm. La forma è rettangolare 15mm x 30mm con un foro da 5mm di diametro per permettere l'ancoraggio al portacampioni. Il substrato è Nb con RRR300. Vengono anche realizzati campioni con spessore inferiore al fine di valutare possibili variazioni e per poter determinare la Tc. Tali campioni hanno dimensione 10mmx30mmx3mm.

Il taglio avviene per tranciatura meccanica che causa una parziale deformazione dei bordi a causa dello spessore elevato, quindi è richiesta una levigazione meccanica con carta abrasiva da 600, 800, 1200 e successiva rimozione con un panno morbido.

Un successivo lavaggio ad ultrasuoni con detergente Rodaclean a 40°C per una decina di minuti, seguito da 3-4 risciacqui con acqua deionizzata per eliminare i residui di tensioattivo, consente di eliminare ulteriori impurezze superficiali del materiale. Infine l'alcool etilico permette la completa rimozione anche dell'acqua. Nella tabella seguente questo processo è definito standard.

Prima dell'inserimento nel portacampioni viene eseguito un ultimo trattamento di etching.



Figura 7-15 Sinistra immagine relativa al posizionamento di tre campioni sul supporto per dipping e successivo annealing. Destra campioni relativi al primo processo dopo l'estrazione dalla camera.

7.3.5 LAVAGGIO IN ULTRASUONI

Il lavaggio in ultrasuoni vale in generale per qualsiasi substrato. Esso è il metodo di pulizia più semplice a cui ci si appella in laboratorio. Si immergono i campioni in acqua deionizzata con il detergente Rodaclean-30 disponibile commercialmente. Il trattamento di pulizia ad ultrasuoni si basa sul fenomeno della cavitazione. Gli ultrasuoni sono onde sonore con frequenze (20-100 kHz). Le onde sonore fanno sì che le microbolle presenti in forma naturale nei liquidi si espandano inizialmente e si contraggano poi fino ad implodere. La formazione e l'implosione delle bolle (processo di cavitazione) si produce migliaia di volte al secondo. Il tensioattivo diminuisce la tensione superficiale ed ingloba le impurezze della superficie tramite le micelle. Lo stress prodotto dall'implosione delle bolle sulla superficie da pulire provoca forti gradienti tangenziali e le impurezze si staccano, infatti, la cavitazione esercita enormi pressioni (circa 700 bar) e temperature (circa 1000 ° C su scala microscopica). I trattamenti sono eseguiti a 45°C per un tempo di 10 minuti. Successivamente per campioni planari vi è il risciacquo 3-4 volte in acqua deionizzata e poi pulizia con alcool etilico per avere la rimozione dell'acqua stessa.

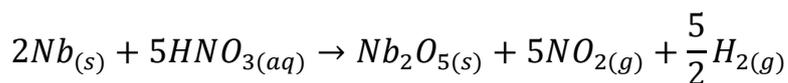


Figura 7-16 Campioni Nb 3mm prima e dopo il lavaggio in ultrasuoni.

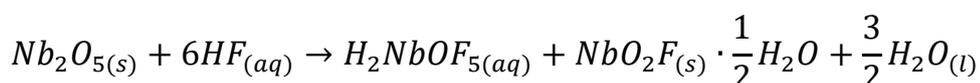
7.3.6 BUFFER CHEMICAL POLISHING (BCP)

Il trattamento chimico definito etching con BCP è utilizzato essenzialmente per i campioni e le cavità in Niobio massivo. Lo scopo è ottenere una superficie priva dello strato d'ossido passivante tipico del Niobio e di eventuali particelle di contaminanti lasciate dal processo di lappatura. Per la pulizia della superficie si utilizza una miscela di acidi HF 40%, HNO₃ 65%, H₃PO₄ 85% in rapporto 1:1:2, usata in alternativa alla stessa miscela in rapporto 1:1:1.

Le reazioni coinvolte sono :

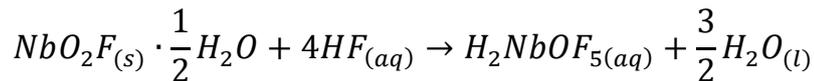


L'HNO₃ ha il compito di riformare lo strato di ossido sulla superficie del materiale, perché l'acido HF attacca l'ossido non il metallo puro quindi si ottiene un effetto sinergico:



Qui risulta più chiaro il meccanismo con il quale l'HF attacca l'ossido originale o formato grazie all'HNO₃. L'H₃PO₄ modera la velocità della reazione, rendendola più controllabile attraverso la formazione di uno strato viscoso sulla superficie del metallo. Tale strato abbassa la rugosità superficiale in quanto promuove l'erosione delle protuberanze in corrispondenza delle quali esso è sottile, e la diffusione delle specie reattive è maggiormente efficiente a discapito degli avvallamenti[54].

Per la reazione vale :



La velocità di erosione è 1µm/min ed il tempo di trattamento è di circa 10 minuti. La procedura si esegue per immersione diretta nella miscela blandamente agitata[54].

7.3.7 ANODIZZAZIONE

L'anodizzazione è ottenuta tramite ossidazione del Niobio per via elettrochimica in una soluzione di NaOH. Il campione è posto all'anodo della cella e sono forniti 20V per 5 minuti. La formazione del Nb₂O₅ è completa quando si osserva la colorazione blu del campione, tale frangia d'interferenza è caratteristica per lo spessore di circa 70nm d'ossido.



Figura 7-17 Campione a sinistra successivo alla BCP ed al processo di anodizzazione 20V per 5 minuti. Campione a destra immediatamente successivo a 10minuti di BCP soluzione 1:1:2.

8 CAPITOLO

RISULTATI E DISCUSSIONE

In questa sezione verranno presentati i risultati ottenuti nel lavoro sperimentale. Le tecniche di caratterizzazione presentate in precedenza consentono la comparazione delle varie tipologie e condizioni di processo, al fine di comprendere quali siano i parametri critici per ottimizzare la crescita del film di Nb₃Sn.

8.1 STUDIO PRELIMINARE DI FATTIBILITÀ

Lo scopo principale è la realizzazione di un target, quindi è necessario effettuare uno studio preliminare per stimare quanto spessore del target viene eroso per depositare $1\mu\text{m}$ di Nb_3Sn via magnetron sputtering (spessore tipico per film superconduttivi in cavità acceleratrici). Per la stima è utilizzato il programma SiMTra (Simulation of the Metal Transport). SiMTra è un programma Monte Carlo di collisione binaria che consente all'utente di simulare il trasporto di particelle nel plasma e nella camera da vuoto durante lo sputtering. La problematica principale riscontrata è l'impossibilità con il programma di simulare lo sputtering con composti complessi. Si è pertanto deciso di valutare idealmente il target di Nb in quanto costituisce la frazione principale del target. Sostanzialmente il rapporto delle aree tra target ($r=12\text{mm}$ ed $h=25\text{mm}$) e cavità (circa 6000 mm^2) è ponderato per il numero di atomi sputterati ed arrivati al substrato ($5/4$ dalla simulazione). Assumendo solo in prima approssimazione che le densità dei film siano uguali si può ricavare la formula:

$$\frac{h_f}{h_t} = \frac{A_t n_f}{A_f n_t} \quad \text{eq.(8-1)}$$

Dove h è lo spessore depositato ed eroso del film e del target, A si riferisce alle rispettive aree ed n sono il numero di atomi depositati ed erosi. Con i parametri immessi si ottiene uno spessore di circa $5\mu\text{m}$. In condizioni reali i film sono meno densi in particolar modo per il processo di dipping. Si stima quindi che uno spessore doppio rispetto a quello calcolato, sia sufficiente per garantirci la deposizione di $1\mu\text{m}$ di Nb_3Sn sul substrato. Dato che lo spessore dei film depositato in passato con la tecnica LTD si attesta sui $25\mu\text{m}$, si ritiene ci siano le condizioni per intraprendere questa via sperimentale.

8.2 ANALISI PRELIMINARE CAMPIONI GIA' REALIZZATI

Come già detto più volte, tramite la metodologia dell'LTD si vuole realizzare un target cilindrico al fine di depositare cavità acceleratrici del tipo $\text{Nb}_3\text{Sn}/\text{Cu}$. Per la realizzazione di un target che non sia puramente monouso è necessaria la realizzazione di un film il quanto più spesso possibile, mantenendo la corretta stechiometria. La tecnica LTD era già stata utilizzata a Legnaro per diversi anni, ma finalizzata alla deposizione di film SRF, dove lo spessore non è mai stato un parametro critico, dato che i film LTD superano ampiamente la lunghezza di penetrazione senza particolari accorgimenti.

Prima di iniziare la campagna sperimentale sul nuovo sistema ottimizzato, è stata pertanto svolta una analisi preliminare sui campioni già realizzati in precedenti esperienze, al fine di determinare quale fosse la via più efficace tra quelle già sperimentate in passato per ottenere film ad elevato spessore e ovviamente con una stechiometria della fase A15 il più possibile

uniforme. Si è partiti dai risultati tabulati nei precedenti lavori, e poi si sono caratterizzati nuovamente i campioni ritenuti più significativi.

Di seguito sono riportati alcuni campioni nuovamente analizzati ma sintetizzati in precedenti esperienze di tesi. I campioni sono suddivisi per tipologia di processo, come descritto nel capitolo precedente (cfr. paragrafo 7.3).

8.2.1 "OLD" 1 Step

Tabella 2 *Campioni più significativi realizzati con il processo 1 step da N.Pretto in un precedente lavoro e caratterizzati nuovamente in questo lavoro sperimentale [58].*

Campione n°	T _{dipp} (°C) t _{dipp} (min)	T _{ann} (°C) t _{ann} (h)	Spessore (μm)	T _c (K)
5	1000 120	1000 14,5	26,4	17,4
7	1050 120	1050 14	27,4	17,4
8	1025 120	1025 14	14,4	17,4
12	1000 30	1000 10	10	17,7
14	1000 120	1000 14	21,8	17,8
16	1000 120	1000 14+500x5h	12	17,8
18	1050 120	1050 14+8	13,7	17,1
19	1025 60	1025 6	14,9	16,9
20	1025 15	1025 6	14,9	17

Gli spessori qui indicati si riferiscono solamente alla stechiometria corretta del film A15, il film creato in linea generale si estende ulteriormente per alcuni micron con diversa composizione.

In questo processo definito "1 Step" si possono osservare due casi degni di nota: il campione 7 ed il 14. A temperature più elevate si ottengono spessori superiori a parità di tempo di immersione, com'è logico pensare dato che la temperatura è un parametro critico nei processi di diffusione (cfr. campione C7). Al tempo stesso, le temperature di processo più elevate portano ad una riduzione della T_c, allontanandosi dal valore teorico di 18 K. Questo è indice di una stechiometria non ottimale, con una fase A15 povera in stagno (%Sn < 25%). Va inoltre segnalato che nei campioni ottenuti con il processo 1 step, la

finitura superficiale non è ottimale, poiché sono presenti drops di stagno per tutti i campioni riportati.

I campioni 18 e 14 sono stati caratterizzati più in dettaglio.

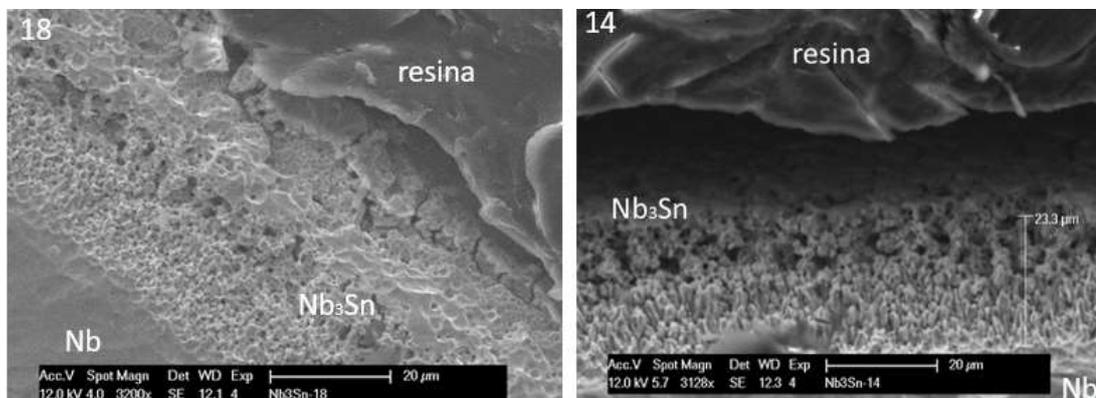


Figura 8-1 Micrografia SEM relativa al campione numero 18 a sinistra e 14 a destra, si notano zone diverse del film. Da destra nel campione 18 si nota la presenza della resina, successivamente il film desiderato, al centro sono presenti fasi ricche in niobio, un'ulteriore zona substechiometrica in Sn ed infine il niobio massivo a sinistra. Nel campione 14 dall'alto si nota la resina, una zona in cui non vi è l'adesione del film e successivamente il film A15.

Dalla Figura 8-1 il campione 14 sintetizzato presenta una crescita colonnare-dendritica marcata, i cristalliti tendono a svilupparsi lungo una direzione preferenziale per circa $5\mu\text{m}$. Il film del sample 18 presenta anch'esso una crescita inizialmente colonnare-dendritica, tuttavia le zone non sono omogenee, infatti nella zona superiore le colonne sono dense e nell'inferiore sono presenti cammini percolativi più sviluppati. Questo è probabilmente dovuto all'effetto delle temperature maggiori di dipping e annealing. Nella figura si può notare il Nb balk, successivamente una zona di interdiffusione compatta a grana fine di Nb_3Sn più ricca in Nb in quanto siamo vicini al substrato. In questo campione è presente una zona intermedia povera in Sn (15%), il film prosegue con la stechiometria compatibile con la fase voluta. La superficie del campione perde maggiormente la morfologia colonnare a causa dell'alta temperatura di annealing (1050°C) aumentando la densificazione.

Dall'analisi al SEM si può dedurre che il trattamento termico ad elevata temperatura provoca una generale e progressiva densificazione del film;

tuttavia tempi troppo lunghi in presenza del vapore di stagno provocano variazioni sensibili della composizione.

Effettuando l'analisi EDS di entrambi i campioni si può osservare l'effetto del vapore sulla composizione del film.

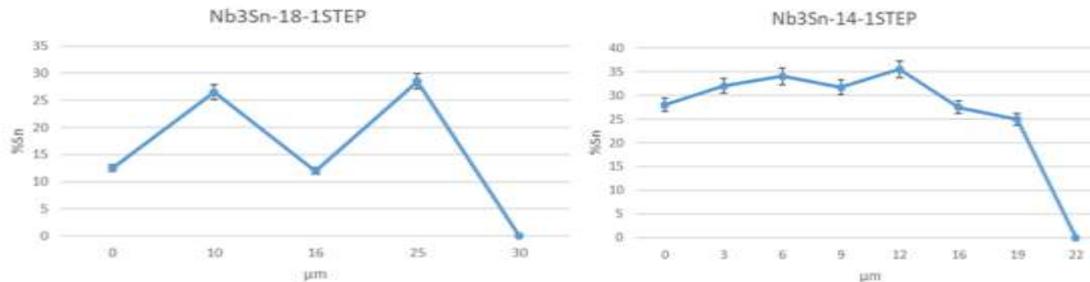


Figura 8-2 Variazione della percentuale in massa di stagno partendo dalla superficie del film al Nb bulk del campione. Dati ricavati tramite l'analisi EDS.

Sostanzialmente il campione 14 sottoposto a 14 ore di annealing sviluppa cristalli colonnari di $5\mu\text{m}$. Data la costante presenza dello stagno in fase vapore che continua a bagnare la superficie si ottiene una composizione ricca in stagno in tutto il film. Data la temperatura critica di $17,8\text{K}$ molto vicina a quella teorica di 18K la fase A15 sarà sicuramente presente. Tale fase ha come limite il 25% di stagno, quindi tra le colonne e nelle porosità a causa del rate di raffreddamento parte del liquido solidifica come fasi NbSn_2 e Nb_6Sn_5 .

Visibilmente il campione presenta drop di stagno, queste influenzano negativamente la superconduttività RF nelle cavità, tuttavia al fine della fabbricazione di un target potrebbero risultare non troppo problematiche. In queste zone localizzate vicino alle gocce è più probabile la formazione delle fasi indesiderate.

Quanto detto è avvalorato dall'analisi XRD. Di seguito è rappresentato uno spettro tipico dei campioni prodotti col metodo "1 step".

I picchi sono stati etichettati solamente con gli indici (hkl) per la fase Nb_3Sn , mentre per le fasi estranee ogni etichetta è riferita alla fase di appartenenza.

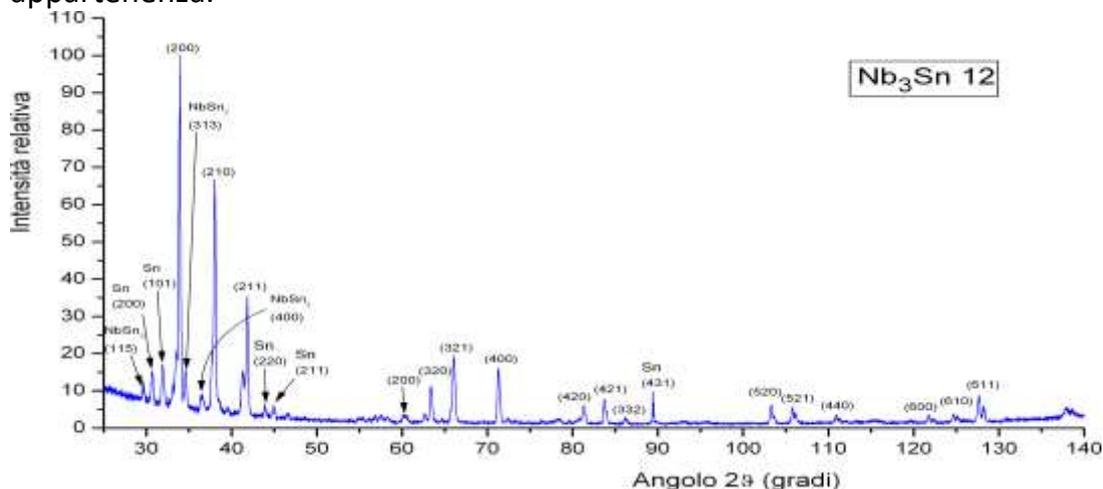


Figura 8-3 Spettro di diffrazione normalizzato del campione 12, prodotto con metodo "1 step". Gli indici che non presentano riferimenti sono relativi alla fase Nb_3Sn . Lo spettro è a scopo illustrativo in quanto non è possibile

analizzare i campioni nuovamente al diffrattometro dato che sono stati tagliati ed inglobati in resina per l'osservazione al SEM[58].

Dall'analisi dello spettro in Figura 8-3 si deduce l'assenza della fase Nb_6Sn_5 e la presenza della $NbSn_2$; nei casi più generali una quantità maggiore di Nb_6Sn_5 può essere presente. Il film dopo il dipping mantiene un aspetto colonnare, poco denso e nelle zone vicino alle gocce il film presenta stagno metallico.

Nel campione 18 invece il trattamento delle 8 ore ulteriori rispetto al 14 produce una densificazione irregolare, infatti il film A15 tende a perdere stagno e le altre fasi ad arricchirsi. La presenza di Nb_6Sn_5 rimane sporadica ma la T_c potrebbe diminuire a causa della variazione della composizione del Nb_3Sn carente sotto-stechiometrico in stagno. Una caratteristica di questo processo è la presenza di Sn metallico anche ad alti tempi di annealing.

La temperatura stessa di dipping influenza sensibilmente lo spessore, tanto più alta è la temperatura e maggiore sarà lo spessore globale a parità di tempo di immersione.

Da queste analisi preliminari sui campioni già prodotti con metodo one step si intuisce che: non è possibile operare a temperature più elevate di 1000 °C per aumentare lo spessore, pena la formazione di gocce sulla superficie e soprattutto presenza di fasi spurie e stechiometria non regolare lungo lo spessore del film.

8.2.2 "OLD" 2 Step

I campioni seguenti sono stati prodotti con metodo definito "2 step"; l'annealing avviene eseguito pertanto in completa assenza di vapori di stagno.

Tabella 3 Tabella dei campioni più significativi 2 step realizzati da N.Pretto in precedenza e caratterizzati nuovamente in questo lavoro sperimentale[58].

Campione n°	T_{dipp} (°C) t_{dipp} (min)	T_{ann} (°C) t_{ann} (h)	Spessore (μm)	T_c (K)
33	1025 15	1025 15	18	15,2
34	1025 30	1025 15	21	14

Questa tipologia di processo presenta ancora gocce di stagno residuo ed il trattamento di annealing prolungato provoca la formazione di fasi deficienti in stagno (T_c 15-14 K).

Per comprendere al meglio la caratterizzazione dei campioni realizzati con procedura 2 step in passato, si deve sapere che venivano prodotti in due camere distinte, una per il dipping e una seconda per l'annealing. Era pertanto necessario esporre all'atmosfera il campione prima di effettuare l'annealing con conseguente crescita di uno strato di ossido che andava poi a contaminare

il film durante il processo di annealing. Il nuovo sistema consente di non rompere il vuoto e conseguentemente non sussiste il problema della contaminazione del film. Le basse temperature critiche potrebbero essere spiegate non solo con una bassa percentuale di Sn nella fase A15, ma anche per l'avvelenamento da ossigeno. Il trattamento termico prolungato consente la migrazione dell'interfaccia dal bulk del materiale alla superficie. Il trattamento di annealing prolungato produce una densificazione del film.

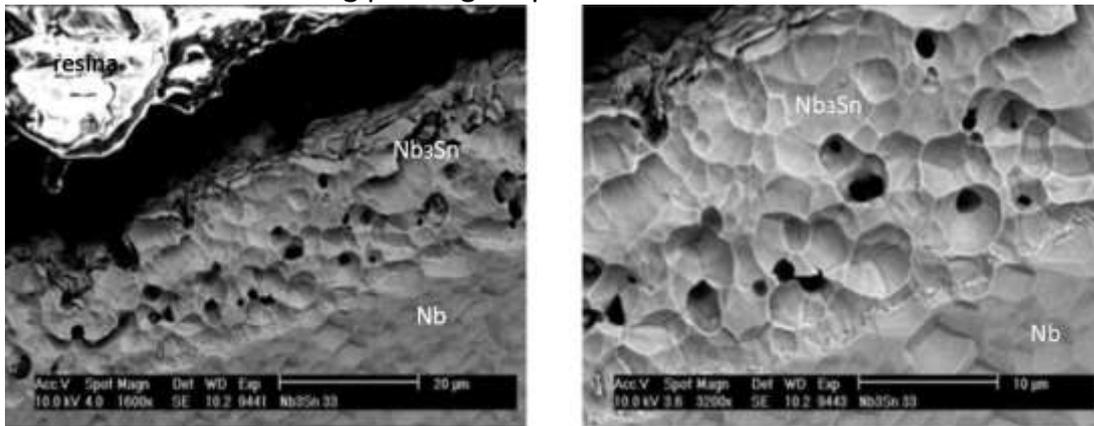


Figura 8-4 Campione 33 realizzato da N.Pretto, annealing resistivo effettuato in assenza di crogiolo aprendo il sistema da vuoto[58].

Dal campione 33 in Figura 8-4 risulta evidente che 15 minuti di dipping sono sufficienti per la formazione del film. Il trattamento termico prolungato di 15h ha l'effetto di densificare il film, tuttavia rimane una porosità sporadica maggiore. Presumibilmente l'assenza del flusso di vapore consente la densificazione e le fasi di $NbSn_2$ ed A15 perdono stagno per la formazione della fase Nb_6Sn_5 a ridosso della superficie e delle porosità.

Ad alti tempi di annealing si hanno comunque gocce di stagno non visibili ad occhio nudo che bagnano la superficie.

Quanto detto è avvalorato dall'analisi XRD.

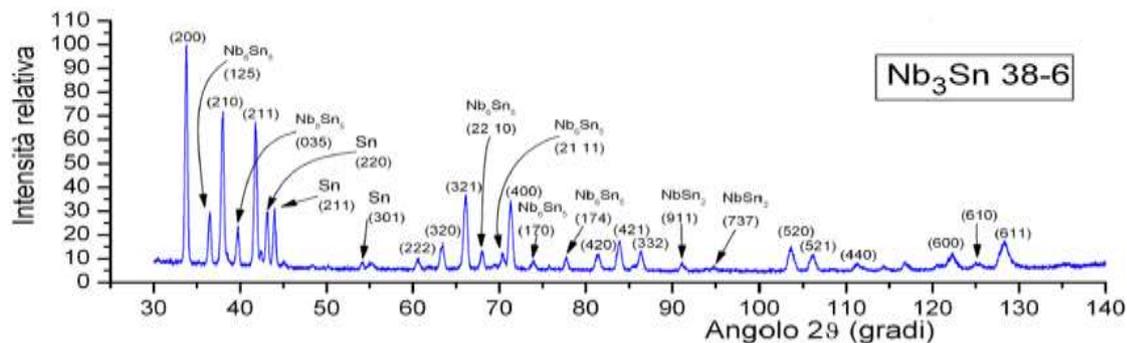


Figura 8-5 Spettro di diffrazione normalizzato prodotti con metodo "2 step". Gli indici che non presentano riferimenti sono relativi alla fase Nb_3Sn [58].

8.2.3 "OLD" Ibrido

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

Tabella 4 Tabella dei campioni più significativi ibridi realizzati da N.Pretto in precedenza e caratterizzati nuovamente in questo lavoro sperimentale[58].

Campione n°	T _{dipp} (°C) t _{dipp} (min)	T _{ann} (°C) (1) t _{ann} (h)	T _{ann} (°C) (2) t _{ann} (h)	Spessore (μm)	Tc(K)
41-3	1000 30	1000 10	1000 5	13	17,1
42-2	975 30	975 2	975 2+3	13	17

I campioni ibridi qui riportati presentano minima presenza di gocce di stagno. Data l'elevata finitura superficiale sarà questo il principale metodo oggetto di indagine di questo lavoro sperimentale.

Per l'annealing si è deciso di mantenere il rapporto generale 1 a 7. Per ogni ora di dipping si sono fatte in seguito 7 ore di annealing.

Dal campione ottenuto con la metodologia ibrida si evidenzia una buona densità del film, se comparata con i campioni ottenuti solo con lo step di dipping.

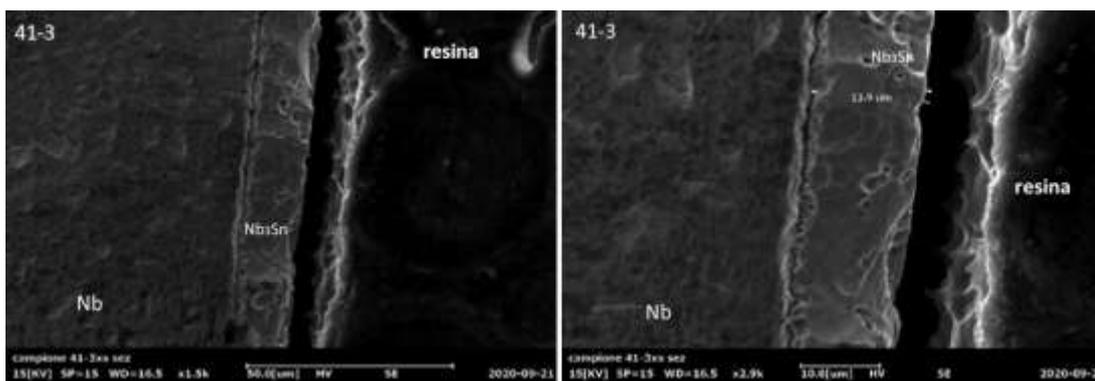


Figura 8-6 micrografia SEM in sezione del campione 41-3.

La presenza dello stagno, che continua a bagnare la superficie, consente la migrazione nel bulk e la conseguente crescita dei cristalliti che riempiono lo spazio tra le colonne del film. L'uniformità del film nelle varie zone considerate ha una deviazione massima di 4 μm.

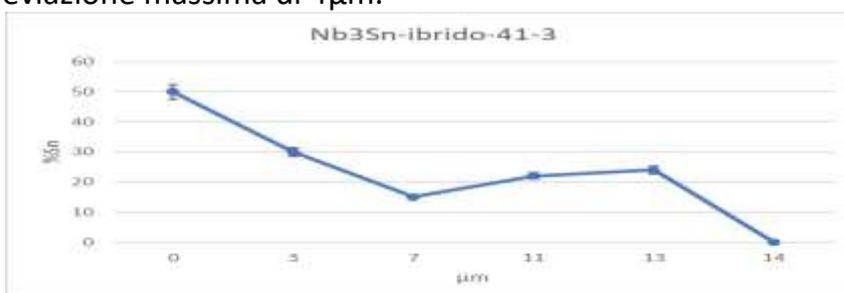


Figura 8-7 Grafico relativo alla variazione dello Sn% dall'analisi EDS lungo lo spessore del film a partire dalla superficie.

l'analisi EDS permette di confermare la compatibilità della fase desiderata lungo lo spessore del film entro i 13 μm considerati.

Il flusso che insiste sul campione per un periodo doppio rispetto al tempo di dipping consente l'ottenimento di una stechiometria corretta per il Nb_3Sn ed il resto del trattamento in assenza di vapore, consente l'evaporazione dello stagno metallico in superficie. Quest'ultimo passaggio essendo meno prolungato rispetto al processo 2 step non causa l'evidente perdita di Sn della fase A15, mediando le caratteristiche dei due processi precedenti.

Di seguito è presentato lo spettro tipico dei campioni ottenuti con metodologia ibrida.

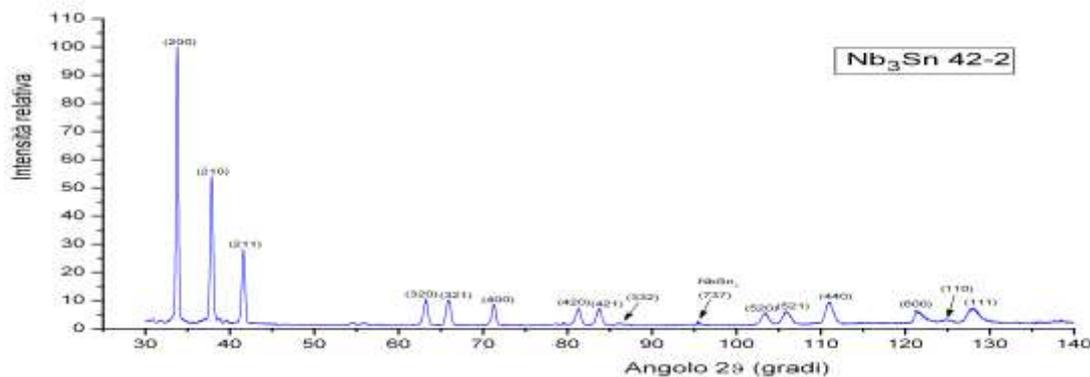


Figura 8-8 Spettro di diffrazione normalizzato del campione 42-2, prodotto mediante processo ibrido. Gli indici che non presentano riferimenti sono relativi alla fase Nb_3Sn [58].

Dallo spettro qualitativo ottenuto in Figura 8-8 è chiaro che la quantità delle fasi indesiderate è notevolmente diminuita.

Buoni risultati in termini di qualità superficiale si riscontrano con le temperature tra i 975°C ed i 1000°C. L'effetto della T in questa tipologia di processo sembra non essere così critica come nei precedenti. Questi campioni presentano gocce quasi assenti sulla superficie interessata come conseguenza della metodologia adottata.

Le temperature critiche si attestano sui 17K, indice dell'ottenimento di un film preferenzialmente A15. Tale temperatura critica è inferiore ad alcuni campioni prodotti con metodo ad uno step, tuttavia lo spessore del film desiderato e la finitura della superficie sono superiori.

Da queste osservazioni si può dedurre come questa tipologia rappresenti il miglior punto di partenza per il ricoprimento di una cavità, in quanto presenta sia la composizione adeguata, sia la minimizzazione della quantità di gocce residue.

Considerando d'altra parte lo scopo finale di ottenere un target, è evidente come questo metodo fornisca la quasi esatta quantità di stagno da utilizzare nel processo di sputtering. Il principale problema di questa tipologia di processo è la variabilità maggiore dei parametri. La fornace inferiore richiede lo spegnimento e vi è prima un flusso incontrollato di stagno che insiste sui campioni. Successivamente si possono verificare fluttuazioni di temperatura durante l'annealing a causa dei gradienti termici nella camera che influiscono sul rendimento della fornace superiore.

8.2.4 Crogiolo "OLD"

Di seguito viene analizzato lo stagno residuo contaminato presente nel crogiolo (Figura 8-9), esso presenta una superficie color giallo oro segno evidente che una contaminazione ha avuto luogo nei processi passati.

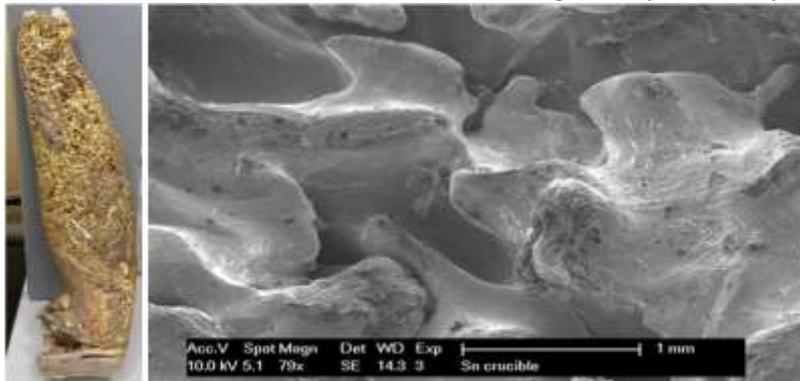


Figura 8-9 Materiale contaminato del crogiolo, la forma è essenzialmente dovuta alla porosità del crogiolo in allumina.

Dato l'aspetto inusuale si è eseguita l'analisi EDS, si è riscontrata la presenza di un ossonitrato di stagno dalla stechiometria variabile. Comparando il colore con cavità depositate precedentemente si nota che un ritorno in azoto troppo rapido ad una temperatura del crogiolo superiore a 50°C e la successiva apertura della camera porta ad una contaminazione irreversibile del bagno. Si ritiene pertanto critico la fase di venting della camera, e in tutti i processi realizzati si è atteso che il campione fosse a T ambiente prima di inserire azoto in camera. Questo comporta l'attesa di un tempo di raffreddamento superiore alle 24 h.

8.3 NUOVI CAMPIONI

Sono state studiate in totale 7 tipologie di processo per la sintesi di 23 campioni: 12 con spessore di 8mm e 11 con spessore di 3mm. Nel medesimo processo sono posti entrambe le tipologie di substrato.

I campioni da 8mm sono utilizzati per simulare il target cilindrico che verrà realizzato in futuro. I campioni da 3mm sono utilizzati per simulare i target planari da 1 pollice che verranno utilizzati per lo studio Magnetron Sputtering; inoltre lo spessore inferiore del substrato è necessario l'inserimento nella strumentazione per la misurazione della Tc. Dato che i risultati ottenuti per entrambe le tipologie di campioni sono gli stessi, saranno presentate immagini SEM relative ai campioni spessi 8mm.

Inizialmente si sono ripetuti tutti i processi, cercando di ottimizzare i parametri sullo studio delle caratterizzazioni effettuate, per capire se è possibile migliorare ulteriormente la qualità dei film. In seguito, per ottenere uno spessore più omogeneo del coating si è introdotto un nuovo processo ispirato dal Siemens.

Dalle analisi dei campioni di N.Pretto[58] e Konstantin[59] si osserva un aumento dello spessore del film all'aumentare del tempo di dipping (cfr. Tabella 2). Di notevole rilievo è l'osservazione del minimo tempo necessario per la formazione dei cristalliti A15. Dalle seguenti micrografie (Figura 8-10) non si notano coating per tempi d' immersione di 2minuti e 5minuti alle temperature di 1050°C (successivamente al dipping è eseguito l'annealing resistivo in assenza di vapori di stagno per 4ore).

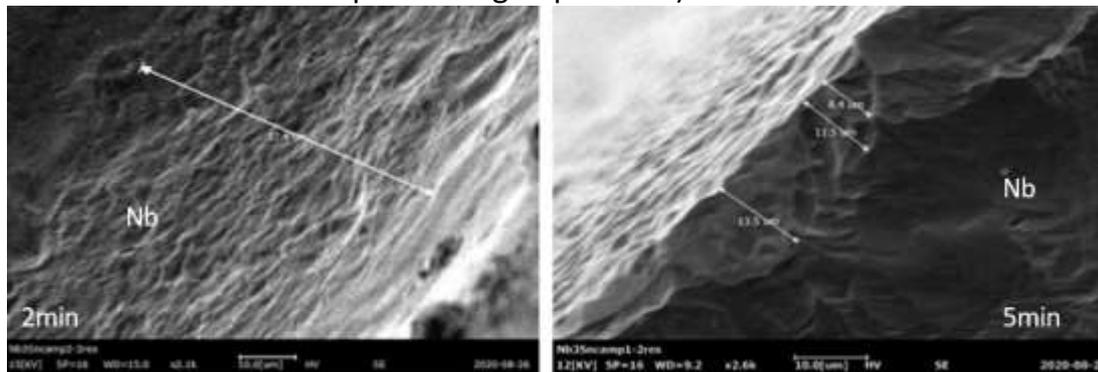


Figura 8-10 Micrografia SEM dei campioni 2-2 res e 1-2 res con tempi di 2 e 5 minuti.

Partendo dai risultati appena citati, è stato deciso di utilizzare un tempo di dipping di 3h con il fine di osservare se questo parametro ha una influenza effettiva sullo spessore. I campioni prodotti hanno portato i risultati ipotizzati in tal senso.

È stato osservato un campione di Nb immediatamente dopo il trattamento con BCP per escludere la formazione di hole antecedenti allo step di immersione.

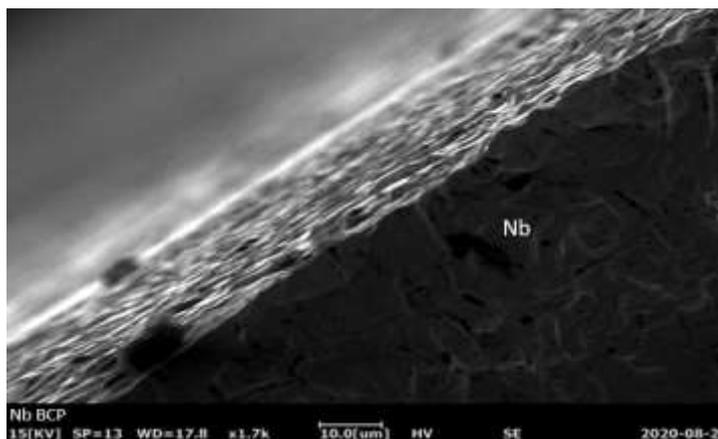


Figura 8-11 Micrografia SEM del campione in Nb dopo BCP.

Dalla valutazione della Figura 8-11 si possono osservare effettivamente la formazione di alcune hole, tuttavia queste risultano diverse per forma (più irregolare) e distribuzione (densità minore) rispetto a quelle precedentemente ottenute per dipping [58].

Per iniziare sono stati adottati gli stessi rapporti tra tempo di dipping ed annealing, rapporto di uno a sette, utilizzati in passato per avere un miglior confronto. I processi sono limitati dalla massima temperatura reale raggiungibile dai forni ed è letta dalle termocoppie interne alla camera.

8.3.1 METODO CON VAPORI (1 STEP)

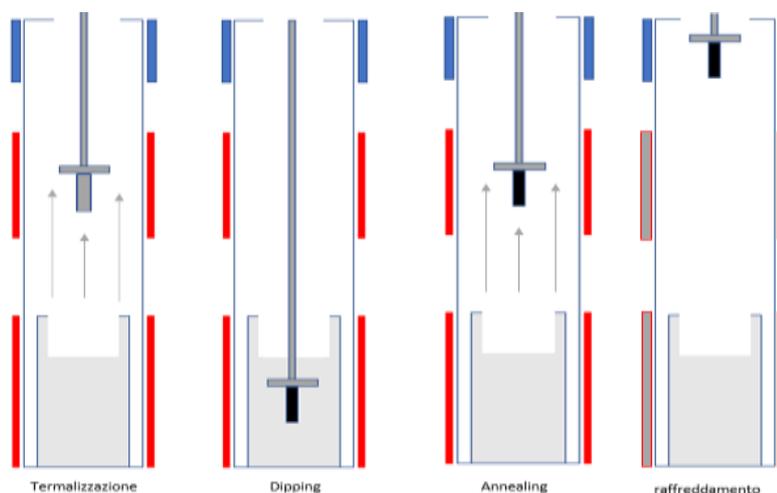


Figura 8-12 Schema riassuntivo del processo 1 Step, le fornaci nello step di annealing sono entrambe accese alla temperatura target.

Tabella 5 relativa ai parametri del processo 1 Step.

N. CAMPIONE	PROCESSO	PRETRATTAMENTI	N. E TIPO CAMPIONI	Tdipp(°C)	Tann(°C)
				tdipp(h)	tdipp(h)
Campione 2	1 Step	Standard+10 min BCP	1 small	970	930
			2 bulk	3	21

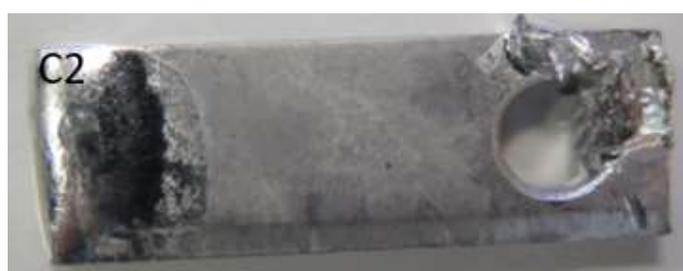


Figure 1 Immagine del campione 2.

Il campione 2 è ottenuto con il processo ad uno step. Rispetto ai vecchi campioni sintetizzati agli LNL è stato aumentato il tempo di dipping a tre ore per valutare il possibile aumento di spessore. Questo metodo è indagato per ottenere un possibile target finale sovrestechiometrico in stagno.

Da una prima analisi visiva, i campioni prodotti con il metodo ad uno step presentano sulla superficie gocce di stagno.

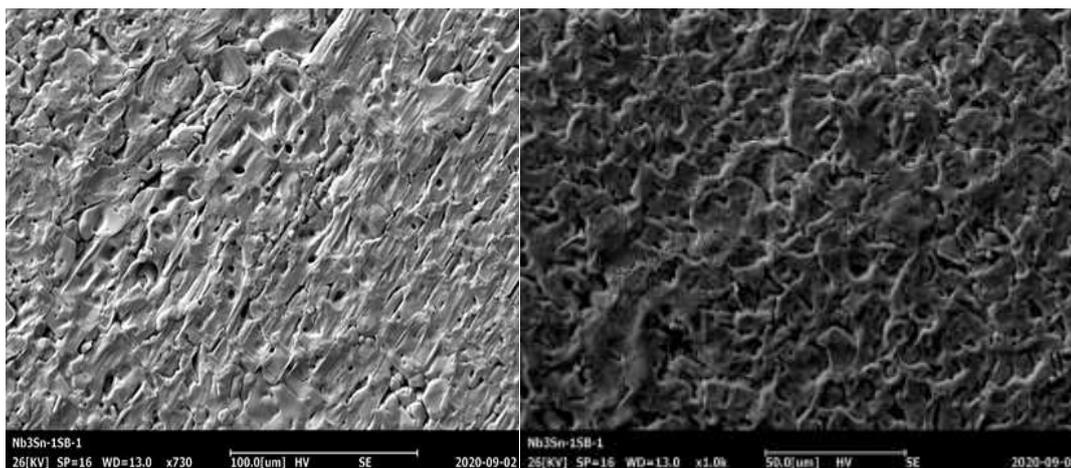


Figura 8-13 Micrografia SEM relativa al campione 2 ad ingrandimento 100 micron Sx e 50 micron dx ottenuto con metodologia ad uno step.

Nella Figura 8-13 (sinistra) si osserva la superficie del campione 2 in analisi prima del taglio per elettroerosione e prima della BCP. Si notano delle zone che presentano fori ed altre maggiormente in rilievo dove è presente l'assenza delle buche. Da un'analisi EDS delle diverse zone si deduce che i rilievi sono dovuti alla presenza di Stagno metallico ancora presente sulla superficie, mentre le zone dove questo non è presente lasciano trasparire il film di Nb_3Sn superficiale. I fori hanno dimensione media di $3 \mu m$. La formazione dei cammini percolativi, associabili alla crescita colonnare del film, è caratteristica del processo di dipping; questo lo si può dedurre sia dal diagramma di fase del Nb_3Sn sia dalle osservazioni sperimentali [58]. Considerando il diagramma di fase del Nb_3Sn alla temperatura del bagno (circa $950 \text{ }^\circ C$) ci si posiziona nella zona ricca in stagno dove è presente contemporaneamente la fase A15 voluta ed il liquido. Si può ipotizzare, vista la diminuzione dello spessore degli elementi in Nb posti all'interno del bagno (sia i substrati sia il portacampioni), che la crescita avvenga all'interfaccia liquido/solido prima con dissoluzione del Niobio a causa dell'eccesso di stagno e successivamente diffusione di Sn entro il materiale. Lo sviluppo del cristallita del Nb_3Sn porta all'insolubilità di tale zona, tuttavia l'intorno costituito da Nb contribuirà alla formazione della fase liquida. La formazione del cammino percolativo è con ogni probabilità dovuta al duplice effetto di erosione del Nb e accrescimento del cristallita A15.

Nell'immagine a destra, con ingrandimento maggiore, è possibile apprezzare meglio i numerosi fori associabili alla fase di dipping; L'EDS conferma che in superficie si ha una presenza di stagno metallico al 98% sui rilievi, mentre nelle depressioni la stechiometria del film si attesta al 25% in Sn. Le zone in eccesso di Sn metallico si estendono per più di $2,5 \mu m$. Sondando

zone sempre più interne del film si riscontra invece una composizione del 35-28%, conferma della possibile presenza della fase A15.

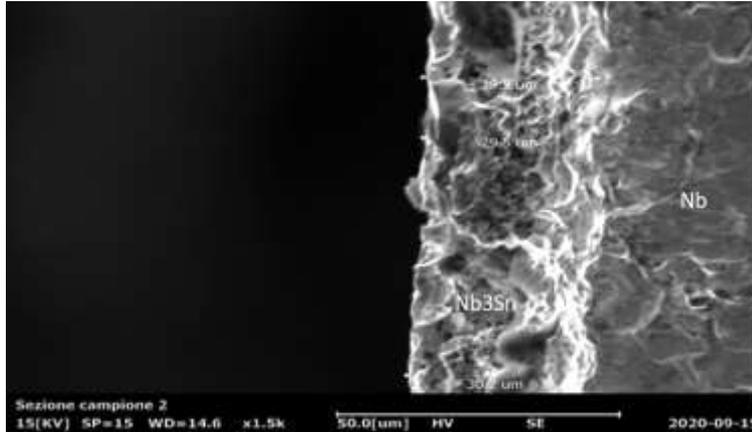


Figura 8-14 Micrografia al SEM della sezione del campione 2 dopo trattamento in BCP per immersione. Facci relativa all'interno del crogiolo.

Nella Figura 8-14 si osserva la sezione del campione 2. Il trattamento prolungato di dipping ha prodotto spessori di $30\mu\text{m}$, con una variabilità di $3\mu\text{m}$ lungo la superficie analizzata. Alcuni cristalliti hanno dimensioni superiori agli $8\mu\text{m}$, mentre altri sono più piccoli. La porosità interna del materiale è inferiore a quella che ci si aspettava dai campioni "old". Il tempo maggiore di annealing in presenza del flusso di stagno che bagna la superficie permette pertanto, oltre all'accrescimento dei grani, un mantenimento della stechiometria corretta. Questo è confermato dall'analisi EDS (Figura 8-15) e dalla posizione dei picchi dell'XRD (Figura 8-16) compatibili con la composizione Nb_3Sn .

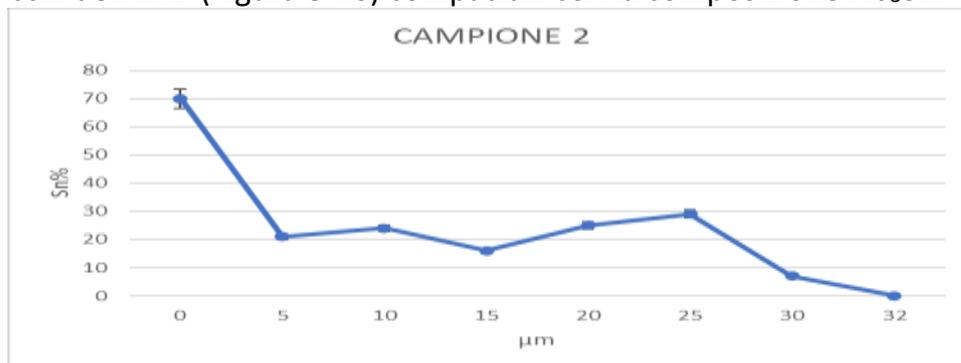


Figura 8-15 Percentuale in massa di Sn lungo la sezione del film prodotto con processo 1 step.

La quantità locale di stagno lungo il film si attesta essere vicina al 25% (tenendo conto che l'errore dell'EDS è del 4%), l'analisi al diffrattometro conferma la presenza della fase voluta, oltre alle fase spurie di NbSn_2 e Nb_6Sn_5 .

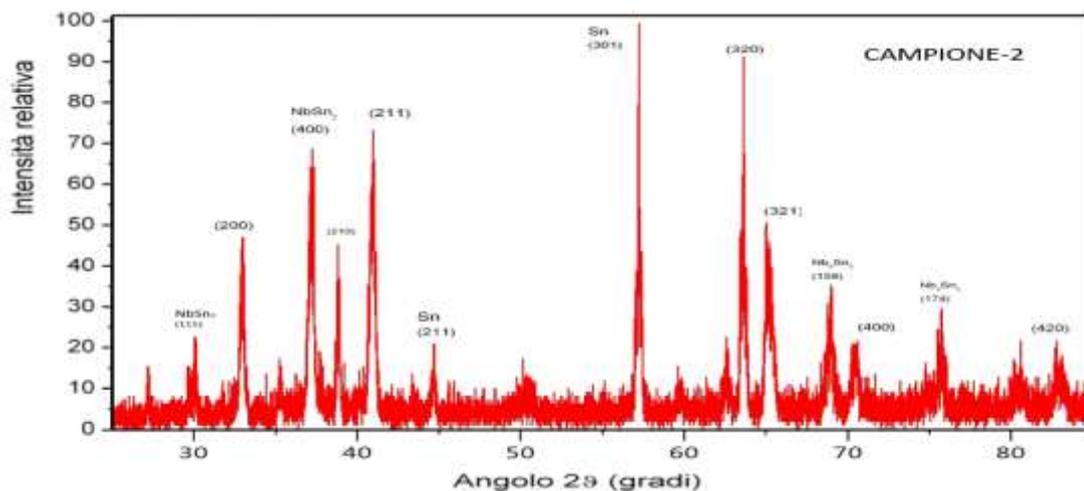


Figura 8-16 Spettro XRD del campione 2.

La quantità media di Sn è maggiore rispetto agli altri metodi, essenzialmente a causa della presenza della fase NbSn_2 caratteristica dell'annealing in presenza costante del vapore.

La rimozione dello stagno superficiale dal sample è difficile in questo processo, tuttavia proprio per le ragioni elencate in precedenza lo stagno dalla superficie può facilmente migrare all'interno e portare alla massima stechiometria della fase A15. Dall'analisi dello spettro XRD utilizzando l'eq. 6-2 si ottiene una composizione del 25% in Sn osservando la posizione dei picchi principali della fase A15 e sono in accordo con l'informazione fornita dall'EDS. È difficile associare un errore a tale misura di composizione, in quanto la formula eq.6-2 è basata su spettri di Nb_3Sn ottenuti da polveri. Una stima potrà essere fatta in futuro avendo una misurazione della T_c che confermerà le caratteristiche dell'A15.

8.3.2 METODO SENZA VAPORE (2 STEP)

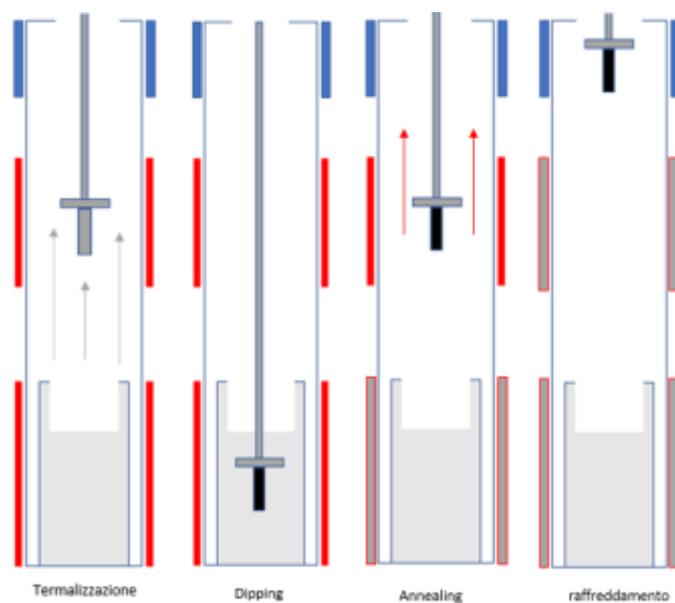


Figura 8-17 Schema riassuntivo del processo a 2 Step, nell'annealing la fornace inferiore è spenta per eliminare il flusso di stagno.

Tabella 6 relativa ai parametri utilizzati nel processo 2 Step.

N.CAMPIONE	PROCESSO	PRETRATTAMENTI	N. E TIPO CAMPIONI	$T_{dipp}(^{\circ}C)$	$T_{ann}(^{\circ}C)$
				$t_{dipp}(^{\circ}C)$	$T_{ann}(^{\circ}C)$
Campione 3	2 Step	Standard+10 min BCP	2 Small	1000	970
			2 Bulk	3	4+15



Figure 2 Immagine del campione 3 dopo aver subito processi di fresatura per ricavare campioni di dimensioni minori.

Questo metodo è indagato al fine di ottenere la densificazione ottimale del film e per cercare di eliminare lo stagno residuo.

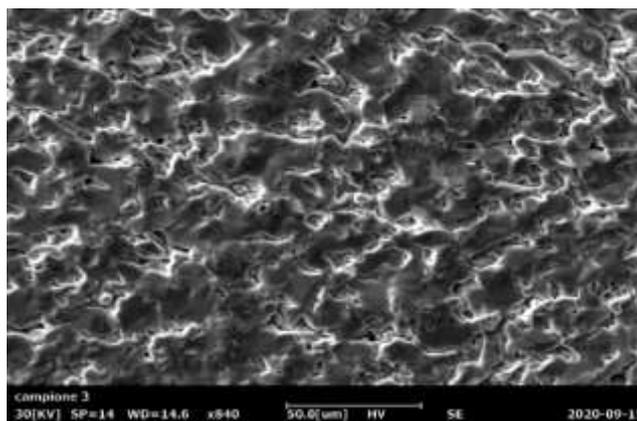


Figura 8-18 Micrografia del campione 3 ottenuto con processo a doppio step. La superficie è priva di trattamenti.

Dall'analisi visiva si evince una riduzione in superficie delle gocce di stagno rispetto al campione 2 (1 step), che comunque rimangono presenti in superficie. Dalla micrografia SEM di Figura 8-18, relativa alla superficie, si nota una riduzione dei rilievi compatibili con la presenza di stagno metallico, che rimangono ad ogni modo prevalenti rispetto alle depressioni in cui sono presenti invece le fasi Nb-Sn. La microscopia SEM evidenzia inoltre la presenza di fori di dimensione variabile, con un diametro medio di circa $1\mu\text{m}$. La caratterizzazione EDS conferma che il materiale dei rilievi è Sn (95%), mentre nelle zone sottostanti maggiormente cristalline, la grandezza dei cristalli con fase presumibilmente A15 si attesta tra gli 8 ed i $10\mu\text{m}$, con composizione osservabile all'EDS di circa il 28-32%, indice della possibile presenza di più fasi spurie oltre al Nb_3Sn . Da tale analisi elementare è lecito pensare che sia presente contemporaneamente la fase Nb_3Sn ed Nb_6Sn_5 . Aumentando la potenza del beam incidente, a $4\mu\text{m}$ dalla superficie esterna si ottiene una composizione media del 30-33% in Sn.

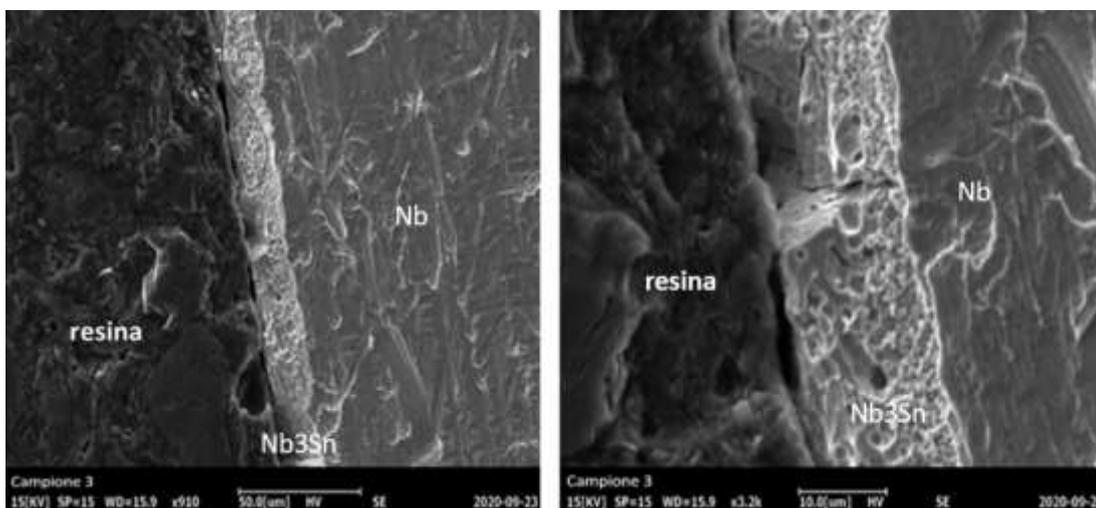


Figura 8-19 Micrografia al SEM della sezione del campione 3 a vari ingrandimenti, si nota l'inizio della densificazione del film e la perdita della caratteristica forma allungata dei cristalliti.

posto tangente ad una goccia per motivi geometrici del sample; queste fasi sono comunque inferiori rispetto alle altre.

Dalla posizione dei picchi della fase A15, utilizzando la relazione precedente (eq.6-2) si ricava una stechiometria del 23-24% in Sn.

8.3.3 METODO IBRIDO

Questo metodo è indagato per ottenere la presenza preponderante della fase A15, unita alla densificazione del coating, e per minimizzare lo stagno residuo in superficie.

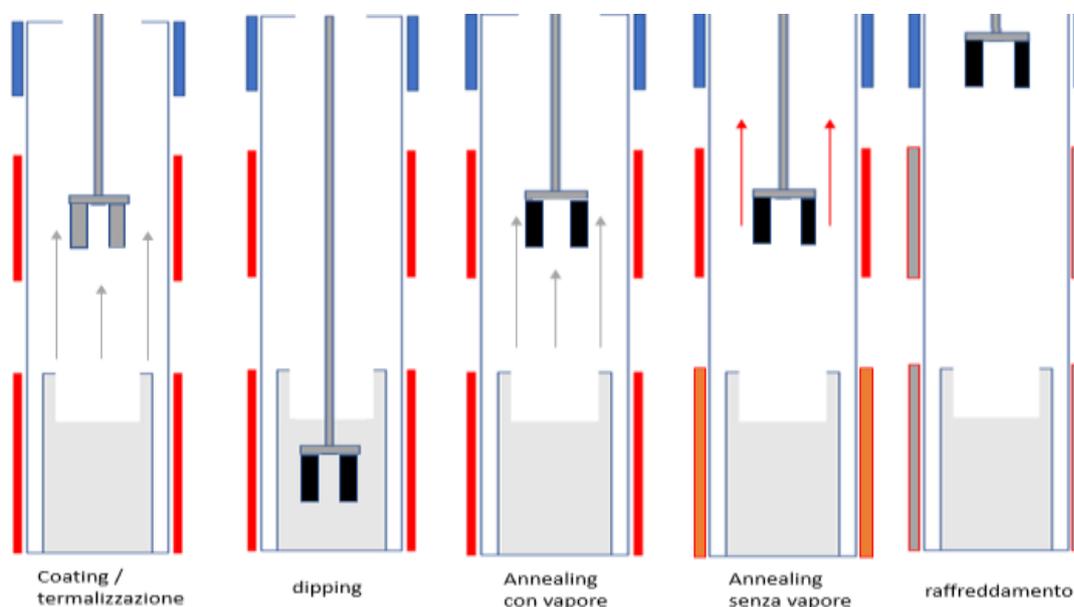


Figura 8-22 Schema riassuntivo del processo ibrido, è presente l'annealing con vapore e successivamente senza.

Tabella 7 relativa ai processi ibridi sviluppati, nel campione 6 la nucleazione ed il coating si intendono sporadici.

N.CAMPIONE	PROCESSO	PRETRATTAMENTI	N. E TIPO CAMPIONI	GRADIENTE DI T STEP NUCLEAZIONE t(h)	t step di coating	Tdipp(°C) tdipp(°h)	Tann+vap(°C) tann(°h)	Tann(°C) tann(°h)
Campione 1	ibrido	Standard+10 min BCP	2 Small	0	0	1010	995	1000
			2 Bulk	0		3	6	2+13



Figure 3 Immagine del campione 1 ottenuto per processo ibrido.

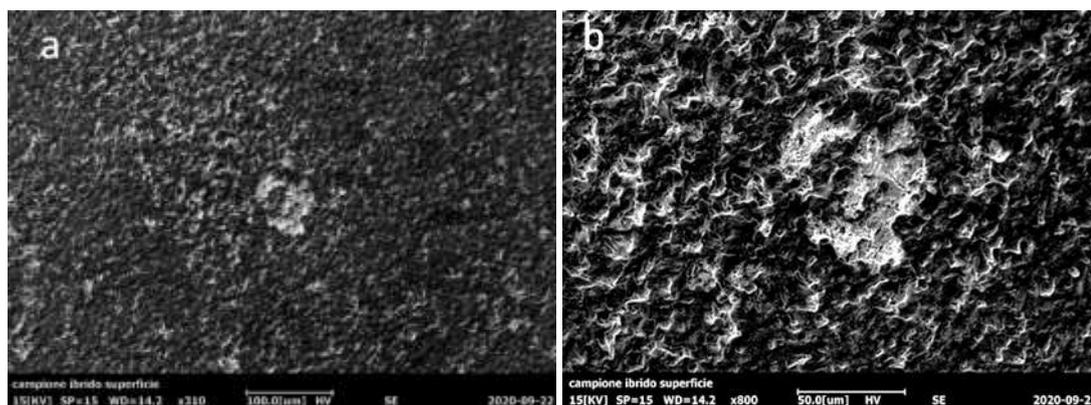


Figura 8-23 Micrografia SEM relative al campione 1.

Osservando il campione 1 al SEM, Figura 8-23, si notano delle zone ancora coperte da stagno metallico ed altre dove non è presente. Dalla prima analisi all'EDS con 10KV si ottengono informazioni entro 600nm del materiale, l'analisi fornisce un risultato del 94% in massa di Sn se ci si colloca nelle zone in rilievo. Con 26KV si indaga la superficie entro 3 micron, l'EDS riscontra una composizione di circa il 30% in stagno indifferentemente se ci si colloca nelle zone con stagno o meno (zone chiare nell'immagine).

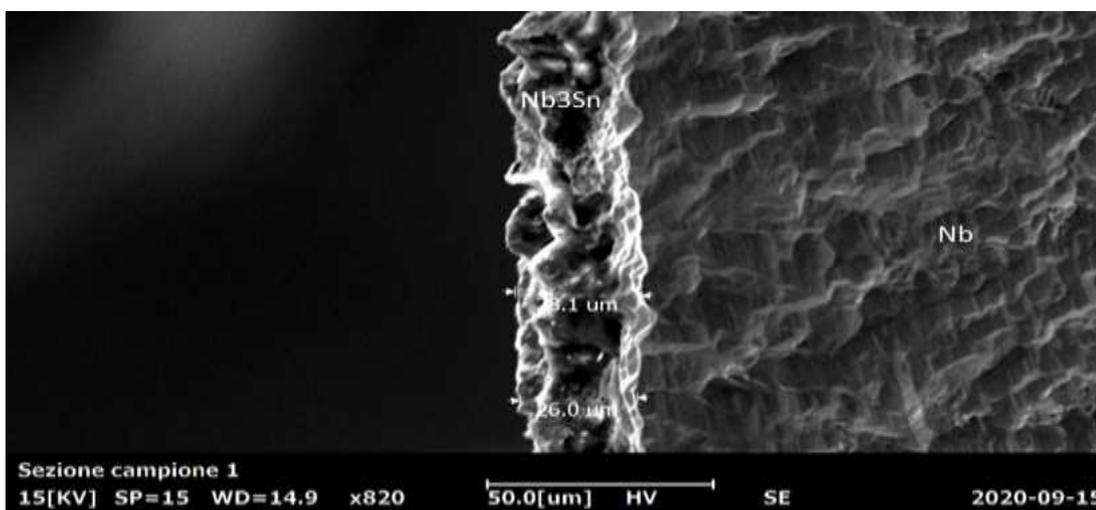


Figura 8-24 Campione 1 trattato con BCP 1:1:2 per immersione, immagine relativa alla sezione della faccia esposta verso l'interno del crogiolo.

Nell'immagine della sezione del campione 1 si riscontra come internamente la porosità sia limitata. Utilizzando il processo ibrido si ottiene una densificazione del film inizialmente prodotto nello step di dipping mantenendo una stechiometria ottimale. La porosità residua è attenuata rispetto al processo a due step.

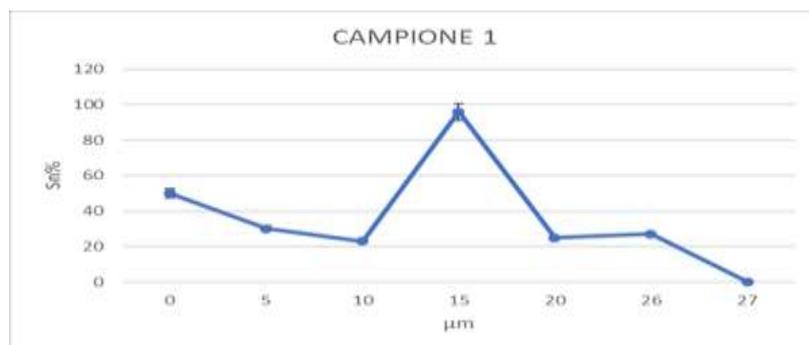


Figura 8-25 Grafico relativo alla variazione di Sn% lungo la sezione del film del campione1 condotta con l'EDS.

Il film del campione 1 presenta stechiometria compatibile con quella voluta entro l'errore dell'EDS. A 15μm si riscontrano zone localizzate ricche in stagno di difficile interpretazione.

Il campione non presenta gocce sulla superficie desiderata, tuttavia è presente un residuo di stagno metallico nella parte terminale dove la geometria è maggiormente irregolare.

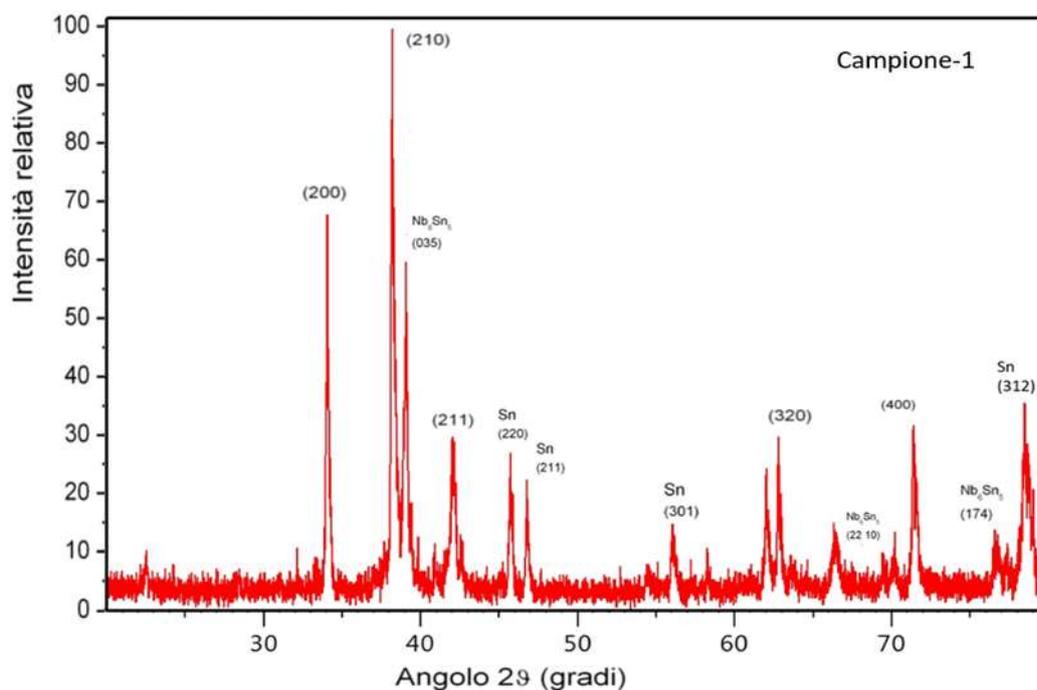


Figura 8-26 Spettro XRD del campione 1.

Dallo spettro di diffrazione qualitativo del campione 1 Figura 8-26 si osserva la presenza della fase A15. Come ci si aspettava dall'analisi EDS sono presenti dei picchi relativi allo stagno metallico che bagna la superficie. Rispetto ai campioni ibridi 41-3 e 42-2 è presente la fase Nb_6Sn_5 e non la $NbSn_2$. Dato il fatto che il processo in oggetto è realizzato a temperature maggiori rispetto al sample 42-2, il diagramma di fase giustifica tale apparente

discrepanza. Ad elevata temperatura di annealing il NbSn_2 potrebbe cedere Sn alla superficie per poi evaporare e diminuire la quantità di stagno globale; come conseguenza si passerebbe alla formazione della fase Nb_6Sn_5 nelle zone ricche in Sn.

La composizione dell'A15 ricavabile dallo spettro XRD si può considerare tra i 23-25% in Sn, paragonabile all'informazione ottenuta con l'EDS.

8.3.4 METODO IBRIDO CON PRE-NUCLEAZIONE

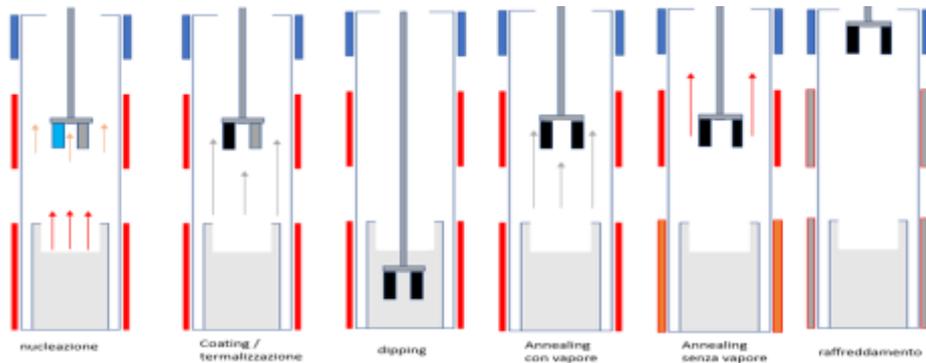


Tabella 8 riferita ai processi ibridi che prevedono la pre-nucleazione.

N.CAMPIONE	PROCESSO	PRETRATTAMENTI	N. E TIPO CAMPIONI	GRADIENTE DI T STEP NUCLEAZIONE t(h)	t step di coating	Tdipp(°C) tdipp(°h)	Tann+vap(°C) tann(°h)	Tann(°C) tann(°h)
Campione 6	ibrido	Standard+10min BCP	1 Small	300	2	1000	1000	1000
			1 Bulk	3		3	6	2+13
Campione 7	ibrido	Standard+10min BCP + Anodizzazione	1 Small	300	2	1000	1000	1000
			1 Bulk	3		3	6	2+13

Figura 8-27 Schema riassuntivo dei processi ibridi. Lo step di nucleazione e coating è valido per il campione anodizzato (rappresentato in azzurro). L'annealing avviene prima in presenza di vapore e poi in assenza, in realtà la fornace lower è lasciata a 400°C per consentire una migliore stabilità della fornace superiore (Pprocess 10⁻⁷ mbar). Per il campione 1 si parte dallo step di termalizzazione.



Figure 4 Immagini dei campioni 6 (dx) e 7 (sx).

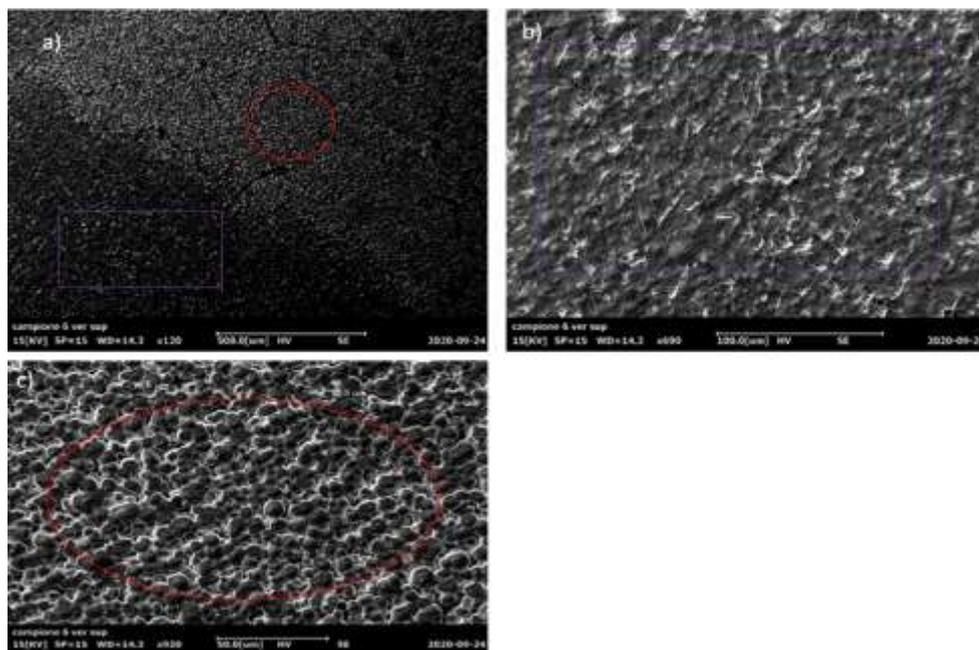


Figura 8-28 Micrografie SEM relative al campione 6 ottenuto con metodologia ibrida. L'immagine a 100 μ m è relativa alle zone scure dell'immagine a 500 μ m, mentre l'ultima immagine si riferisce alle zone chiare.

Durante la fase iniziale di pre-nucleazione, lo stagno in fase vapore tende a condensare sulla superficie dei campioni posti nella zona di annealing; l'ossido a temperature sopra i 500°C formerà vari difetti tramite i quali lo stagno può diffondere. Mantenendo il gradiente di temperatura costante ed andando in fine alle temperature target l'ossido funge da centro di nucleazione eterogenea promuovendo la formazione del Nb₃Sn. Data la presenza del cristallita A15 insolubile la formazione di cammini percolativi nel dipping è attenuata. Nel campione 6, trattato solo con BCP, sarà presente dell'ossido nativo sporadico. Tali zone contribuiscono alla formazione dell'A15 ma data la natura stocastica di tali zone si osserva una superficie disomogenea. Nella Figura 8-28 a) si nota una zona chiara riportata nella figura c). Questa è la zona dove l'A15 ha formato dei nuclei e si ottiene una superficie con cristalliti omogenei. La zona scura della figura b) è riportata nell'immagine c); in tale zona si può ancora osservare la presenza di stagno metallico residuo. L'EDS supporta quanto detto fornendo una stechiometria del 26% nell'immagine c) ed una del 30% nella zona b). Il valore di 30% è un valore medio in cui sono presenti piccole zone ricche in Sn al 90% e zone più ampie con Sn al 25%.

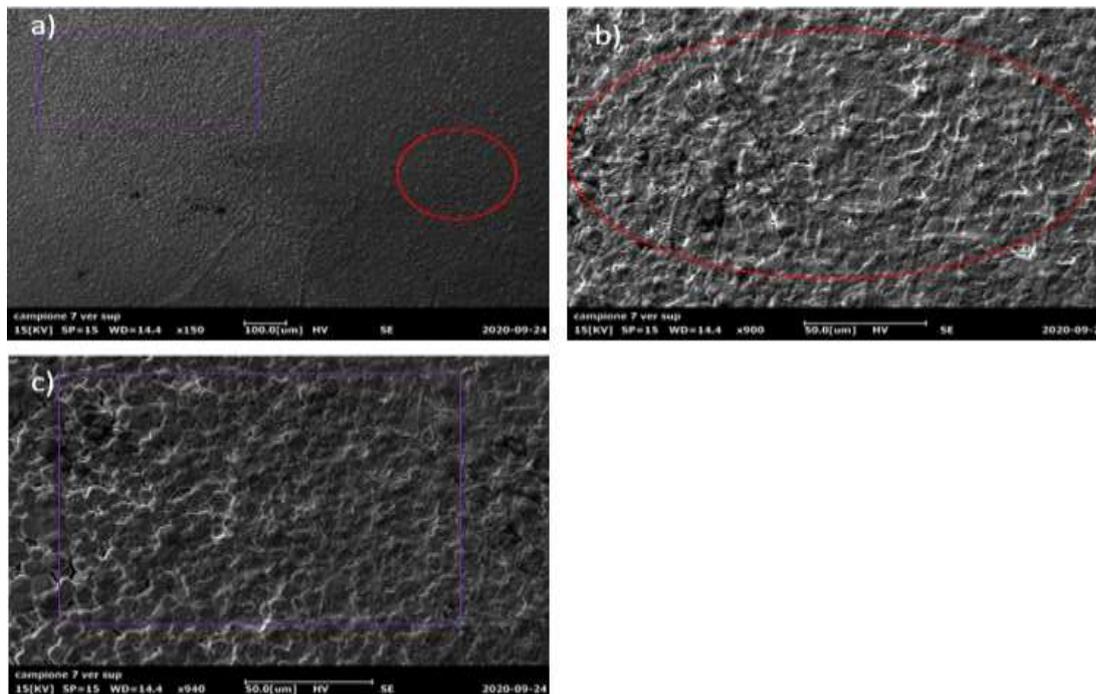


Figura 8-29 Micrografie SEM del campione 7 anodizzato, l'immagine b) è relativa alle zone più scure dell'immagine a), mentre c) è relativa alle zone più chiare.

Valutando ora il campione sottoposto ad anodizzazione Figura 8-29(a), si nota una maggiore omogeneità globale con una nucleazione omogenea e cristalliti densi Figura 8-29 (b). Permangono comunque piccole porzioni (Figura 8-29(c)) dove la sinterizzazione non è ancora completa. L'analisi EDS fornisce ad ogni modo una composizione del 25-26%. Si vede come lo spessore di ossido di Niobio favorisce la nucleazione permettendo di ottenere la fase voluta prima del dipping e limitando lo stagno superficiale residuo.

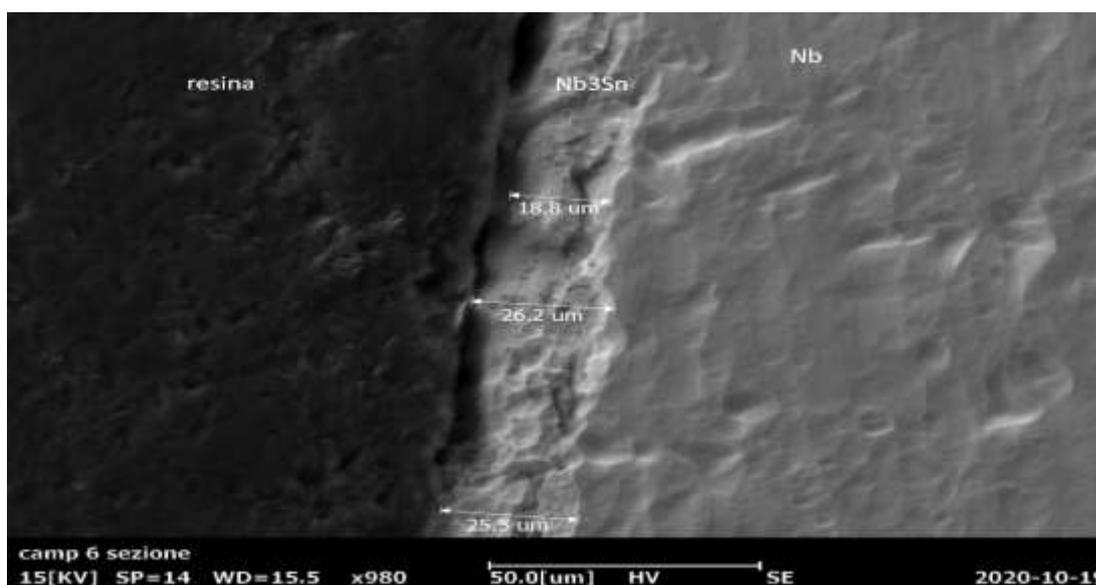


Figura 8-30 Micrografia SEM del campione 6.

La cross section del campione 6 (Figura 8-30) presenta un film denso con i grani cristallini sinterizzati e porosità residua limitata. Lo spessore di circa $25\mu\text{m}$ ha una variazione massima di $4\mu\text{m}$ lungo la stessa superficie.

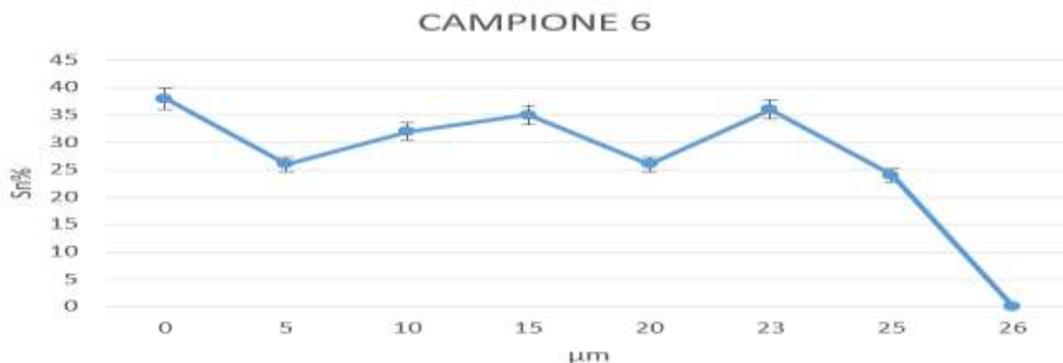


Figura 8-31 Analisi della composizione di Sn % in massa lungo la sezione del campione.

L'EDS fornisce un contenuto medio di stagno maggiore del 25%, ciò può indicare la presenza di fasi spurie anche all'interno del film.

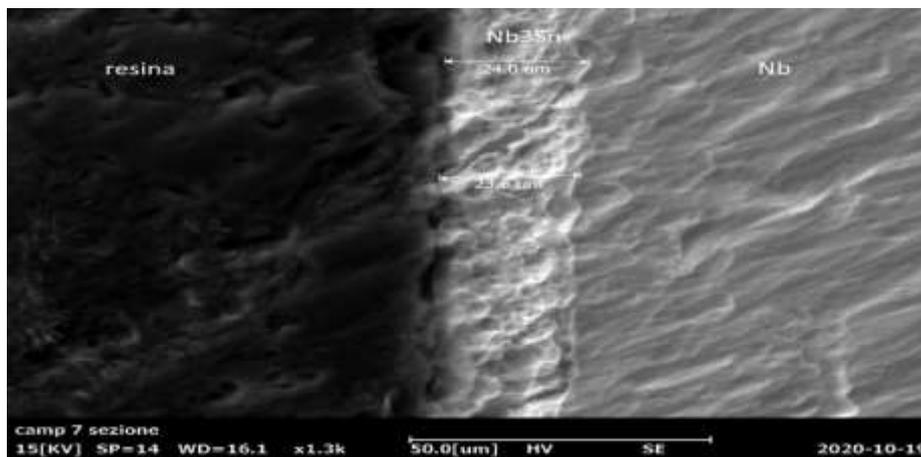


Figura 8-32 Micrografia SEM del campione 7.

Analogamente al campione 6, il processo ibrido nel campione 7 ha prodotto una densificazione del film (Figura 8-32). La porosità residua è assente o comunque minimizzata. La variazione di spessore lungo la faccia è inferiore a $1.5\mu\text{m}$.

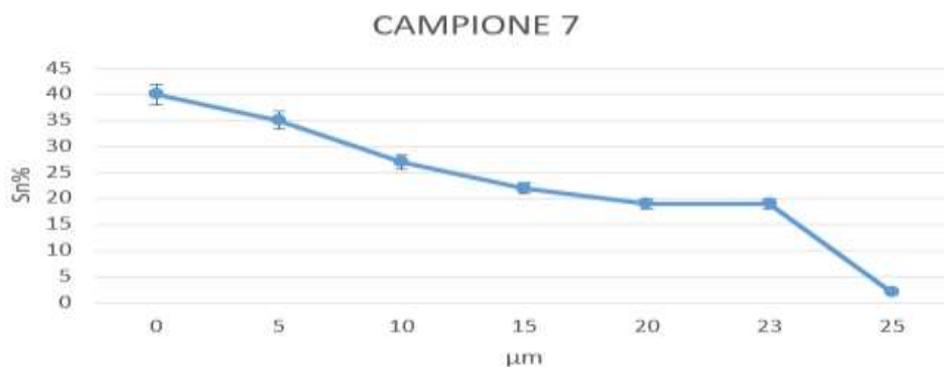


Figura 8-33 Sn% in massa lungo la sezione del film.

Dall'analisi elementare sembra essere presente una progressiva diminuzione di stagno lungo lo spessore del film. L'analisi è compatibile con una stechiometria preferenziale del film di circa il 25%.

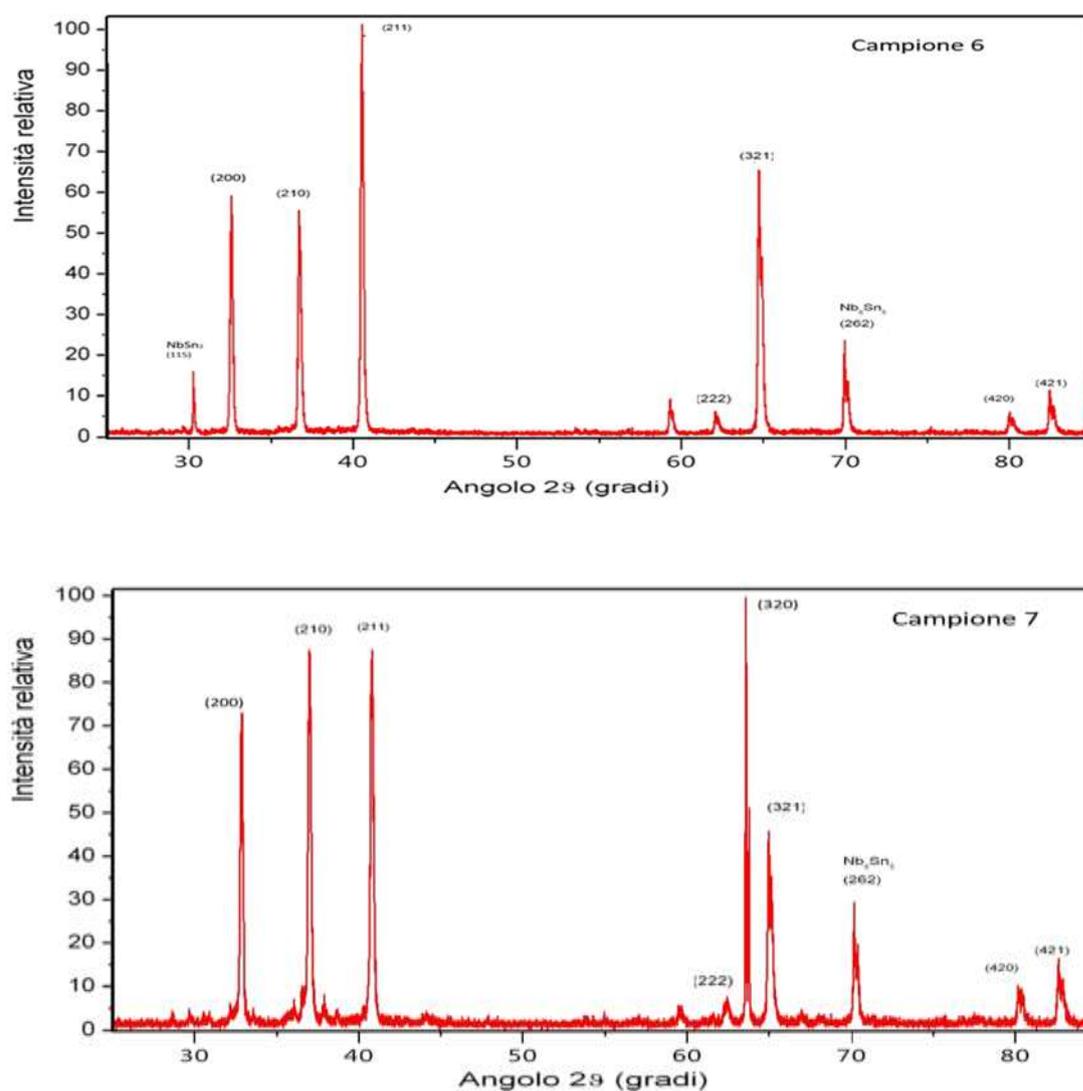


Figura 8-34 Spettro XRD del campione 6 e del campione 7.

La composizione dell'A15 ricavabile dallo spettro XRD si può considerare tra i 23-25% in Sn, paragonabile all'informazione ottenuta con l'EDS.

Lo spettro XRD del campione 7 che è analogo a quello ottenuto dal campione 6 evidenzia la presenza preponderante della fase cercata. Si ottiene una grandezza media dei cristalliti di circa 12 μ m ed una composizione del 24-25%.

8.3.4.1 CAMPIONE 8 e CAMPIONE 9

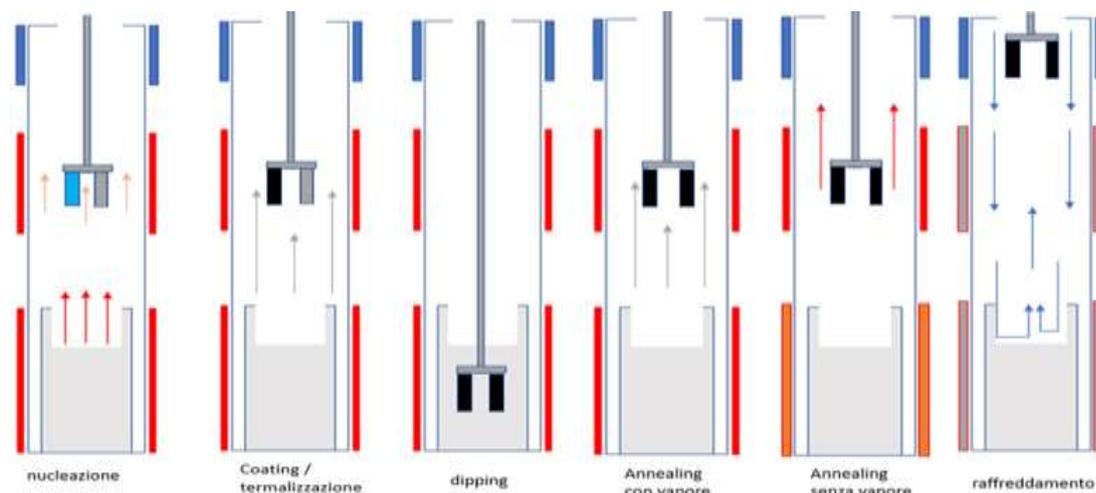


Figura 8-35 Schema del processo ibrido utilizzato per i campioni 8 e 9, nell'immagine il campione azzurro (9) fa riferimento al sample anodizzato. La variazione significativa oltre ai diversi tempi di annealing in presenza ed assenza di vapore è il rate di raffreddamento. In questo processo il campione è portato nella zona fredda ed è immesso un flusso di argon tramite una valvola a spillo regolabile. Il gas è lasciato all'interno chiudendo la gate per 2 ore e mezza (pressione 1 mbar). . 1 ora è sufficiente per portare la T a circa 180°C. Successivamente si continua a pompare il sistema.

Tabella 9 riferita alla variante del processo ibrido utilizzata per i campioni 8 e 9.

N.CAMPIONE	PROCESSO	PRETRATTAMENTI	N. E TIPO CAMPIONI	GRADIENTE DI T STEP NUCLEAZIONE t(h)	t step di coating	Tdipp(°C) tdipp(°h)	Tann(°C) tann(°h)	Tann+vap(°C) tann(°h)
Campione 8	ibrido	Standard+10 min BCP	1 Small	300	16h	1000	1000	950
			1 Bulk	7		7	77	84
Campione 9	ibrido	Standard+10min BCP+ anodizzazione	1 Small	300	16h	1000	1000	950
			1 Balk	7		7	77	84



Figure 5 Immagini delle superfici dei campioni 8 (sx) e 9(dx).

Il processo con cui sono stati sintetizzati questi campioni è analogo al precedente. I tempi di dipping ed annealing sono stati allungati con l'intenzione di valutare il possibile aumento di spessore ed il cambiamento del rapporto delle fasi presenti. Si è cercato inoltre di migliorare l'efficienza di raffreddamento, immettendo argon nel sistema fino alla pressione di 1mbar. Il sistema termalizzato a circa 180°C è poi lasciato termalizzare in vuoto fino a T ambiente.

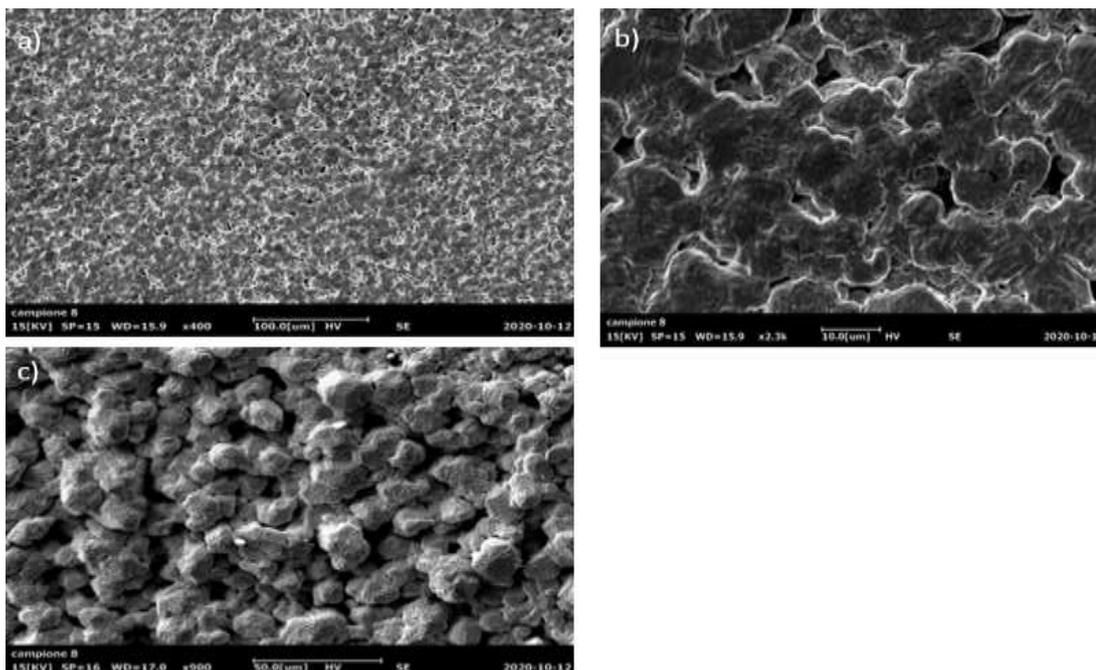


Figura 8-36 Micrografie relative al campione 8, a) e b) sono relative alla zona centrale del campione; l'immagine c) è relativa all'estremo inferiore dove solitamente è presente la goccia.

Da una prima valutazione della Figura 8-36 (a) e Figura 8-37 (b) si osserva una cristallizzazione elevata ed una progressiva densificazione dei grani cristallini. La crescita è presumibilmente dendritica e si nota una porosità del film omogenea ($8\mu\text{m}$ grandezza massima della hole). La Figura 8-37 (c) è relativa all'estremo inferiore del campione. Infatti non sono presenti gocce di stagno metallico, tuttavia si notano delle conformazioni dei grani diverse rispetto alle altre zone. I cristalli si estendono per $25\mu\text{m}$ e si nota una separazione netta tra essi.

L'analisi elementare fornisce risultati inaspettati. Si riscontra la presenza di Cr dal 30 al 50% in massa nelle varie zone del campione. Altre tracce presenti sono Fe e Ni in quantità variabile del 10%. Le morfologie osservate sono quindi imputabili a fasi diverse da quelle cercate.

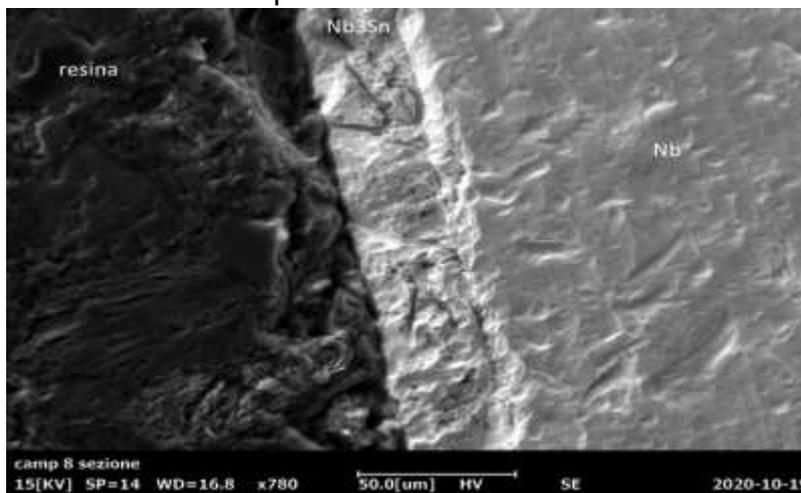


Figura 8-37 Micrografia SEM del campione 8.

La sezione del campione 8 (Figura 8-37) mostra chiaramente l'aumento di spessore, si ottengono circa $42\mu\text{m}$ con una variabilità di $3\mu\text{m}$ lungo la stessa superficie. I lunghi tempi di annealing hanno favorito la densificazione. Sostanzialmente il processo ha prodotto i risultati attesi.

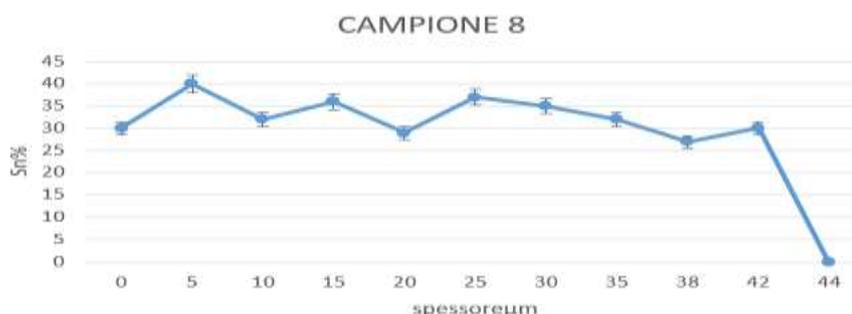


Figura 8-38 Andamento dello Sn% lungo lo spessore del campione 8. I primi punti sono difficili da determinare a causa dell'inquinamento da cromo.

Anche se il film superficialmente presenta contaminazione da Cr, lungo lo spessore non sussiste contaminazione. La stechiometria media è circa 35% in stagno, coerente con i dati forniti dall'XRD in quanto a presenza di fasi spurie.

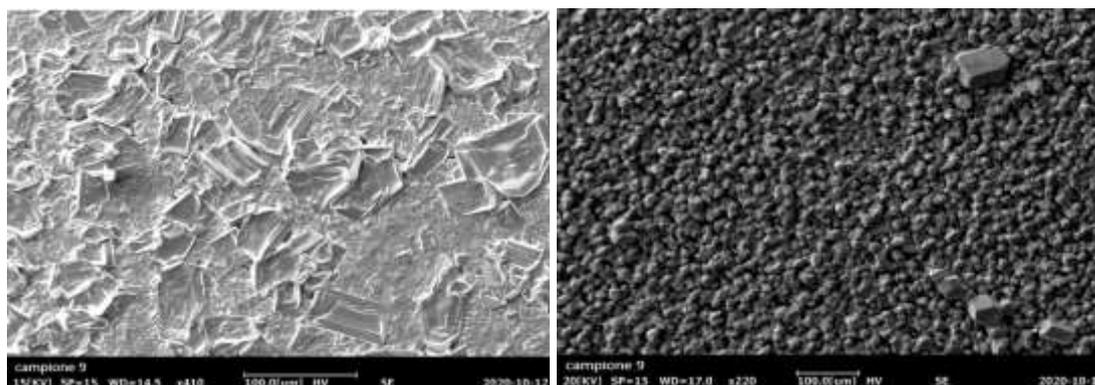


Figura 8-39 Micrografia SEM del campione 9 anodizzato. A sinistra zona centrale del campione e a destra zona relativa al margine inferiore (assenza di goccia).

Dall'analisi morfologica in Figura 8-39 si può dedurre che l'anodizzazione abbia un'effettiva influenza sulla densificazione globale del film. Sono presenti sulla superficie grandi cristalli ($60\mu\text{m}$) inglobati all'interno del film stesso. La zona relativa al margine inferiore del campione presenta morfologia differente, questa zona è maggiormente soggetta all'accumulo di Sn metallico. Si nota una maggiore tridimensionalità dei cristalliti, alcuni si sviluppano per $50\mu\text{m}$. L'analisi elementare rileva ancora la presenza di Cr dal 30 al 50% segno che la contaminazione è avvenuta indifferentemente dal tipo di pretrattamento.

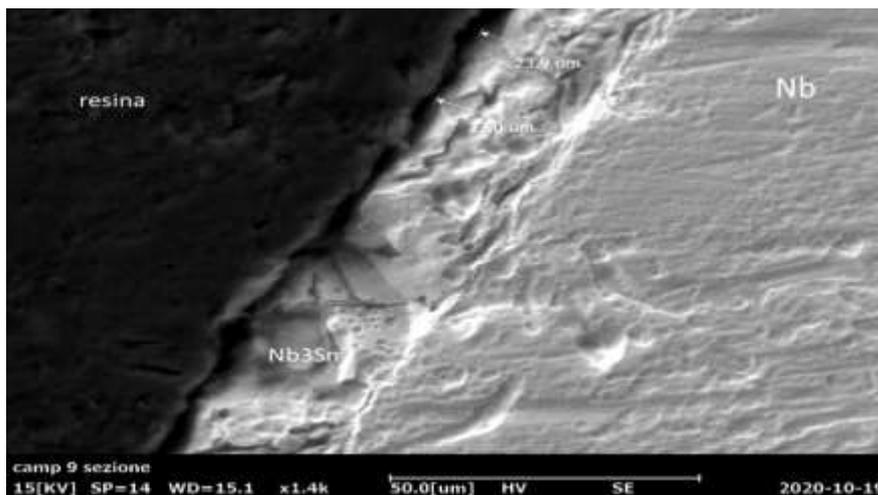
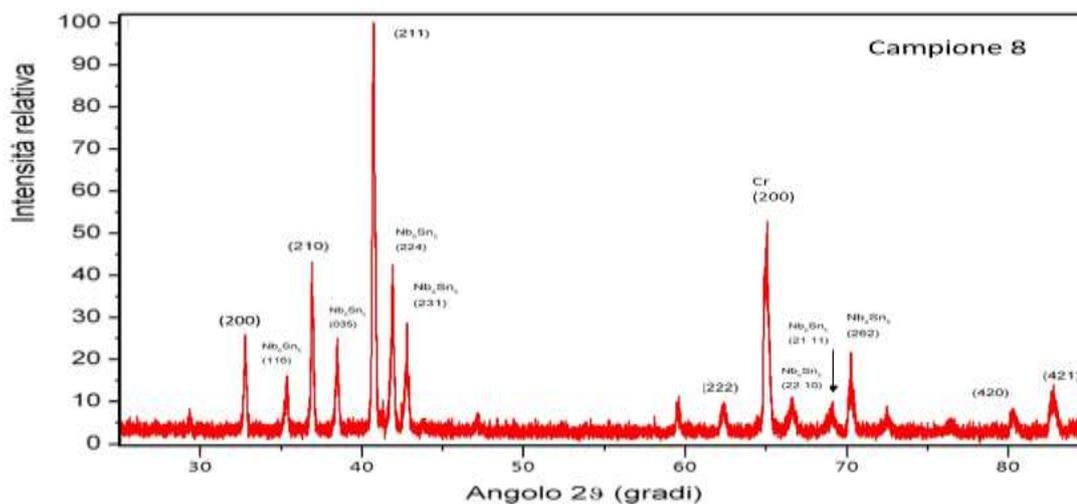


Figura 8-40 Micrografia SEM del campione 9.

Dalla Figura 8-40 si possono fare le analoghe considerazioni già fatte per il campione 8. Le differenze rilevanti risiedono nello spessore, che in questo caso non aumenta ($24\mu\text{m}$), e nella composizione lungo lo spessore. Questo campione presenta contaminazione da Cr al 30% lungo tutto il film considerato.

L'aumento dello spessore del film solo nel campione non anodizzato, è sicuramente un'informazione molto importante ed interessante che va approfondita con ulteriori esperimenti. La presenza della pesante contaminazione da cromo nel campione anodizzato ci limita nelle speculazioni.



8.3.5 METODO MULTI-STEP

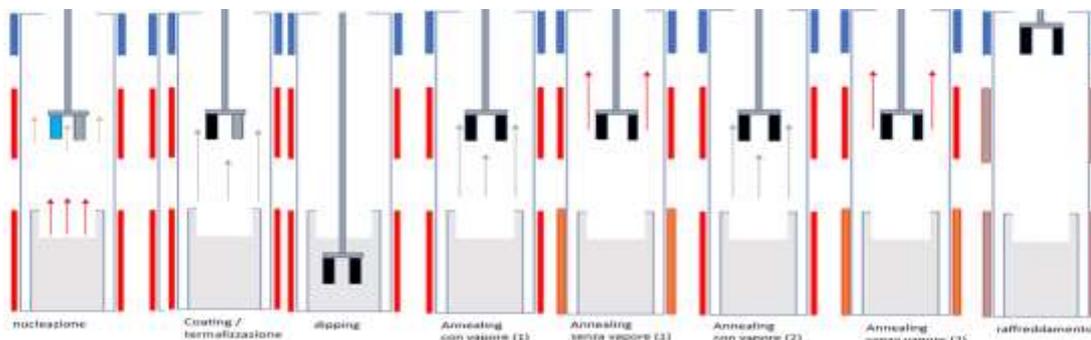


Figura 8-42 Schema del processo Multi-Step. Il campione azzurro rappresenta il campione anodizzato. Gli step di annealing con vapore ed in assenza sono ripetuti 2 volte. La fornace inferiore nello step senza vapore è comunque mantenuta a 400°C. Il raffreddamento è effettuato solo con l'ausilio della camicia ad acqua.

Tabella 10 riferita alla variante del processo ibrido utilizzata per i campioni 4 e 5.

N. CAMPIONE	PROCESSO	PRETRATTAMENTO	GRADIENTE DI TEMPERATURA(°C)	t(h) DI COATING	Tdipp(°C)	Tann(°C)	Tann+vap(°C)	Tann(°C)	Tann+vap(°C)
			t(h)	tdipp(°h)	tann(°h)	tann(°h)	tann(°h)	tann(°h)	
Campione 4	Multi-Step	Standard+10min BCP	200	3	1020	990	970	960	930
			1			3	5	6	5
Campione 5	Multi-Step	Standard+10min BCP+ Anodizzazione	200	3	1020	990	970	960	930
			1			3	5	6	5



Figure 6 Immagini dei campioni 4 (Sx) e 5(dx).

Il processo multistep è una variazione del processo ibrido, in cui vengono ripetute le fasi di annealing con e senza vapori di Sn. Lo scopo di tale metodologia di processo è valutare un possibile densificazione della fase A15 ed eliminazione o riduzione delle gocce di Sn superficiali. In questo processo un campione è stato anodizzato (Campione 5) per cercare di ottenere un numero minore di cammini percolativi al fine di ottimizzare la finitura superficiale e depositati nello stesso run assieme ad un secondo campione non anodizzato (Campione 4).

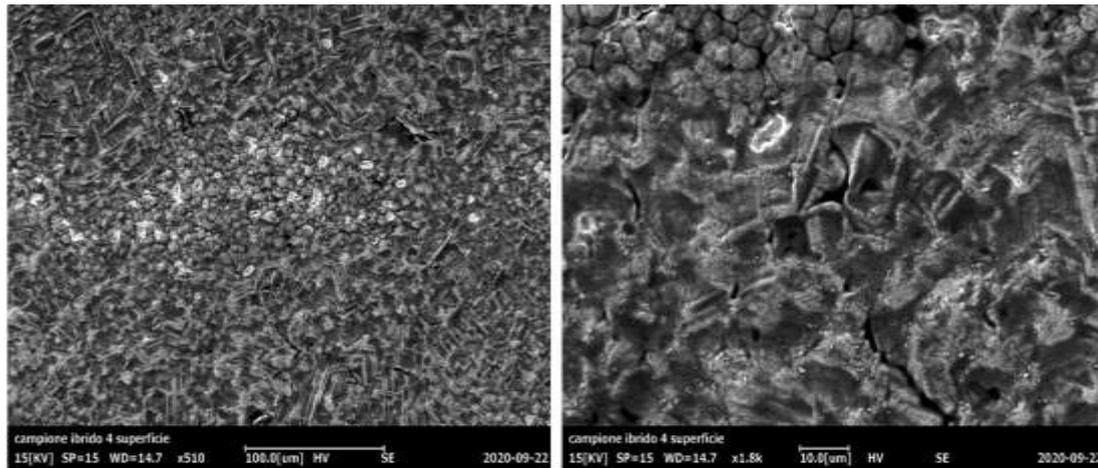


Figura 8-43 Micrografiai al SEM relative al campione 4.

Nella Figura 8-43 la prima immagine si riferisce al campione 4 trattato solamente con BCP. Si possono notare delle inomogeneità, in determinate zone lo stagno in rilievo non permette la visione dei cristalli sottostanti; in altre zone i cristalli di Nb_3Sn sono sviluppati e ben visibili con estensione media di $10\mu m$. L'EDS focalizzata sui diversi cristalliti fornisce la composizione precisa del 24,5% su 6 cristalliti analizzati. Nelle zone ricoperte con stagno metallico l'analisi a 30KV, corrispondente ad una penetrazione di $4\mu m$, fornisce la composizione media del 25% in Sn. La superficie del campione 4 presenta depressioni lungo i bordi di grano tra un cristallita ed il successivo di circa $1\mu m$. Tali buche sono qualitativamente meno presenti, oltre ad avere una dimensione inferiore se confrontate con gli altri metodi utilizzati.

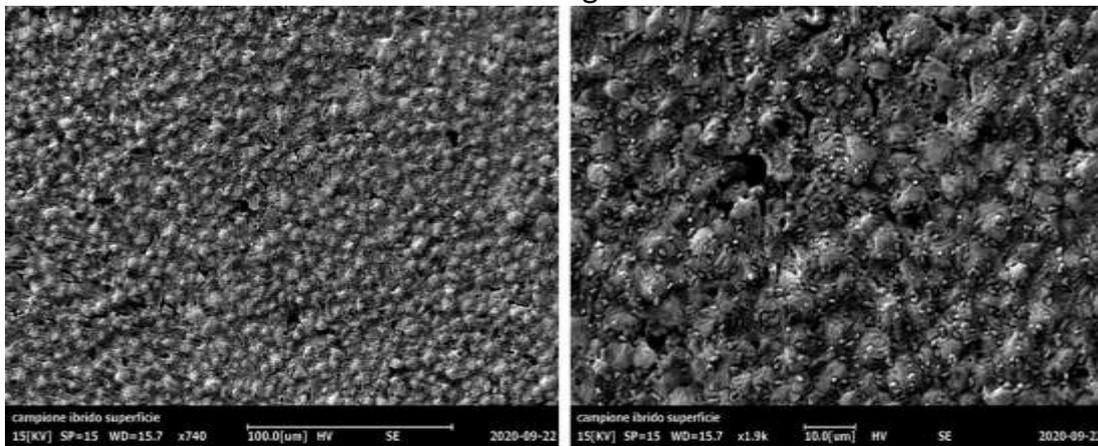


Figura 8-44 Campione 5 anodizzato 70nm ottenuto nello stesso processo multi-step.

Il campione 5 anodizzato Figura 8-44 presenta stagno metallico residuo solo in zone localizzate. I cristalli visibili hanno dimensioni inferiori a quelli del campione 4, infatti sono circa $5\mu m$ e presentano anche una distribuzione minore della dimensione. Cristalliti ($2\mu m$) di composizione elementare compatibile con l'A15 collegano quelli a dimensioni maggiori. Queste strutture a dimensione minore potrebbero essersi formate nel secondo step di annealing in presenza di vapore. Dalle immagini si può dedurre che l'anodizzazione aumenta l'omogeneità della nucleazione prima del processo di

dipping. La differenza tra il campione 4 e 5 risiede nel fatto che la nucleazione del Nb_3Sn avviene già nella rampa di riscaldamento a causa del gradiente termico di 200°C . La temperatura forma più difetti nei campioni ossidati e questi sono utilizzati come centri di nucleazione eterogenea. Anche il campione 4 sarà soggetto stocasticamente a tale nucleazione dato che sulla superficie sarà comunque presente qualche layer di ossido nativo.

Dalla valutazione dell'immagine della Figura 8-43 si osserva che i cammini hanno dimensione di 200-300nm oppure relativamente grandi $1,5\mu\text{m}$; sembra che i fori più piccoli spariscano in favore di quelli più grandi.

Nel campione anodizzato sopra i grani di Nb_3Sn si notano piccoli cristalli da 300-500nm probabilmente Nb_6Sn_5 compatibili con l'analisi elementare all'EDS. Il trattamento ha eliminato lo stagno residuo, tuttavia a causa delle instabilità termiche del forno, la temperatura può essere scesa sotto i 930°C per il tempo sufficiente alla formazione dei nuclei indesiderati.

Dall'EDS il campione 5 presenta stechiometria al 27-25% entro i primi $4\mu\text{m}$.

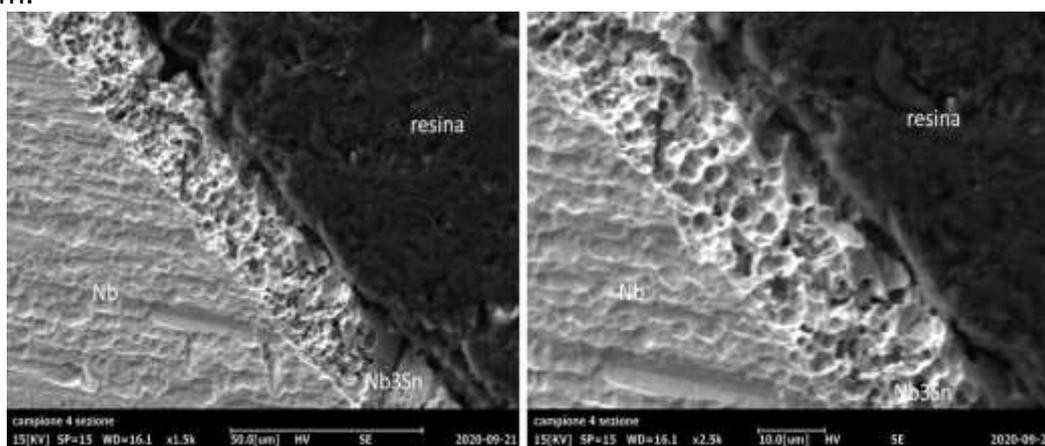


Figura 8-45 Immagini superiori relative alla sezione del campione 4, immagine inferiore relativa al lato esposto all'interno del crogiolo nella fase di dipping del campione5.

Nella sezione del campione 4 (non anodizzato Figura 8-45) si nota una distribuzione della dimensione dei grani cristallini omogenea. Sono presenti un numero maggiore di hole rispetto a quel che ci si poteva aspettare dai campioni ibridi, anche se l'accrescimento dei grani provoca una diminuzione della dimensione dei cammini percolativi. Lo spessore di circa $24\mu\text{m}$ può variare di circa $4\mu\text{m}$ lungo la stessa superficie. La ripetizione del processo ibrido non sembra migliorare le caratteristiche; tuttavia potrebbe essere dovuto alla variabilità intrinseca del processo.

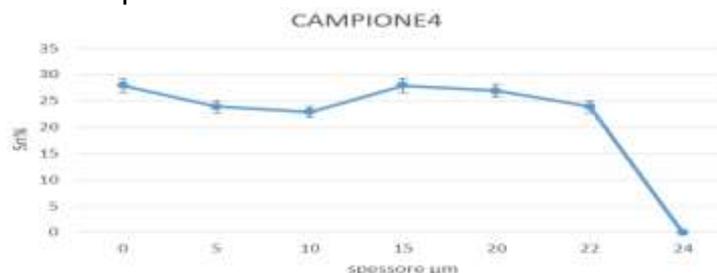


Figura 8-46 Variazione della composizione entro lo spessore.

La composizione elementare all'EDS è compatibile con una stechiometria in media ottimale per il Nb₃Sn.

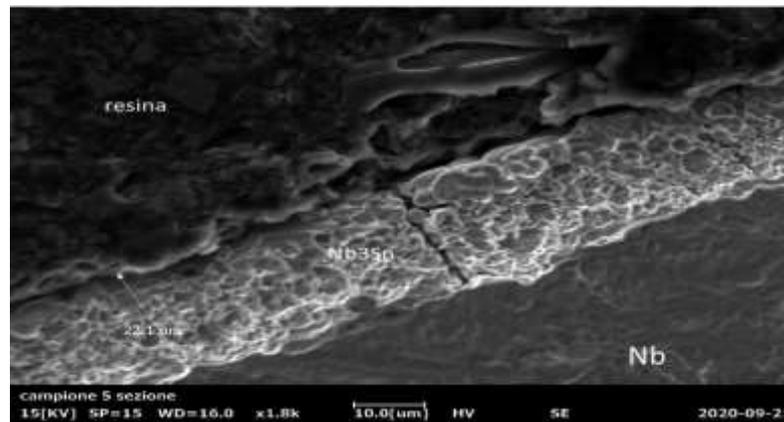


Figura 8-47 Micrografia SEM sezione del campione 5.

La sezione del campione 5 (Figura 8-47) fornisce informazioni molto interessanti. Innanzitutto si nota un film molto più denso rispetto al medesimo cresciuto sul substrato non ossidato. Poi si nota, a differenza di tutti gli altri campioni analizzati, una crescita delle dimensioni dei cristalliti man mano che ci avviciniamo alla superficie.

I cammini percolativi contribuiscono alla fratturazione del film, anche se si suppone che le cricche che corrono perpendicolari alla superficie non si siano formate durante la crescita del film, ma più probabilmente possono essere dovute allo stress per il rapido raffreddamento durante il montaggio in resina.

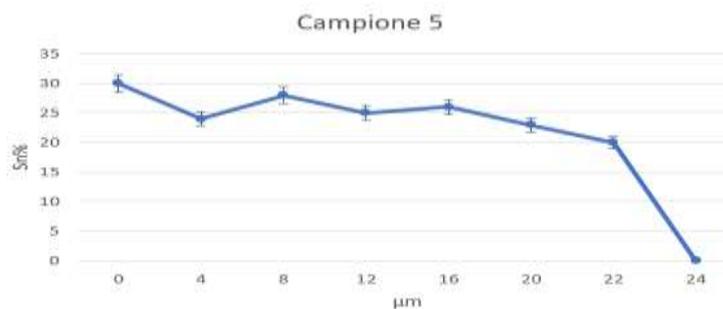


Figura 8-48 Composizione in massa dello stagno entro lo spessore del film.

La composizione media di stagno dai dati EDS (escludendo le code) è circa del 27%.

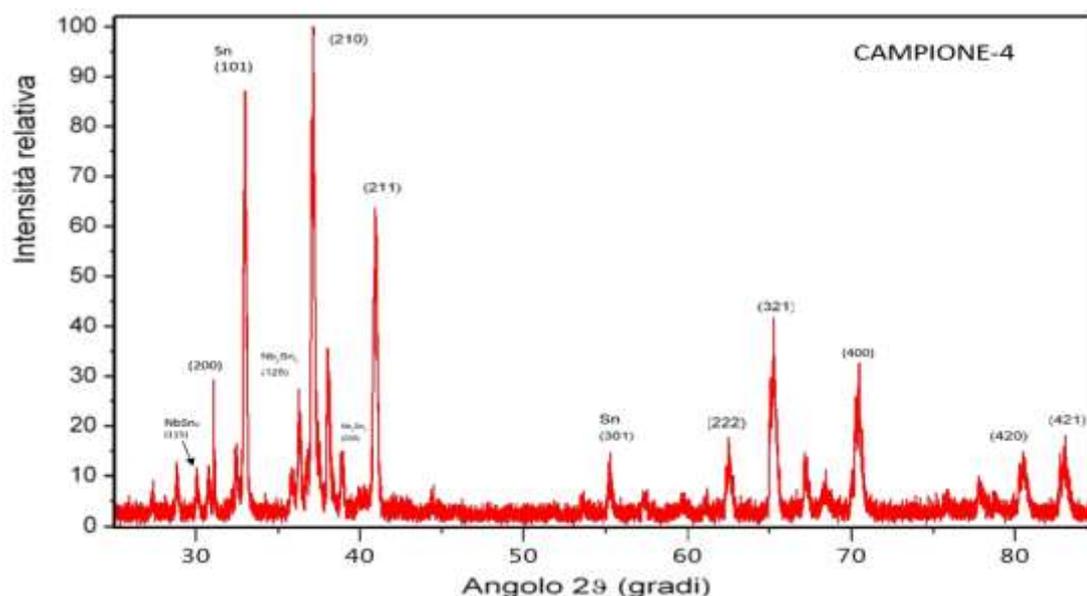


Figura 8-49 Spettro XRD del campione 4.

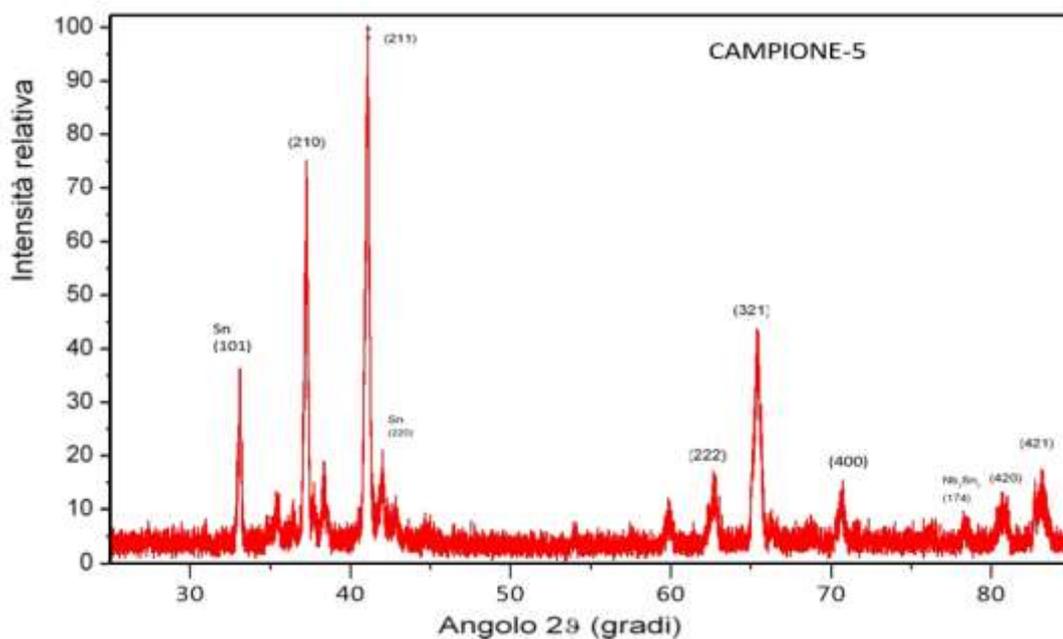


Figura 8-50 Spettro relativo al campione 5 ottenuto con metodo multi-step con anodizzazione.

Dall'analisi dello spettro in Figura 8-49 relativo al campione 4 si osserva, oltre alla presenza della fase desiderata, Sn metallico ed una quantità di fasi spurie non elevata. Dal posizionamento dei picchi la stechiometria ricavata è del 24-25%.

Dall'analisi dello spettro in Figura 8-50 relativo al campione 5 si osserva ancora presenza di Sn metallico. La stechiometria ricavabile sembra 25% circa.

Questo processo è condotto con una temperatura della fornace lower costante a 400°C, anche nello step di annealing in assenza di vapori. A 400°C si ottiene una pressione di 10^{-7} mbar in camera. Un flusso minimo continua comunque ad interessare i campioni ma è reso necessario per la stabilizzazione della fornace superiore.

L'inerzia termica dei vari elementi in vuoto contribuisce da un lato a mitigare le piccole oscillazioni di temperatura, dall'altro lato rende estremamente difficile aumentare la T da 400 ai 1020 in tempi brevi. Un altro problema è che essendo le due fornaci molto vicine, la temperatura dell'una è influenzata dalla temperatura dell'altra.

Rispetto al processo ibrido, l'idea del multi-step è favorire ulteriormente l'accrescimento dei nuclei A15 dopo il processo di dipping fornendo nuovamente materiale tramite il flusso di vapore reiterando il ciclo. Si riscontra una pressione di 10^{-5} mbar nell'annealing in presenza di vapori. Il trattamento successivo in assenza di vapore favorisce l'evaporazione dello stagno metallico dalle superfici; tuttavia può sussistere una variazione della composizione del Nb_3Sn da quanto osservato nel processo ibrido. Reiterando gli ultimi due step si dovrebbe riuscire ad ottenere nuovamente un A15 stechiometrico. Dato che lo stagno metallico nei cammini percolativi del film tende già ad essere minimizzato nello step precedente, la diffusione tramite difetti dovrebbe essere favorita. L'ultimo step di annealing resistivo ha il compito di evaporare eventuale eccesso di stagno depositato superficialmente. Globalmente il processo sembra avere sortito i risultati voluti in zone localizzate; mentre in vari punti è presente Sn metallico. Il drop terminale di stagno che presentano i campioni nel multi-step è piccolo. Qualitativamente il reiterare il ciclo provoca un aumento del Nb_3Sn ed un migliore accrescimento dei grani. Lo sviluppo non dovrebbe essere influenzato dallo step di nucleazione precedente al dipping, in quanto la nucleazione stocastica non si dovrebbe presentare per zone estese come quelle osservate (campione 4).

9 CAPITOLO

CONCLUSIONI E SVILUPPI FUTURI

- In questo lavoro di tesi sono stati studiati quattro metodi diffusivi per la preparazione del materiale superconduttore A15 : Nb_3Sn .
- Mediante la diffusione da fase liquida di stagno in niobio (liquid tin dipping), sono stati testati vari metodi per ottenere un film spesso di Nb_3Sn su substrato massivo. Lo scopo finale è effettuare uno studio dei metodi procedurali per la regolazione del contenuto medio di stagno. I metodi indagati nell'immediato futuro condurranno alla realizzazione di target planari e cilindrici per applicazioni PVD magnetron sputtering. Un ulteriore scopo è lo studio dell'ottenimento di cavità per assioni ricoperte con un coating di Nb_3Sn tramite LTD.
- Le varianti procedurali sono state indagate con un duplice scopo: capire il contenuto medio di stagno fornito dal processo specifico ed ottenere una superficie con fase A15 priva di drop di stagno metallico residuo.
- Le variabili controllabili del processo sono: le temperature ed i tempi di dipping ed annealing, il tipo di processo, il vuoto in camera ed il metodo di raffreddamento per fissare la fase. Il pretrattamento del substrato attraverso l'anodizzazione, ha reso possibile coniugare il processo diffusivo da fase vapore Siemens con il processo di dipping, che è mitigato dallo stesso processo Siemens traendone vantaggio.
- Lo studio preliminare dei campioni realizzati in altre esperienze di tesi ha reso possibile capire quali parametri modificare.

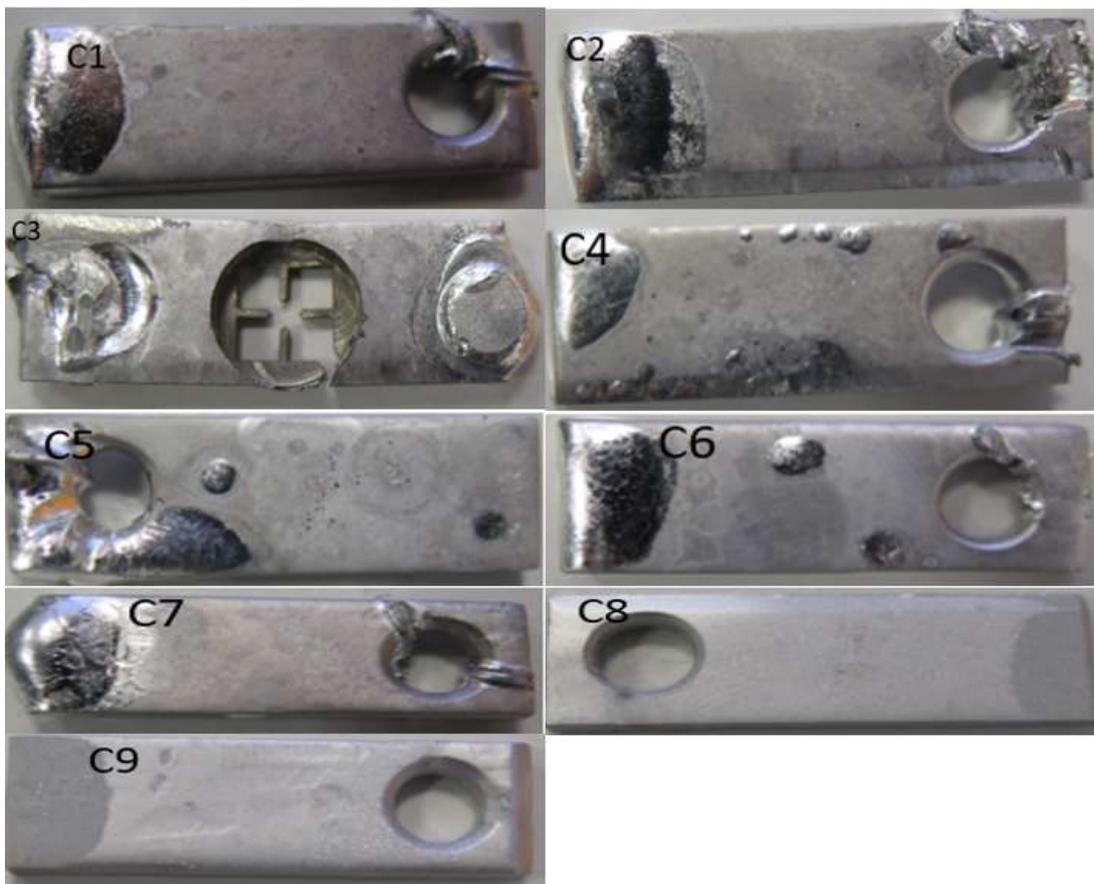


Figura 9-1 | 9 campione realizzati in questo lavoro, secondo i processi descritti in tabella 11.

Tabella 11 riassuntiva delle caratteristiche finali dei processi indagati in questo lavoro sperimentale. La composizione media di Sn è stimata sulla base dei risultati dell'EDS e dalla posizione negli spettri XRD utilizzando l'eq 6-2. Un errore plausibile sulla composizione è del 5%. I valori riportati vogliono essere un riferimento sulla capacità del processo di aumentare o diminuire il contenuto di Sn rispetto ad un altro processo.

N.CAMPIONE	PROCESSO	SPESSORE (μm)	DROP	COMPOSIZIONE MEDIA STIMATA in massa (Sn%)	TARGET	CAVITÀ PER ASSIONI
1	ibrido	28	Terminale limitata	30	Adatto	Adatto
2	Con vapori(1 step)	30	Superficie limitate, terminale	35	Adatto	Non adatto
3	Senza vapori(2 step)	18	terminale	25-28	adatto	Non adatto
4	Multi-step	24	Superficie e Terminale limitata	25-27	adatto	adatto
5	Multi-step	22	Superficie limitata e Terminale piccola	25-27	adatto	adatto
6	ibrido	25	Superficie limitata e Terminale piccola	25-28	adatto	adatto
7	ibrido	23	Terminale	25-28	adatto	adatto
8	ibrido	42	assente	Contaminato Cr	Da valutare	Da valutare
9	ibrido	24	assente	Contaminato Cr	Da valutare	Da valutare

- Nella Figura 9-1 sono posti a confronti i diversi campioni realizzati in questo lavoro di tesi (il campione 5 è stato fotografato dopo il taglio per elettroerosione). Si può notare come il processo ibrido fornisca risultati buoni in termini di qualità della superficie, la goccia terminale di stagno è difficile da eliminare completamente a causa della deformazione geometrica che deriva dal processo di tranciatura. Il metodo con vapori di Sn presenta qualche goccia residua ed una superficie visibilmente ricca in stagno, la goccia terminale è grande e difficilmente eliminabile. La metodologia senza vapore fornisce risultati buoni, poche o assenti gocce residue ed una drop finale più piccola degli altri processi. Il multi-step presenta superficie simile al one step come colorazione, poche gocce di stagno residuo ed il drop finale è piccolo. Da queste osservazioni macroscopiche è stato deciso di cambiare il rapporto tra tempo di dipping e tempo di annealing, per favorire l'evaporazione cercando di mantenere una stechiometria dell'A15 corretta. Generalmente l'anodizzazione dei campioni provoca una migliore finitura superficiale, quindi i successivi processi ibridi sono realizzati con tali finalità. I campioni 6 e 7 presentano quasi esclusivamente la fase A15, la goccia residua al termine dei campioni è visibile e la superficie sembra avere una buona finitura. I campioni 8 e 9

a causa dell'elevato tempo di annealing non presentano gocce visibili, tuttavia è chiara la zona dove queste erano presenti a causa degli aloni residui. Queste zone macroscopiche hanno anche una composizione diversa come descritto in precedenza. Il campione 9 sembra avere una migliore superficie del campione 8 probabilmente a causa dell'anodizzazione; tuttavia la validità di questi ultimi due campioni è limitata a causa della contaminazione da Cromo.

- La produzione di un film di Nb_3Sn spesso è necessaria per la creazione di un target da sputtering con materiale sufficiente per ricoprire internamente l'intera cavità. Dato che i rate di sputtering tra Niobio e Stagno sono diversi, potrebbe essere utile-necessario, realizzare target sopra o sotto stechiometrici in stagno. Le diverse tipologie di processo, come abbiamo visto, possono venirci incontro, crescendo fasi di $NbSn_2$ o di Nb_6Sn_5 per aumentare o ridurre la quantità di stagno. Lo stagno superficiale per la fabbricazione di un target è meno influente in quanto si possa pensare, dato che è possibile rimuoverlo con un trattamento iniziale di pre-sputtering prima del processo PVD di deposizione.
- Nel processo 1 step il substrato essendo sempre sottoposto al flusso di vapore tenderà a formare la fase A15 con stechiometria massima, seppur assieme ad altre fasi spurie. Questo a causa della migrazione tramite difetti neutri[47]. Nell'ottica della produzione di un target, questo processo fornisce una quantità maggiore di stagno rispetto a tutti i metodi affrontati in questo progetto di tesi. Tale aumento della composizione media è dovuto essenzialmente alla presenza della fase $NbSn_2$ ed alla fase Nb_6Sn_5 . Come conseguenza del flusso costante si ottiene una superficie con Sn residuo.
- Qualora fosse invece necessario un target con stechiometria 75% Nb – 25% Sn, il metodo ibrido risulterebbe il più indicato. Solo le deposizioni sperimentali con questi target e la misura di Tc sui film prodotti ci dirà qual è il metodo più efficace.
- Un secondo scopo di questo lavoro è anche ottimizzare la tecnica LTD per la deposizione di Nb_3Sn in cavità per assioni. In questo caso il parametro critico sarà la finitura superficiale, oltre ovviamente alla massima presenza della fase A15. Anche per questa applicazione il metodo ibrido sembra essere il più promettente. Sono necessarie però ulteriori caratterizzazioni prima di procedere alla deposizione delle cavità in particolare misure di Tc (per conferma della crescita della corretta fase A15) e magnetometria, per valutare i valori di campo critico massimo ottenibili.
- Il processo senza vapore consente l'evaporazione dello stagno in superficie, questo contribuisce alla formazione della fase Nb_6Sn_5 e a diminuire Sn metallico. L'assenza dei vapori nella fase di annealing consente la minimizzazione delle gocce, tuttavia può verificarsi anche la perdita parziale di Sn nella fase A15 andando ad influire le proprietà SC.

- Dato l'esiguo numero di gocce superficiali la metodologia senza vapore è ottima per ottenere una buona finitura nell'ottica del ricoprimento della cavità per assioni; tuttavia la nucleazione incontrollata provoca un notevole numero di hole che potrebbero causare problemi. Un ulteriore problema potrebbe essere dato dalla non ottimale composizione del Nb_3Sn , tendenzialmente sotto stechiometrica.
- Il processo multi-step anodizzato si presenta anch'esso come buon candidato al ricoprimento per la cavità per assioni, infatti l'elevato numero di bordi di grano osservabili al SEM fornirebbe i punti di pinning essenziali per il blocco dei flussoni. Una caratterizzazione magnetometrica è necessaria per validare questa ipotesi.
- La pre-anodizzazione dei campioni nei processi ibridi, si rivela efficace nel migliorare la stechiometria A15 e nel ridurre la formazione di gocce sulla superficie. L'anodizzazione, permette di realizzare il processo di dipping con una nucleazione del Nb_3Sn già avvenuta in fase vapore, in un primo processo analogo al processo Siemens. Lo scopo dell'immediata nucleazione della fase A15 è arginare la formazione dei cammini percolativi caratteristici del dipping. Analizzando il diagramma di fase Nb-Sn nelle condizioni iniziali in cui si trovano i campioni anodizzati è permessa solo la nucleazione del Nb_3Sn . La pressione nella camera a 500°C è dell'ordine dei 10^{-6} mbar. Creando già il cristallo A15 lo step di dipping aumenta ugualmente la diffusione limitando contemporaneamente il Nb che formerà la fase liquida. Questa ipotesi trova fondamento nella dimensione inferiore dei cristalliti del campione 5 rispetto a quelli del campione 4. La diminuzione dello spessore globale dovuta alla dissoluzione del Nb presenta una differenza di 0,5mm tra campione 5 e campione 4, quindi lo step di dipping può essere stato mitigato dallo step di nucleazione dalla fase vapore. Questa accortezza procedurale da sola non è comunque sufficiente ad eliminare completamente i cammini percolativi, anzi gli estremizza. Lo stagno deve necessariamente oltrepassare il bordo di grano per formare il liquido e procedere alla formazione di ulteriori cristalliti. Questo metodo aumenta la finitura a discapito dello spessore ($22\mu\text{m}$ diminuzione di circa il 12% massima). Lo scopo iniziale di aumentare l'omogeneità del film è riuscito in quanto si ha variazione minore di $1.5\mu\text{m}$ lungo la stessa superficie; senza anodizzazione la variazione di spessore è circa $3-4\mu\text{m}$ massima.
- L'aumento dello spessore del film di Nb_3Sn può essere attuata con l'aumento del tempo di dipping. Con un tempo di dipping di 3 h lo spessore si attesta sempre attorno ai $25\mu\text{m}$, indipendentemente dal processo di annealing effettuato successivamente. Portando il tempo di dipping a 7 h (campione 8), lo spessore del film ha raggiunto i $40\mu\text{m}$. Va però fatto notare come invece il campione 9, sintetizzato nel medesimo processo, ma con un trattamento preliminare di anodizzazione ha invece presentato uno

spessore di 25 μm . Purtroppo la pesante contaminazione di cromo di questo campione non ci permette di fare ulteriori speculazioni. Rimane quindi da esplorare con ulteriori esperimenti la possibilità di aumentare lo spessore del film aumentando il tempo di dipping.

- Date le alte temperature in gioco, e alla presenza di vapori di stagno che possono condensare e percolare lungo tutta la struttura della camera di reazione, è fondamentale prestare attenzione alla scelta dei materiali e a tutte le possibili fonti di contaminazione, anche a quelle non a contatto diretto con campioni e bagno di stagno, come dimostra l'esperienza dei campioni 8 e 9, profondamente contaminati con Cr proveniente da un supporto in acciaio.
- Concludendo, questo lavoro ha dimostrato come l'LTD, oltre ad essere una tecnologia economica e adattabile a substrati complessi, presenta una grossa flessibilità che permette di adattarla ai settori più disparati della produzione di materiali superconduttori in Nb_3Sn : dalla sintesi di cavi per cui il processo è stato inizialmente sviluppato, alla produzione di catodi per sputtering, fino alla realizzazione di cavità risonanti per assioni.

9.2 SVILUPPI FUTURI

Lo studio proseguirà con il seguente programma:

- i campioni sintetizzati verranno caratterizzati dal punto di vista delle proprietà superconduttive. In particolare, dalla misura di T_c sarà possibile avere un'informazione più precisa sulla stechiometria. Sfortunatamente la strumentazione ai LNL è attualmente in riparazione e non è pertanto disponibile. I campioni più significativi sono stati spediti al CERN per una misura T_c induttiva e presso l'Institute of Electrical Engineering SAS, dove invece verranno eseguite misure di magnetometria per determinare i campi critici massimi sostenibili dai film di Nb_3Sn realizzati[41];
- ottenuti i risultati delle caratterizzazioni si proseguirà con la realizzazione dei catodi planari per magnetron sputtering della misura di 1 pollice (Figura 9-2 (a)), quindi sputtering e caratterizzazioni superconduttive dei film prodotti. Solo una volta ottimizzato questo punto, si passerà alla realizzazione dei catodi cilindrici e alla deposizione delle cavità ellittiche;
- cavità per assioni (Figura 9-2 (c)): in base alle caratterizzazioni si deciderà quale processo utilizzare. Preliminarmente saranno eseguiti test su campioni cilindrici per valutare la formazione di gocce ed eventualmente la strategia da utilizzare per eliminarle.

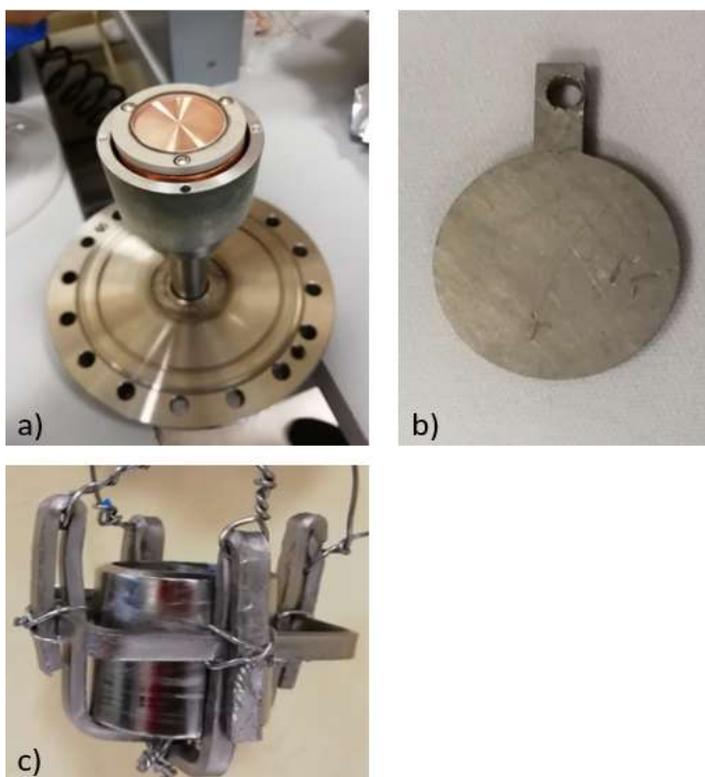


Figura 9-2 a) Magnetron per deposizioni sputtering con target da un pollice, b) target da 1 pollice da depositare con LTD, c) cavità per assioni con il supporto per processo LTD.

BIBLIOGRAFIA

- [1] R. Bailey, The CERN Accelerator School, e Accelerator School Superconductivity for Accelerators, A c. di, *Proceedings / CAS CERN Accelerator School Superconductivity for Accelerators: Erice, Italy, 24 April - 4 May 2013*. Geneva: CERN, European Organization for Nuclear Research, 2014.
- [2] M. Ohring, «The Materials Science of Thin Films», pag. 742.
- [3] K. Fossheim e A. Sudbø, *Superconductivity: Physics and Applications*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2004.
- [4] K. Fossheim, *Superconductivity: Discoveries and Discoverers*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [5] Jian-Guo Ma e I. Wolff, «Modeling the microwave properties of superconductors», *IEEE Trans. Microwave Theory Techn.*, vol. 43, n. 5, pagg. 1053–1059, mag. 1995, doi: 10.1109/22.382065.
- [6] W. Buckel e R. Kleiner, *Superconductivity: fundamentals and applications*, 2nd, rev.enl. ed ed. Weinheim [Germany]: Wiley-VCH, 2004.
- [7] M. A. Allen, Z. D. Farkas, H. A. Hogg, E. W. Hoyt, e P. B. Wilson, «Superconducting Niobium Cavity Measurements at SLAC», *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, vol. 18, n. 3, pagg. 168–172, 1971, doi: 10.1109/TNS.1971.4325998.
- [8] V. Palmieri, «SUPERCONDUTTIVITA' IN RADIOFREQUENZA APPLICATA ALLE CAVITA' ACCELERATRICI: DEPOSIZIONE PER SPUTTERING DI FILM SOTTILI DI NIOBIO E RELATIVA CORRELAZIONE FRA MORFOLOGIA, MICROSTRUTTURA E PROPRIETA' ELETTRICHE», pag. 143.
- [9] P. Bauer *et al.*, «Evidence for non-linear BCS resistance in SRF cavities», *Physica C: Superconductivity*, vol. 441, n. 1–2, pagg. 51–56, lug. 2006, doi: 10.1016/j.physc.2006.03.056.
- [10] V. Palmieri, R. Preciso, V. L. Ruzinov, S. Y. Stark, L. Badan, e A. M. Porcellato, «Sputtering of Niobium Thin Films onto Copper Quarter Wave Resonators», pag. 14.
- [11] V. Palmieri e R. Vaglio, «Thermal contact resistance at the Nb/Cu interface as a limiting factor for sputtered thin film RF superconducting cavities», *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 29, n. 1, pag. 015004, gen. 2016, doi: 10.1088/0953-2048/29/1/015004.
- [12] D. Moffat *et al.*, «Studies on the Nature of Field Emission Sites», pag. 40.
- [13] V. Palmieri, «The Way of Thick Films toward a Flat Q-curve in Sputtered Cavities», *Proceedings of the 18th Int. Conf. on RF Superconductivity*, vol. SRF2017, pag. 4 pages, 0.769 MB, 2018, doi: 10.18429/JACOW-SRF2017-TUYBA03.
- [14] R. Vaglio e V. Palmieri, «Thermal Boundary Resistance Model and Defect Statistical Distribution in Nb/Cu Cavities», *Proceedings of the 18th Int. Conf. on RF Superconductivity*, vol. SRF2017, pag. 4 pages, 1.418 MB, 2018, doi: 10.18429/JACOW-SRF2017-TUYBA02.
- [15] S. Weinberg, «A New Light Boson?», *Phys. Rev. Lett.*, vol. 40, n. 4, pagg. 223–226, gen. 1978, doi: 10.1103/PhysRevLett.40.223.
- [16] B. M. Brubaker *et al.*, «First results from a microwave cavity axion search at 24 micro-eV», *Phys. Rev. Lett.*, vol. 118, n. 6, pag. 061302, feb. 2017, doi: 10.1103/PhysRevLett.118.061302.
- [17] C. A. J. O'Hare e A. M. Green, «Axion astronomy with microwave cavity experiments», *Phys. Rev. D*, vol. 95, n. 6, pag. 063017, mar. 2017, doi: 10.1103/PhysRevD.95.063017.
- [18] P. Sikivie, «Experimental Tests of the “Invisible” Axion», *Phys. Rev. Lett.*, vol. 51, n. 16, pagg. 1415–1417, ott. 1983, doi: 10.1103/PhysRevLett.51.1415.

- [19] I. Stern *et al.*, «Cavity design for high-frequency axion dark matter detectors», *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 86, n. 12, pag. 123305, dic. 2015, doi: 10.1063/1.4938164.
- [20] D. Alesini *et al.*, «Galactic axions search with a superconducting resonant cavity», *Phys. Rev. D*, vol. 99, n. 10, pag. 101101, mag. 2019, doi: 10.1103/PhysRevD.99.101101.
- [21] C. Braggio *et al.*, «New detectors for axions», in *Proceedings of INFN Workshop on Future Detectors — PoS(IFD2015)*, Aula Magna della Cavallerizza Reale, Torino, Italy, lug. 2017, pag. 032, doi: 10.22323/1.266.0032.
- [22] G. Caldarola, G. Carugno, E. Chyhyrynets, C. Pira, e F. Stivanello, «NbTi Coating of Microwave Resonant Cavities», pag. 2.
- [23] S. J. Asztalos *et al.*, «An Improved RF Cavity Search for Halo Axions», *Phys. Rev. D*, vol. 69, n. 1, pag. 011101, gen. 2004, doi: 10.1103/PhysRevD.69.011101.
- [24] J. I. Collar *et al.*, «CAST: A search for solar axions at CERN», pag. 6.
- [25] G. Ruoso *et al.*, «Searching for galactic axions through magnetized media: QUAX status report», *arXiv:1802.05552 [hep-ph, physics:physics]*, feb. 2018, Consultato: ago. 08, 2020. [In linea]. Available at: <http://arxiv.org/abs/1802.05552>.
- [26] D. Alesini *et al.*, «High quality factor photonic cavity for dark matter axion searches», *arXiv:2002.01816 [hep-ex, physics:physics]*, feb. 2020, Consultato: ago. 08, 2020. [In linea]. Available at: <http://arxiv.org/abs/2002.01816>.
- [27] N. Crescini *et al.*, «Operation of a ferromagnetic axion haloscope at $m_a = 58 \mu\text{eV}$ », *Eur. Phys. J. C*, vol. 78, n. 9, pag. 703, set. 2018, doi: 10.1140/epjc/s10052-018-6163-8.
- [28] D. Di Gioacchino *et al.*, «Microwave Losses in a DC Magnetic Field in Superconducting Cavities for Axion Studies», *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, vol. 29, n. 5, pagg. 1–5, ago. 2019, doi: 10.1109/TASC.2019.2897267.
- [29] S. K. Lamoreaux, K. A. van Bibber, K. W. Lehnert, e G. Carosi, «Analysis of single-photon and linear amplifier detectors for microwave cavity dark matter axion searches», *Phys. Rev. D*, vol. 88, n. 3, pag. 035020, ago. 2013, doi: 10.1103/PhysRevD.88.035020.
- [30] R. Barbieri *et al.*, «Searching for galactic axions through magnetized media: the QUAX proposal», *Physics of the Dark Universe*, vol. 15, pagg. 135–141, mar. 2017, doi: 10.1016/j.dark.2017.01.003.
- [31] I. A. Rudnev, S. V. Antonenko, D. V. Shantsev, e T. H. Johansen, «Dendritic flux avalanches in superconducting Nb₃Sn films», *Cryogenics*, vol. 43, n. 12, pagg. 663–666, dic. 2003, doi: 10.1016/S0011-2275(03)00157-7.
- [32] Y. Kitano, H. U. Nissen, e K. Kwasnitza, «High resolution electron microscopy of Nb₃Sn and its defects», *Cryogenics*, vol. 22, n. 12, pagg. 635–638, dic. 1982, doi: 10.1016/0011-2275(82)90069-8.
- [33] A.-M. Valente-Feliciano, «Superconducting RF materials other than bulk niobium: a review», *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 29, n. 11, pag. 113002, nov. 2016, doi: 10.1088/0953-2048/29/11/113002.
- [34] A. Godeke, «A review of the properties of Nb₃Sn and their variation with A15 composition, morphology and strain state», *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 19, n. 8, pagg. R68–R80, ago. 2006, doi: 10.1088/0953-2048/19/8/R02.
- [35] V. Palmieri, «SINTESI DI MATERIALI SUPERCONDUTTORI A15 IN SOSTITUZIONE DEL NIOBIO PER APPLICAZIONI IN CAVITÀ ACCELERATRICI SUPERCONDUTTIVE NELL'AMBITO DEL PROGETTO SPECIALE INFN "NUOVE TECNICHE DI ACCELERAZIONE"», pag. 131.
- [36] V. Palmieri, R. G. Sharma, e S. M. Deambrosis, «SUPERCONDUTTIVITA' IN RADIOFREQUENZA APPLICATA ALLE CAVITÀ ACCELERATRICI: I MATERIALI A15 COME POTENZIALE ALTERNATIVA AL NIOBIO», pag. 145.
- [37] A. A. Abrikosov, «The magnetic properties of superconducting alloys», *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 2, n. 3, pagg. 199–208, gen. 1957, doi: 10.1016/0022-3697(57)90083-5.

- [38] C. Antoine, M. Foley, e N. Dhanaraj, «Physical Properties of Niobium and Specifications for Fabrication of Superconducting Cavities», FERMILAB-TM-2503-TD, 1022786, lug. 2011. doi: 10.2172/1022786.
- [39] U. Pudasaini, G. V. Ereemeev, C. E. Reece, J. Tuggle, e M. J. Kelley, «Initial growth of tin on niobium for vapor diffusion coating of Nb₃Sn», *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 32, n. 4, pag. 045008, apr. 2019, doi: 10.1088/1361-6668/aafa88.
- [40] S. M. Deambrosis, N. Patron, A. Rossi, e V. Palmieri, «The Progress on Nb₃Sn and V₃Si», pag. 8.
- [41] A. Godeke, «A Review of the Properties of Nb₃Sn and Their Variation with A15 Composition, Morphology and Strain State», *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 19, n. 8, pagg. R68–R80, ago. 2006, doi: 10.1088/0953-2048/19/8/R02.
- [42] V. Palmieri, E. R. G. Sharma, e N. Pretto, «PREPARAZIONE E STUDIO DI FILM SUPERCONDUTTORI DI Nb₃Sn E V₃Si PER APPLICAZIONE IN CAVITÀ RISONANTI IN RADIOFREQUENZA», pag. 191.
- [43] G. Wu, «Nb/Cu, Nb₃Sn/Cu Thin Film Cavity», *G. Wu*, pag. 9.
- [44] M. N. Sayeed, U. Pudasaini, C. E. Reece, G. Ereemeev, e H. E. Elsayed-Ali, «Structural and superconducting properties of Nb₃Sn films grown by multilayer sequential magnetron sputtering», *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 800, pagg. 272–278, set. 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.06.017.
- [45] S. Posen e D. L. Hall, «Nb₃Sn superconducting radiofrequency cavities: fabrication, results, properties, and prospects», *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 30, n. 3, pag. 033004, mar. 2017, doi: 10.1088/1361-6668/30/3/033004.
- [46] S. Posen *et al.*, «Development of Nb₃Sn Coatings for Superconducting RF Cavities at Fermilab», *Proceedings of the 9th Int. Particle Accelerator Conf.*, vol. IPAC2018, pag. 3 pages, 2.282 MB, 2018, doi: 10.18429/JACOW-IPAC2018-WEPML016.
- [47] D. L. Hall, M. Liepe, J. T. Maniscalco, R. D. Porter, e C. University, «Surface Analysis of Features Seen on Nb₃Sn Sample Coupons Grown by Vapour Diffusion», pag. 4, 2017.
- [48] L. Xiao *et al.*, «The Study of Deposition Method of Nb₃Sn Film on Cu Substrate», *Proceedings of the 18th Int. Conf. on RF Superconductivity*, vol. SRF2017, pag. 3 pages, 0.696 MB, 2018, doi: 10.18429/JACOW-SRF2017-MOPB036.
- [49] D. O. Welch, G. J. Dienes, O. W. Lazareth, e R. D. Hatcher, «Defects and diffusion mechanisms in Nb₃Sn», *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 45, n. 11–12, pagg. 1225–1242, gen. 1984, doi: 10.1016/0022-3697(84)90021-0.
- [50] J. A. Thornton e D. W. Hoffman, «Stress-related effects in thin films», *Thin Solid Films*, vol. 171, n. 1, pagg. 5–31, apr. 1989, doi: 10.1016/0040-6090(89)90030-8.
- [51] D. M. Mattox, *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing*, 2. ed. Amsterdam: Elsevier, 2010.
- [52] G. Rosaz *et al.*, «DEVELOPMENT OF Nb₃Sn COATINGS BY MAGNETRON SPUTTERING FOR SRF CAVITIES», pag. 5.
- [53] E. A. Ilyina *et al.*, «Development of sputtered Nb₃Sn films on copper substrates for superconducting radiofrequency applications», *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 32, n. 3, pag. 035002, mar. 2019, doi: 10.1088/1361-6668/aaf61f.
- [54] A. Aspart e C. Z. Antoine, «Study of the chemical behavior of hydrofluoric, nitric and sulfuric acids mixtures applied to niobium polishing», *Applied Surface Science*, vol. 227, n. 1–4, pagg. 17–29, apr. 2004, doi: 10.1016/j.apsusc.2003.10.001.
- [55] C. Pira, «Nuove configurazioni da sputtering ad enhanced ionization discharge per film sottili di niobio in cavità acceleratrici per collider lineari di nuova generazione», Master dissertation, Università degli studi di Padova (Italy), 2006.
- [56] C. Pira, «Nb thick films in 6 GHz superconducting resonant cavities», PhD dissertation, Università degli studi di Padova (Italy).

- [57]A.Rettaroli, «*Characterization of superconducting resonant RF cavities for axion search with the QUAX experiment* », Master dissertation, Università degli studi di Roma tre (Italy), 2017-2018.
- [58]N.Pretto, « *Preparazione e studio di film superconduttori di Nb₃Sn e V₃Si per applicazione in cavità risonanti in radiofrequenza* », Master dissertation, Università degli studi di Padova (Italy), 2005-2006.
- [59]A.Konstantin, « *High temperature annealing for thermally diffused Nb₃Sn*», Master dissertation, Università degli studi di Padova (Italy), 2009-2010.

INDICE DELLE FIGURE

Figura 1-1 Stato Meissner per un materiale SC tipo II e curva di magnetizzazione dello stesso.[3].	3
Figura 1-2 Rappresentazione tridimensionale delle proprietà critiche fondamentali dei superconduttori, e illustrazione di alcuni campi di utilizzo[1].	8
Figura 2-1 Forma di una cavità generica (Pill-Box) e campi in essa[8].	10
Figura 2-2 Solo gli elettroni con momento confinato attraverso la lunghezza di penetrazione dell'effetto pelle è utile alla conduzione [3].	11
Figura 2-3 Principali fattori limitanti in cavità superconduttive[8].	14
Figura 2-4 Modello per un difetto termico isolato all'interfaccia Nb/Cu e relativo profilo di temperatura locale[14].	17
Figura 3-1 Cavità per assioni dopo il processo di sputtering con NbTi immagine di sinistra e centrale, a destra si osserva la pill-box in Nb che sarà utilizzata nei processi di dipping. [22]	21
Figura 3-2 Fattore di qualità Q_0 rispetto al campo magnetico esterno B per la cavità ibrida rame-NbTi, rispetto alla cavità di rame bulk (linea orizzontale blu). I punti ZFC sono misurati raffreddando la cavità prima di aumentare il campo. Nella seconda immagine sono riportati gli andamenti del quality factor per diverse tipologie di coating e cavità massive da 14,46 GHz TM_{110} . [28]	25
Figura 3-3 Stima della frequenza di crossing in funzione del campo applicato B[20].	25
Figura 3-4 A) Intrusione dendritica del flusso magnetico all'interno del superconduttore, B) è la medesima immagine magneto-ottica a campo più elevato, C) le frecce visualizzano il difetto lineare e si può notare come diversi rami dendritici siano bloccati a causa del pinning dato dal difetto. Le linee in grigio più scuro sono artefatti dovuti a dei domini del materiale[31].	27
Figura 4-1 Rappresentazione della cella unitaria di tipo A15 per il Nb ₃ Sn. Le catene di atomi "A" bisecano le facce del reticolo bcc[4].	30
Figura 4-2 Temperatura critica di transizione dei composti aventi struttura A15 in funzione della concentrazione elettronica Ne. In corrispondenza dei punti sperimentali viene specificato il nome del componente B, i simboli che compaiono in alto rappresentano i componenti A[3].	32
Figura 4-3 Confronto dei parametri che regolano la superconduttività di niobio e Nb ₃ Sn[4].	33
Figura 4-4 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[34, pag. 3], [40].	34
Figura 4-5 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[40, pag. 3], [41].	36
<i>Figura 7-1 Sono presentati tutti gli elementi che compongono il sistema da vuoto utilizzato in questo lavoro di tesi. SISTEMA DA VUOTO: a) camera principale compresa delle due fornaci esterne e del crogiolo interno. b) zona provvista di camicia ad acqua per il raffreddamento. C) flange per l'inserimento delle termocoppie, per il pompaggio e per la zona dei vacuometri. d e d') zona dei vacuometri, full range e Pirani. e) valvola di shot off</i>	

<i>per il venting con azoto del sistema. f) zona di ancoraggio delle termocoppie alla L metallica per non interferire con il processo. g) valvola gate elettropneumatica normalmente chiusa. h) pompa turbomolecolare collegata tramite tubazione a soffiello ad l) valvola manuale per poi proseguire con la valvola di vuoto rozzo elettropneumatica normalmente chiusa ed i) pompa rotativa scroll a secco.</i>	60
<i>Figura 7-2 Sistema per dipping LTD sviluppato per la creazione di target e ricoprimenti in Nb₃Sn.</i>	61
<i>Figura 7-3 Immagini relative alle suddivisioni del sistema in Zona 1, Zona 2, Zona 3. Sono illustrate le numerazioni delle fasce, quelle f sono collegate insieme alla box.</i>	62
<i>Figura 7-4 Switch necessari all'apertura e chiusura delle valvole e all'accensione della scroll.</i>	63
<i>Figura 7-5 Schema dei collegamenti elettrici all'interno della box. Il wall si riferisce ad una serie di 4 prese ad 1 fase collegate in serie nel retro della box, inoltre è presente una presa a 5 fasi per eventualmente poter collegare anche il baking. Per la scroll è prevista una presa dedicata.</i>	63
<i>Figura 7-6 Immagine a sinistra relativa al manipolatore completo di portacampione, immagine a destra relativa al supporto dei campioni. I numerosi fori consentono allo stagno fuso di attraversare il portacampione evitando l'effetto pistone. A destra si osserva il manipolatore su cui è installato il supporto in niobio.</i>	64
<i>Figura 7-7 A sinistra fornace upper che opera all'aria. Destra fornace upper (blu) e lower (bianca) nella configurazione per il dipping; le parti scoperte della camera in inconel vengono schermate con mattoni refrattari per permettere un miglior mantenimento della temperatura.</i>	64
<i>Figura 7-8 immagine relativa alle staffe in inconel per tenere le termocoppie ancorate alla parete della camera principale. A sinistra disegno finale delle tre sezioni collegate, a destra immagine dove si può vedere la parte finale della staffa che si tuffa nella camera e mantiene ancorate le termocoppie. Per rimuovere il crogiolo è necessario prima rimuovere tale staffa.</i>	65
<i>Figura 7-9 Rappresentazione schematica del processo con annealing in presenza di vapori (definito ad 1 step).</i>	66
<i>Figura 7-10 rappresentazione schematica del processo con annealing in assenza di vapori (definito a 2 step).</i>	67
<i>Figura 7-11 Schema generale del processo ibrido con pre-anodizzazione, il campione azzurro si riferisce al substrato anodizzato. La fornace inferiore nello step di annealing in assenza di vapore è mantenuta a 400°C.</i>	68
<i>Figura 7-12 Schema del processo a multi-step, il campione pre-anodizzato è indicato in azzurro. La fornace negli step di annealing senza vapore è posta a 400°C e la pressione in camera è 10⁻⁷ mbar.</i>	70
<i>Figura 7-13 Metodologia adottata per lo svuotamento dello stagno residuo nel crogiolo.</i>	71
<i>Figura 7-14 Dilatazione dello stagno ad alta temperatura per il processo LTD.</i>	71
<i>Figura 7-15 Sinistra immagine relativa al posizionamento di tre campioni sul supporto per dipping e successivo annealing. Destra campioni relativi al primo processo dopo l'estrazione dalla camera.</i>	72
<i>Figura 7-16 Campioni Nb 3mm prima e dopo il lavaggio in ultrasuoni.</i>	73

Figura 7-17 Campione a sinistra successivo alla BCP ed al processo di anodizzazione 20V per 5 minuti. Campione a destra immediatamente successivo a 10 minuti di BCP soluzione 1:1:2.	74
Figura 8-1 Micrografia SEM relativa al campione numero 18 a sinistra e 14 a destra, si notano zone diverse del film. Da destra nel campione 18 si nota la presenza della resina, successivamente il film desiderato, al centro sono presenti fasi ricche in niobio, un'ulteriore zona substechiometrica in Sn ed infine il niobio massivo a sinistra. Nel campione 14 dall'alto si nota la resina, una zona in cui non vi è l'adesione del film e successivamente il film A15.79	79
Figura 8-2 Variazione della percentuale in massa di stagno partendo dalla superficie del film al Nb bulk del campione. Dati ricavati tramite l'analisi EDS.	80
Figura 8-3 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. Lo spettro è a scopo illustrativo in quanto non è possibile analizzare i campioni nuovamente al diffrattometro dato che sono stati tagliati ed inglobati in resina per l'osservazione al SEM[58].	80
Figura 8-4 Campione 33 realizzato da N.Pretto, annealing resistivo effettuato in assenza di crogiolo aprendo il sistema da vuoto[58].	82
Figura 8-5 Spettro di diffrazione normalizzato prodotti con metodo "2 step". Gli indici che non presentano riferimenti sono relativi alla fase Nb ₃ Sn[58].	82
Figura 8-6 micrografia SEM in sezione del campione 41-3.	83
Figura 8-7 Grafico relativo alla variazione dello Sn% dall'analisi EDS lungo lo spessore del film a partire dalla superficie.	83
Figura 8-8 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[58].	84
Figura 8-9 Materiale contaminato del crogiolo, la forma è essenzialmente dovuta alla porosità del crogiolo in allumina.	85
Figura 8-10 Micrografia SEM dei campioni 2-2 res e 1-2 res con tempi di 2 e 5 minuti.	86
Figura 8-11 Micrografia SEM del campione in Nb dopo BCP.	87
Figura 8-12 Schema riassuntivo del processo 1 Step, le fornaci nello step di annealing sono entrambe accese alla temperatura target.	88
Figura 8-13 Micrografia SEM relativa al campione 2 ad ingrandimento 100 micron Sx e 50 micron dx ottenuto con metodologia ad uno step.	89
Figura 8-14 Micrografia al SEM della sezione del campione 2 dopo trattamento in BCP per immersione. Facci relativa all'interno del crogiolo.	90
Figura 8-15 Percentuale in massa di Sn lungo la sezione del film prodotto con processo 1 step.	90
Figura 8-16 Spettro XRD del campione 2.	91
Figura 8-17 Schema riassuntivo del processo a 2 Step, nell'annealing la fornace inferiore è spenta per eliminare il flusso di stagno.	92
Figura 8-18 Micrografia del campione 3 ottenuto con processo a doppio step. La superficie è priva di trattamenti.	93
Figura 8-19 Micrografia al SEM della sezione del campione 3 a vari ingrandimenti, si nota l'inizio della densificazione del film e la perdita della caratteristica forma allungata dei cristalliti.	93

Figura 8-20 Grafico relativo alla percentuale in massa lungo la cross section del campione 3.	94
Figura 8-21 Spettro XRD del campione 3, fascio incidente tangente ad un drop.	94
Figura 8-22 Schema riassuntivo del processo ibrido, è presente l'annealing con vapore e successivamente senza.	96
Figura 8-23 Micrografia SEM relative al campione 1.	97
Figura 8-24 Campione 1 trattato con BCP 1:1:2 per immersione, immagine relativa alla sezione della faccia esposta verso l'interno del crogiolo.	97
Figura 8-25 Grafico relativo alla variazione di Sn% lungo la sezione del film del campione1 condotta con l'EDS.	98
Figura 8-26 Spettro XRD del campione 1.	98
Figura 8-27 Schema riassuntivo dei processi ibridi. Lo step di nucleazione e coating è valido per il campione anodizzato (rappresentato in azzurro). L'annealing avviene prima in presenza di vapore e poi in assenza, in realtà la fornace lower è lasciata a 400°C per consentire una migliore stabilità della fornace superiore (Pprocess 10^{-7} mbar). Per il campione 1 si parte dallo step di termalizzazione.	100
Figura 8-28 Micrografie SEM relative al campione 6 ottenuto con metodologia ibrida. L'immagine a 100µm è relativa alle zone scure dell'immagine a 500µm, mentre l'ultima immagine si riferisce alle zone chiare.	101
Figura 8-29 Micrografie SEM del campione 7 anodizzato, l'immagine b) è relativa alle zone più scure dell'immagine a), mentre c) è relativa alle zone più chiare.	102
Figura 8-30 Micrografia SEM del campione 6.	102
Figura 8-31 Analisi della composizione di Sn % in massa lungo la sezione del campione. ...	103
Figura 8-32 Micrografia SEM del campione 7.	103
Figura 8-33 Sn% in massa lungo la sezione del film.	104
Figura 8-34 Spettro XRD del campione 6 e del campione 7.	104
Figura 8-35 Schema del processo ibrido utilizzato per i campioni 8 e 9, nell'immagine il campione azzurro (9) fa riferimento al sample anodizzato. La variazione significativa oltre ai diversi tempi di annealing in presenza ed assenza di vapore è il rate di raffreddamento. In questo processo il campione è portato nella zona fredda ed è immesso un flusso di argon tramite una valvola a spillo regolabile. Il gas è lasciato all'interno chiudendo la gate per 2 ore e mezza (pressione 1 mbar). . 1 ora è sufficiente per portare la T a circa 180°C. Successivamente si continua a pompare il sistema.	106
Figura 8-36 Micrografie relative al campione 8, a) e b) sono relative alla zona centrale del campione; l'immagine c) è relativa all'estremo inferiore dove solitamente è presente la goccia.	107
Figura 8-37 Micrografia SEM del campione 8.	107
Figura 8-38 Andamento dello Sn% lungo lo spessore del campione 8. I primi punti sono difficili da determinare a causa dell'inquinamento da cromo.	108
Figura 8-39 Micrografia SEM del campione 9 anodizzato. A sinistra zona centrale del campione e a destra zona relativa al margine inferiore (assenza di goccia).	108
Figura 8-40 Micrografia SEM del campione 9.	109
Figura 8-41 Spettri XRD del campione 8 e del campione 9.	110
Figura 8-42 Schema del processo Multi-Step. Il campione azzurro rappresenta il campione anodizzato. Gli step di annealing con vapore ed in assenza sono ripetuti 2 volte. La fornace	

inferiore nello step senza vapore è comunque mantenuta a 400°C. Il raffreddamento è effettuato solo con l'ausilio della camicia ad acqua.	111
Figura 8-43 Micrografai al SEM relative al campione 4.	112
Figura 8-44 Campione 5 anodizzato 70nm ottenuto nello stesso processo multi-step.	112
Figura 8-45 Immagini superiori relative alla sezione del campione 4, immagine inferiore relativa al lato esposto all'interno del crogiolo nella fase di dipping del campione5.	113
Figura 8-46 Variazione della composizione entro lo spessore.....	113
Figura 8-47 Micrografia SEM sezione del campione 5.....	114
Figura 8-48 Composizione in massa dello stagno entro lo spessore del film.	114
Figura 8-49 Spettro XRD del campione 4.	115
Figura 8-50 Spettro relativo al campione 5 ottenuto con metodo multi-step con anodizzazione.....	115
Figura 9-1 Da sinistra i campioni 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2 ed 1 ottenuti con i vari processi.....	118
Figura 9-2 a) Magnetron per deposizioni sputtering con target da un pollice, b) target da 1 pollice da depositare con LTD, c) cavità per assioni con il supporto per processo LTD.	123

INDICE DELLE TABELLE

Tabella 1 elenco dei campioni sintetizzati.....	70
Tabella 2 <i>Campioni più significativi realizzati con il processo 1 step da N.Pretto in un precedente lavoro e caratterizzati nuovamente in questo lavoro sperimentale [58].</i>	78
Tabella 3 Tabella dei campioni più significativi 2 step realizzati da N.Pretto in precedenza e caratterizzati nuovamente in questo lavoro sperimentale[58].	81
Tabella 4 <i>Tabella dei campioni più significativi ibridi realizzati da N.Pretto in precedenza e caratterizzati nuovamente in questo lavoro sperimentale[58].</i>	82
Tabella 5 relativa ai parametri del processo 1 Step.	88
Tabella 6 relativa ai parametri utilizzati nel processo 2 Step.....	92
Tabella 7 relativa ai processi ibridi sviluppati, nel campione 6 la nucleazione ed il coating si intendono sporadici.	96
Tabella 8 riferita ai processi ibridi che prevedono la prenucleazione.....	100
Tabella 9 riferita alla variante del processo ibrido utilizzata per i campioni 8 e 9.....	106
Tabella 10 riferita alla variante del processo ibrido utilizzata per i campioni 4 e 5.....	111
Tabella 11 riassuntiva delle caratteristiche finali dei processi indagati in questo lavoro sperimentale. La composizione media di Sn è stimata sulla base dei risultati dell'EDS e dalla posizione negli spettri XRD utilizzando l'eq 6-2. Un errore plausibile sulla composizione è del 5%. I valori riportati vogliono essere un riferimento sulla capacità del processo di aumentare o diminuire il contenuto di Sn rispetto ad un altro processo.	119