

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

FACOLTÀ DI SCIENZE MM.FF.NN.

Corso di Laurea in Scienza dei Materiali

TESI DI LAUREA

TECNICHE DI PLASMA ETCHING PER ULTRA-PULIZIA DA
CONTAMINAZIONE RADIOATTIVA DI U E Th CON RELATIVA
CARATTERIZZAZIONE LA-ICPMS NELL'AMBITO
DELL'ESPERIMENTO CUORE PER LO STUDIO DEL
DECADIMENTO DOPPIO BETA DEL Te

Relatore: Prof. V. Palmieri

Correlatore Dott. G.Keppel

Candidato: Paolo Menegatti

N° matr.: 437619/MT

Anno Accademico 2004-05

SOMMARIO:

INTRODUZIONE.....	VII
0.1 La determinazione della massa del neutrino	VII
0.2 CUORE	IX
0.2.1 MiDBD e CUORICINO.....	X
0.3 Il singolo rivelatore di CUORE.....	XI
0.3.1 I bolometri.....	XI
0.4 Il problema della contaminazione radioattiva.....	XIV
0.4.1 Contaminazione massiva (o di bulk).....	XIV
0.4.2 Contaminazione di superficie.....	XV
0.5 Materiali impiegati	XVI
0.5.1 Il piombo romano.....	XVII
0.6 Ringraziamenti	XVIII
CAPITOLO 1.....	3
Trattamenti di superficie per ultra-pulizia da contaminanti radioattivi dei componenti di CUORE.....	3
1.1 Presentazione delle tecniche di pulizia.....	3
1.1.1 Pulizia mediante abrasivi.....	4
1.1.2 Pulizia chimica.....	5
1.1.3 Pulizia elettrochimica	5
1.1.4 Pulizia in ultrasuoni	7
1.1.5 Pulizia con plasmi	7
1.1.6 Pulizia in raggio ionico (<i>Ion-beam cleaning</i>)	9
1.1.7 Altre tecniche di pulizia.....	11
1.1.8 L'operazione di <i>rinsing</i> , l'asciugatura e il degassaggio	13
1.2 Protocollo di pulizia proposto	14
CAPITOLO 2.....	17
Applicazione dei plasmi alle operazioni di ultra-pulizia.....	17
2.1 Teoria del plasma.....	17
2.1.1 Potenziale di plasma	19
2.1.2 Accensione e mantenimento del plasma.....	21
2.1.3 Confinamento magnetico	24
2.2 Configurazione a confinamento assiale	27
2.2.1 Confinamento magnetico assiale con specchi elettrostatici	27
2.2.2 Confinamento assiale con confinamento a bottiglia	28
CAPITOLO 3.....	31
Strumenti utilizzati per la ultra-pulizia dei componenti di CUORE.....	31
3.1 LA-ICP-MS	31
3.1.1 Principio di funzionamento.....	32
3.1.2 La camera di ablazione.....	33
3.1.3 La torcia al plasma (ICP)	35
3.1.4 L'interfaccia	37
3.1.5 Ottiche di collimazione	38
3.1.6 Filtro di massa e rivelatore.....	39
3.1.7 Rivelatore a dinodi discreti	40
3.2 Il sistema da vuoto: ion cleaning device (ICD).....	42

3.2.1	Configurazione iniziale.....	42
3.3	Descrizione dei sottosistemi impiegati in ICD	44
3.3.1	La criopompa e il sistema di pompaggio preliminare	44
3.3.2	Il sistema di baking.....	46
3.3.3	Alimentatori dei magneti.....	47
3.3.4	Vacuometri	47
3.3.5	Impianto del gas.....	47
 CAPITOLO 4		49
Progettazione degli apparati di pulizia.....		49
4.1	Progettazione delle bobine magnetiche.....	49
4.2	Modifiche apportate al sistema da vuoto.....	56
 CAPITOLO 5		65
Tecniche sperimentali.....		65
5.1	Cenni preliminari e convenzioni.....	65
5.2	Preparazione dei campioni	66
5.2.1	Pulizia meccanica	67
5.2.2	Trattamento chimico	70
5.2.3	Trattamento in plasma	71
5.3	Analisi elementale con LA-ICP-MS.....	73
5.4	Misura del volume di rame eroso	74
5.4.1	Segnale del Cu	80
5.4.2	Taratura del segnale CuAr	83
5.5	Misura di Th e U mediante confronto con standard interno.....	84
5.5.1	Analisi dei livelli di contaminazione.....	85
5.5.2	Confronto fra pulizia CUORE e CUORICINO.....	85
5.6	Mappatura della superficie.....	89
 CAPITOLO 6		91
Calibrazione del segnale con Er impiantato.....		91
6.1	La tecnica sperimentale.....	91
6.1.1	Analisi semiquantitativa del Th con standard Er.....	92
 CAPITOLO 7		97
Strategia di sviluppi futuri finalizzati alla pulizia su larga scala.....		97
7.1	Plasmi ECR	97
7.1.1	Accoppiamento di energia e bilancio energetico.....	98
7.1.2	Il confinamento magnetico.....	101
7.1.3	Configurazioni possibili	102
7.2	Componenti per la generazione delle microonde.....	106
7.2.1	Magnetron.....	106
7.2.2	Guide d'onda	107
7.2.3	Circolatore e carico fasullo	108
7.2.4	Adattatore di impedenza.....	109
7.2.5	Accoppiatore direzionale	110
7.2.6	Power meter.....	111
7.3	Apparato di produzione delle microonde.....	111
7.4	La finestra di immissione della radiofrequenza.....	113

CAPITOLO 8.....	117
Conclusioni e sviluppi futuri.....	117
8.1 Conclusioni.....	117
8.2 Sviluppi futuri.....	119
APPENDICI.....	121
A – Il foglio di calcolo di MatCad.....	121
B- Simulazioni al FEMMe.....	124

Introduzione

Verrà introdotto il problema della determinazione della massa del neutrino, seguito dalla presentazione delle iniziative avanzate dall'INFN per la soluzione di questo problema: MiDBD, CUORICINO e CUORE. Saranno anche analizzati i principi di costruzione e di funzionamento di CUORE, con un particolare accento sui problemi della contaminazione radioattiva e sui materiali impiegati

0.1 La determinazione della massa del neutrino

Recentemente, gli esperimenti di oscillazione dei neutrini (ossia il fenomeno per cui un neutrino di una specie si trasforma in un'altra specie), hanno dimostrato inequivocabilmente che essi neutrini sono dotati di massa, ma questa tipologia di misure non può, per la natura stessa del fenomeno delle oscillazioni, fissarne il valore. Per questo dobbiamo rivolgerci ad altre indagini sperimentali, quali la misura del tempo di dimezzamento del doppio decadimento beta.

Il decadimento beta è una forma di radioattività presente in numerosi nuclei atomici, scoperta oltre 100 anni fa e descritta nel 1933 da Enrico Fermi come dovuta alla trasformazione di un neutrone del nucleo in un protone con la creazione contemporanea di un elettrone e di un antineutrino-elettrone.

Il doppio decadimento beta (DBD) consiste nell'occorrenza simultanea di due decadimenti beta nello stesso nucleo: è un processo estremamente raro e osservato in alcuni nuclidi con vite molto lunghe, dell'ordine dei 10^{20} - 10^{21} anni.

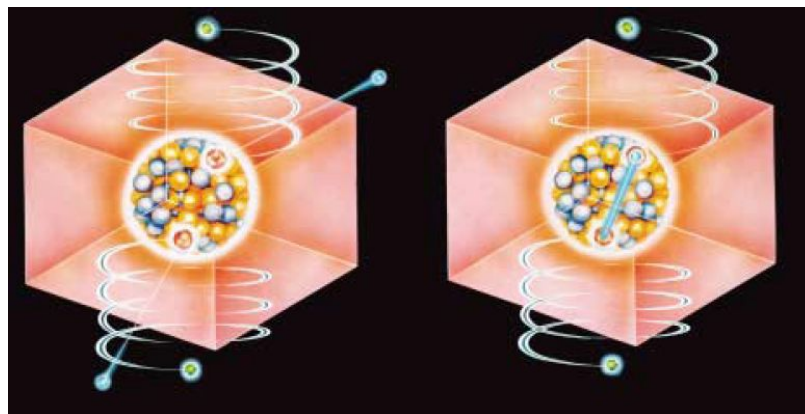


Figura 0.1 Rappresentazione artistica di un doppio decadimento beta: a sinistra con emissione di due elettroni e due neutrini, e a destra con emissione di due elettroni senza neutrini. Questo ultimo caso è possibile solo nel caso in cui il neutrino sia dotato di massa: in questo

+caso il decadimento avviene tramite lo scambio di un neutrino virtuale^[1]

Con riferimento alla Figura 0.1, vediamo come siano possibili due tipi di decadimento doppio beta: uno con emissione di due elettroni e di due neutrini, e uno senza emissione di neutrini, tramite lo scambio di un neutrino cosiddetto “di Majorana”.

La formula che ci permette di capire come l’osservazione e la misura del tempo di dimezzamento del decadimento doppio beta sia collegata alla massa del neutrino è la seguente:

$$\langle M_\nu \rangle = \infty \frac{1}{\tau} \quad \text{Eq. 0.1}$$

in cui M_ν è un’espressione per la massa del neutrino in oggetto (data dalla combinazione lineare delle masse dei tre tipi di neutrini esistenti pesate con valori ricavabili dallo studio delle oscillazioni) mentre τ è la vita media del nuclide.

Attualmente, il limite sperimentale su $\langle M_\nu \rangle$, proveniente dalla mancata osservazione del doppio decadimento beta senza emissione di neutrini è di circa 1 eV. I due esperimenti più sensibili, entrambi ospitati dai Laboratori Nazionali del Gran Sasso, studiano i nuclidi ^{76}Ge e ^{130}Te ponendo a $\langle M_\nu \rangle$ un limite rispettivamente di 0,5 eV e 2 eV.

Queste ricerche sono molto difficili: bisogna essere sensibili a vite medie dell’ordine di $10^{23} \div 10^{25}$ anni per porre a $\langle M_\nu \rangle$ limiti dell’ordine di 1eV, e per migliorare di un fattore 10 la sensibilità di questo parametro, il numero di nuclidi sotto osservazione deve aumentare, a parità di condizioni, di un fattore 10^4 .

Ma quanto ci si aspetta che valga la massa del neutrino? Dai risultati ottenuti studiando le oscillazioni si è concluso che nella peggiore delle ipotesi $\langle M_\nu \rangle$ potrebbe essere di qualche meV, troppo bassa per essere rilevata anche dagli esperimenti di prossima generazione, mentre nel caso più favorevole la massa del neutrino si aggirerebbe attorno ai 50 meV, e quindi accessibile.

E’ quest’ultima possibilità che ha portato alla nascita di diversi progetti per la misura del doppio decadimento. Da una parte troviamo gli esperimenti basati sull’arricchimento isotopico della massa sensibile di ^{76}Ge , MAJORANA e GENIUS; il problema principale di questi progetti è il costo proibitivo dell’arricchimento isotopico della tonnellata di Ge richiesto per creare il rivelatore.

Molto più abbordabile (un fattore 10 meno costoso), è l’esperimento CUORE (Cryogenic Underground Observatory for Rare Events) ai laboratori del Gran Sasso, che consiste in un rivelatore che include nella sua composizione chimica il nucleo di interesse, in modo che sia anche la sorgente del fenomeno.

L'energia deposta dai due elettroni emessi nel decadimento, ben determinata e pari al valore di energia di transizione del processo, formerebbe un picco nello spettro di energia raccolto e costituirebbe la firma inequivocabile del fenomeno^[1].

0.2 CUORE

CUORE è un progetto internazionale che unisce gruppi INFN quali le sezioni di Milano, Firenze, e laboratori nazionali quali Gran Sasso e Legnaro, oltre che istituti di Berkeley e South Carolina (USA), Leida (Olanda) e Saragozza (Spagna).

Il rivelatore di CUORE consiste in una schiera di 998 bolometri di TeO_2 disposti in una configurazione cilindrica di 19 torri da 52 cristalli ciascuna. (Figura 0.2).

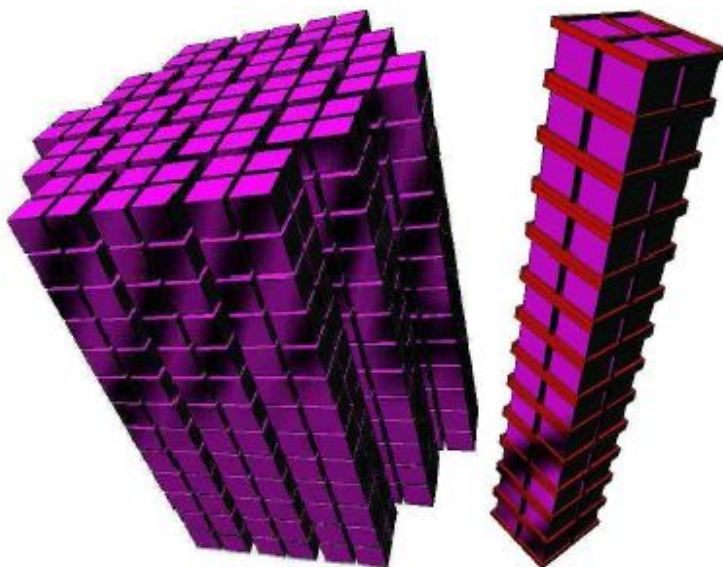


Figura 0.2 Il rivelatore di CUORE (sinistra) e un delle 19 torri con l'intelaiatura in rame in evidenza^[2]

Il principio di funzionamento dei bolometri è basato sul fatto che, essendo il TeO_2 un materiale dielettrico e diamagnetico, in accordo con la legge di Debye la capacità termica di un singolo cristallo a temperatura dell'ordine di qualche mK è sufficientemente bassa da fare in modo che un piccolo rilascio di energia in un cristallo provochi un misurabile aumento di energia.

Il telaio di rame e le pareti del criostato cui è collegato fungono da pozzo di calore, mentre i supporti in teflon con cui i singoli elementi sono fissati al telaio provvedono la sufficiente impedenza termica per impedire un troppo rapido raffreddamento dei bolometri.

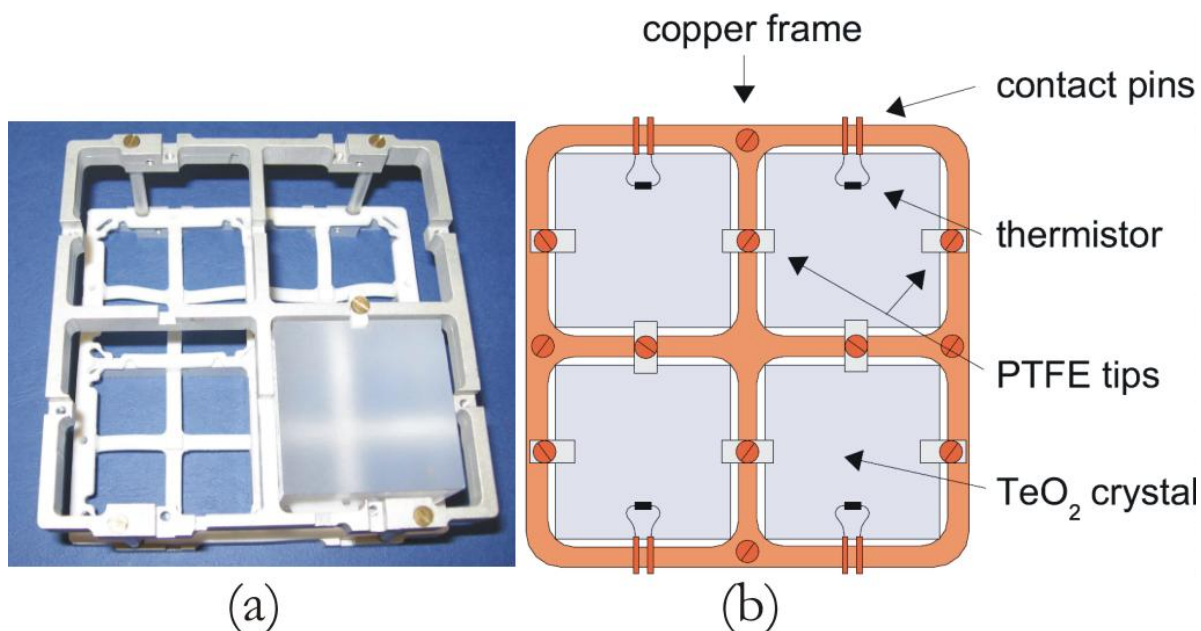


Figura 0.3 (a) Prototipo in alluminio del modulo a quattro rivelatori che costituisce l'unità di base. Si nota che i cristalli sono tenuti in posizione da una struttura in teflon, che ne impedisce il contatto col metallo. Tredici di questi moduli formano la torre visibile a destra in Figura 0.2. (b)^[2] Schema del modulo assemblato.

0.2.1 MiDBD e CUORICINO

Naturalmente, un esperimento complesso come CUORE non è stato impostato senza prima una prototipizzazione, che è consistita in due esperimenti atti a verificare l'efficienza del processo di rivelazione e la fattibilità del progetto finale.

L'esperimento MiDBD, in funzione nella sala A dei Laboratori Nazionali del Gran Sasso fino al dicembre del 2001 è solo l'ultimo di una serie di esperimenti sui decadimenti DBD del ¹³⁰Te senza emissione di neutrini, e l'idea di CUORE ne è l'ideale seguito.

Infatti, i miglioramenti nelle prestazioni dei rivelatori, ottenuti nel corso degli anni di misure con masse sensibili sempre crescenti, hanno portato a esperimenti con rumori di fondo sempre in diminuzione ed hanno dimostrato la competitività di questa tipologia di calorimetri rispetto ad altri metodi di indagare il DBD.

MiDBD è consistito in una schiera di 20 cristalli di TeO₂ di 3×3×6 cm³ per una massa totale di 6,8 kg mantenuta a 10 mK; nel corso del ciclo operativo gli sforzi vennero focalizzati per caratterizzare il rumore di fondo e per trovare la configurazione di schermature ottimale.

Le conoscenze così acquisite, unite alla possibilità di sfruttare l'apparato criogenico messo a punto con MiDBD per ospitare una versione ridotta di CUORE, ha portato all'esperimento CUORICINO, costituito da una singola torre di cristalli (Figura 0.2).

Approvato nel 2001, CUORICINO è il più sensibile esperimento sul DBD del ^{130}Te senza emissione di neutrini.

0.3 Il singolo rivelatore di CUORE

I cristalli di TeO_2 sono prodotti dallo Shanghai Institute for Ceramics (SICCAS). Il singolo rivelatore è un cubo di 5 cm di lato, cresciuto da polveri ultrapure di ossido e lucidato in superficie. Fra i vari possibili composti del Tellurio la scelta è ricaduta su questo in quanto è dimostrato che ripetuti cicli termici non danneggiano il materiale. Il motivo per cui è stato scelto proprio il Te, è che presenta un'elevata abbondanza naturale dell'isotopo ^{130}Te (34.08%), che da luogo al decadimento doppio beta: questo implica che è possibile impiegare il semimetallo senza bisogno di costosissimi processi di arricchimento.

La struttura cristallina del TeO_2 è tetragonale, e i cubi sono stati cresciuti lungo l'asse c ; i due assi perpendicolari a questo sono cristallograficamente equivalenti, il che implica una differenza di durezza superficiale fra le facce $\langle 001 \rangle$, $\langle 00\bar{1} \rangle$ e le altre quattro in zona con l'asse c , con conseguente complicazione delle operazioni di lucidatura.

La temperatura di Debye per un singolo cristallo è stata misurata espressamente per il progetto CUORE ed è stata valutata in 232 K, contraddicendo così il valore di 272 K dato dalla letteratura. Da questo valore si è potuto poi calcolare il calore specifico di un monocristallo di 750 g di TeO_2 , che a 10 mK è pari a 2.3×10^{-9} J/K.

0.3.1 I bolometri

In prima approssimazione un bolometro è definibile come un calorimetro che misura l'energia depositata da una singola particella interagente attraverso il corrispondente incremento di temperatura.

Questo è possibile utilizzando materiali adatti (cristalli dielettrici, nel caso di CUORE), e facendo funzionare il rivelatore a temperatura molto basse (usualmente al di sotto dei 100 mK) in un criostato.

Affinché l'energia dell'impatto di una singola particella si traduca in un aumento sensibile di temperatura, è necessario che i cristalli abbiano una capacità termica molto bassa; la legge di Debye ci viene in aiuto: essa afferma che la capacità termica di un monocristallo dielettrico e diamagnetico a bassa temperatura è proporzionale a $(T/T_D)^3$, T_D essendo la temperatura di Debye,

facendo in modo che a temperature sufficientemente basse un piccolo aumento di energia porti a un incremento misurabile di temperatura.

In un modello molto semplificato, in cui tutti i fononi primari sono sottoposti al processo di termalizzazione è possibile stimare la risoluzione in energia ottenibile. In questo caso la risoluzione è limitata dalle fluttuazioni nel contenuto in energia della massa di rilevazione.

Nel caso di un cristallo di TeO_2 di 1 Kg operante a 10 mK, è possibile misurare eventi dell'ordine del MeV con una risoluzione di 20 eV. Bisogna però sottolineare che questo valore teorico è un valore limite che quindi non tiene conto di altre fonti di energia e fluttuazioni (stati metastabili elettrone-lacuna, per esempio) che peggiorano la risoluzione, e che devono essere quindi minimizzate.

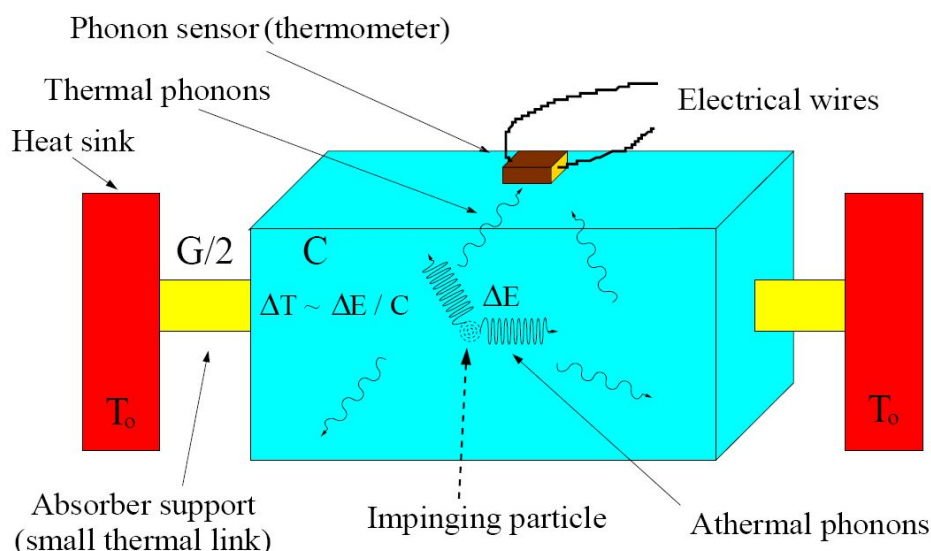


Figura 0.4 Schema di funzionamento di un bolometro. Il rosso rappresenta il telaio di Cu, mentre il giallo identifica il distanziale in Teflon.^[2]

Oltre a tutto ciò, è necessario tenere in considerazione anche fluttuazioni di temperatura che portano a variazioni nel guadagno del sensore.

Un bolometro è costituito di tre componenti principali (Figura 0.4):

Assorbitore di particelle: è la massa sensibile dell'apparecchio, sulla quale le particelle depositano la loro energia. Possono essere costituiti da ogni materiale compatibile con le operazioni di raffreddamento e di pompaggio. La massa può variare da qualche microgrammo a circa un chilogrammo. Nel caso del TeO_2 i limiti di massa sono stati posti dalla tecnologia di crescita del monocristallo.

Sensore di temperatura: è un componente cruciale del rivelatore termico, necessario per misurare l'aumento di temperatura dovuto all'interazione della particella. Attualmente vengono usati termistori a semiconduttori fortemente drogati, che hanno il vantaggio di essere fabbricati in serie con grande riproducibilità. Il principio di funzionamento di un termistore si basa sul fatto che la sua resistenza elettrica è fortemente dipendente dalla temperatura a cui si trova secondo un andamento esponenziale del tipo:

$$\rho = \rho_0 e^{\left(\frac{T_0}{T}\right)^\gamma} \quad \text{Eq. 0.2}$$

in cui ρ è la resistività T è la temperatura, e ρ_0 , T_0 e γ dipendono dal livello di drogaggio.

Buoni resistori richiedono un profilo di drogaggio altamente omogeneo, e questo è ottenuto per irraggiamento con neutroni termici.

I termistori, tagliati in striscioline da $3 \times 3 \times 1 \text{ mm}^3$ sono collegati alla massa misurante tramite nove spot di colla epossidica le cui dimensioni sono controllate elettronicamente per avere un diametro compreso fra 0,4 e 0,7 mm e uno spessore di $50 \text{ }\mu\text{m}$. Lo stretto controllo di questi parametri è fondamentale per assicurare a ciascun elemento del rivelatore una uguale impedenza termica all'interfaccia cristallo-termistore.

Per garantire un'uguale risposta in ogni singolo rivelatore, è stata effettuata una calibrazione della curva di risposta mediante l'iniezione di una quantità conosciuta di energia tramite riscaldatori a effetto Joule.

Il cablaggio del sistema è stato effettuato tramite filo di oro da $50 \text{ }\mu\text{m}$ di diametro.

Contatto termico: dipende principalmente dal modo in cui il cristallo massivo è collegato alla struttura (pozzo di calore). Il montaggio dei cubi di TeO_2 è cruciale per la prestazione del rivelatore, e deve soddisfare una quantità di criteri talvolta contraddittori:

- 1) Il cristallo deve essere rigidamente assicurato al telaio per prevenire dissipazione di energia causata da inevitabili vibrazioni, che possono impedire al cristallo di raggiungere le basse temperature e che possono produrre un rumore a bassa frequenza.
- 2) la conduttanza termica del pozzo di calore (il telaio in rame), deve essere abbastanza bassa per ritardare il raffreddamento del cristallo dopo il riscaldamento dovuto a un impulso, in modo che la temperatura decresca molto più lentamente di quanto non salga.

3) Comunque, la conduttanza termica deve essere abbastanza alta da garantire un raffreddamento efficiente

4) Il telaio deve compensare le differenze di espansione termica dei vari materiali usati.

Per CUORE sono stati utilizzati solo due materiali: Cu e PTFE (Teflon). Il rame ha conducibilità termica e calore specifico sufficientemente alti per costituire un ideale bagno termico, oltre ad avere eccellenti proprietà meccaniche e lavorabilità.

Il PTFE è usato tra cristalli e telaio di rame, e compensa le differenze di espansione termica fra Cu e TeO₂. Ha una bassa conduttanza termica e un basso tasso di dispersione termica.

0.4 Il problema della contaminazione radioattiva.

Attualmente il fondo radioattivo registrato nel criostato in cui funziona CUORICINO si attesta attorno 0,1 conteggi/(KeV×Kg×anno). Lo scopo ultimo di CUORE è di ottenere un conteggio di fondo all'interno dell'intervallo 0,001÷0,01 conteggi/(KeV×Kg×anno) nell'intorno della transizione corrispondente al decadimento $\beta\beta$ dell'isotopo ¹³⁰Te (2528 KeV).

Dal momento che la maggior parte dell'informazione iniziale sull'interazione della particella con il rivelatore è cancellata dal processo di termalizzazione (posizione, momento e tipo di interazione), i rivelatori criogenici sono sensibili solo all'energia totale depositata dall'evento, che può essere misurata molto accuratamente, come riportato nel paragrafo precedente, ma non possono distinguere fra eventi avvenuti alla superficie o all'interno dei cristalli, il che impedisce di discernere fra un segnale dovuto al decadimento $\beta\beta$ da uno dovuto ad altri fenomeni che nel complesso vanno a costituire il rumore di fondo.

Nel corso dell'esperimento MiDBD una analisi del fondo, supportato da una simulazione Monte Carlo del rivelatore, ha permesso di discernere le diverse fonti responsabili del rumore nella regione del decadimento doppio beta. Si possono suddividere in contributi di bulk e in contributi di superficie.

0.4.1 Contaminazione massiva (o di bulk)

La contaminazione in fase massiva che disturba l'acquisizione del segnale nella regione di interesse è imputabile alla presenza di ²³²Th negli schermi di piombo e negli scudi termici del criostato (Tabella 0.1).

L'emissione γ è l'unica in grado di fuoriuscire dal metallo (le particelle α vengono fermate da pochi centimetri di aria, mentre per le β bastano pochi millimetri di Al) e quindi di contribuire al fondo. Nel caso del DBD, non è il decadimento del ^{232}Th a rappresentare un disturbo, ma piuttosto l'emissione del nuclide figlio ^{208}Tl , a 2615 KeV, che cade nella zona di interesse.

Queste fonti di disturbo (unitamente ai raggi γ provenienti dall'esterno del criostato) sono state ridotte aumentando lo spessore del Piombo romano (par. 0.5.1) posto a ridosso del rivelatore.

0.4.2 Contaminazione di superficie

L'inquinamento della superficie del telaio in rame e della superficie dei cristalli rappresenta la sorgente del rumore di fondo praticamente continuo nella regione compresa fra i 3 e 4 MeV, e contribuisce in misura minore della contaminazione di bulk nella regione del decadimento $\beta\beta$ (Tabella 0.1).

I decadimenti α dovuti alle catene degli atomi di Th e U situati in prossimità della superficie dei cristalli danno origine a una serie di picchi in cui il valore massimo è per eventi avvenuti abbastanza in profondità da assorbire completamente l'energia di entrambe le particelle, e le cui code sono dovute a reazioni nucleari di superficie, per le quali avviene che parte dell'energia della particella o dell'energia di rinculo viene dispersa verso l'esterno dei cristalli e quindi non viene rivelata.

La prova dell'inquinamento presente sulla superficie del telaio di rame inizialmente era basata sul fatto che la quantità di radionuclidi sulla superficie dei cristalli non giustificava completamente il fondo fra i 3 e i 4 MeV, e si era pensato a una fonte situata sul telaio. Successivamente la congettura è stata dimostrata essere valida: vi era effettivamente presenza di Th e U sulla superficie dei frame, che poteva essere ridotta drasticamente con opportuni trattamenti di etching superficiale (Tabella 0.1).

La contaminazione superficiale è dovuta principalmente all'impiego di utensili da taglio in acciaio, materiale molto contaminato da Th e U, e di conseguenza la lavorazione meccanica ha inquinato superficialmente il Rame.

Source	^{208}Tl	$\beta\beta(0\nu)$ region	3-4 MeV region
TeO_2 ^{238}U and ^{232}Th surface contamination	-	$43 \pm 13\%$	$33 \pm 10\%$
Cu ^{238}U and ^{232}Th surface contamination	$\sim 10\%$	$23 \pm 11\%$	$67 \pm 20\%$
^{232}Th contamination of cryostat Cu shields	$\sim 90\%$	$20 \pm 5\%$	-

Tabella 0.1 Contributo al rumore di fondo dei contaminanti dei materiali usati in MiDBD. le proporzioni fra i diversi contributi sono diverse di quelle rilevate con CUORICINO, ma meno affette da errore statistico a causa del maggior tempo di funzionamento dell'esperimento.^[2]

0.5 Materiali impiegati

Essendo il decadimento doppio un evento che avviene in un grande numero di nuclidi presenti in natura, è stato necessario porre una particolare attenzione nel valutare le fonti di fenomeni radioattivi e il loro contributo al rumore di fondo degli esperimenti.

Tutti i materiali usati per la costruzione di MiDBD e CUORICINO sono stati sottoposti a una analisi per garantire il criterio di minimo contributo al rumore di fondo.

Tutte le caratterizzazioni di radioattività sono state eseguite con due rivelatori al Ge installati presso i LNGS nel laboratorio sotterraneo a basso fondo radioattivo, struttura in cui il livello di Rn nell'aria è costantemente monitorato.

Per quanto riguarda il processo di crescita e taglio dei cristalli, è stata verificata non solo la radiopurezza del tellurio metallico di partenza, ma anche quella dell'acido nitrico e cloridrico usati per la sua ossidazione e dell'acqua di lavaggio e risciacquo impiegata. Inoltre, dato che MiDBD aveva rivelato una forte contaminazione superficiale dei cristalli derivata dagli abrasivi usati nella fase di lappatura, sono state selezionate accuratamente anche le polveri di Al_2O_3 impiegate.

Per il telaio è stato scelto il Cu OFHC (Oxygen Free High-Conductivity), che dopo varie misure è risultato, fra tutte le qualità di Rame prodotto industrialmente, quello con la minore contaminazione in bulk di Th e U.

Il rame OFHC è l'unico ad essere prodotto seguendo un procedimento a totale esclusione di ossigeno. La produzione di rame OFHC parte dalla selezione di catodi di rame di alta qualità ad alto grado di purezza, questi vengono poi fusi in un forno ad induzione in un ambiente privo di ossigeno ed in grado di eliminare le residue tracce di ossigeno sui catodi.

Il rame fuso ottenuto viene poi colato in un forno d'attesa attraverso un canale ad atmosfera totalmente priva di ossigeno grazie a componenti gassosi che ne prevengono la contaminazione.

È stato dimostrato che la radioattività del teflon usato per i distanziali è sufficientemente bassa per gli standard richiesti da CUORE. Per i materiali organici la principale fonte di inquinamento è il Rn (Rado) diffuso all'interno del polimero a causa dell'esposizione all'atmosfera.

I criostati attualmente in uso sono equipaggiati con una pesante schermatura dalla radioattività ambientale. In particolare, il refrigeratore che ospita CUORICINO è stato schermato con due strati di piombo da 10 cm di spessore ciascuno, e l'intero apparecchio è contenuto in una scatola a tenuta d'aria continuamente flussata con Azoto per evitare contaminazione da Rn nelle vicinanze del criostato.

Gli schermi sono costituiti da Pb di diverse qualità. Lo strato più esterno è fatto di piombo commerciale a bassa radioattività, mentre quello interno è fatto con un piombo speciale, il cui contenuto di ^{210}Pb è di $16 \pm 4 \text{ Bq/Kg}$.^[2]

Contaminant	method	^{232}Th	^{238}U	^{40}K	^{210}Pb	^{60}Co
TeO ₂	bolometric	0.7	0.1	1.	100 $\mu\text{Bq/kg}$	1 $\mu\text{Bq/kg}$
Copper [193]	Ge diodes	5.6	2	0.3	-	10 $\mu\text{Bq/kg}$
Roman lead	Ge diodes	50	30	2	4 mBq/kg	-
Low act. lead [194]	Ge diodes	3.4	2.7	1.7 ± 0.3	$23.4 \pm 2.4 \text{ Bq/kg}$	$18 \pm 1 \mu\text{Bq/kg}$

Tabella 0.2 Limite superiore di contaminazione dei materiali usati per CUORICINO: i dati sono forniti con un livello di confidenza del 90%.^[2]

0.5.1 Il piombo romano

All'interno del criostato di CUORICINO, per schermare i rivelatori da inevitabile contaminazione radioattiva proveniente da componenti fondamentali del refrigeratore a diluizione (comprese le schermature di piombo moderno), a diretto contatto con il rivelatore è stata posta una schermatura di 10 cm di piombo romano, con una attività di ^{210}Pb inferiore a 4 mBq/Kg.

Questo piombo è stato recuperato dal relitto di una nave commerciale romana carica di piombo e affondata nel primo secolo a.c. sulla costa sud-occidentale della Sardegna.

La notizia del ritrovamento della nave, avvenuto all'inizio degli anni novanta, non sfuggì a Ettore Fiorini, direttore del progetto CUORE, che sapeva quanto il Pb della nave romana potesse costituire un materiale schermante di eccezionale qualità. Attualmente si ritiene che sia in assoluto il materiale meno radioattivo esistente al mondo, e questo è dovuto ai duemila anni di permanenza a 30 metri di profondità sotto il mare, che l'ha schermato dai raggi cosmici, dai resti radioattivi dispersi da esperimenti nucleari in atmosfera e dal disastro ambientale di Chernobyl. Inoltre, essendo il piombo sottoprodotto della metallurgia dell'argento, è stato purificato da elementi radioattivi leggeri.

Infine, è importante notare che il tempo di dimezzamento del radionuclide ^{210}Pb è di 22 anni, per cui in 2000 anni si è praticamente annullato.

L'INFN ha in parte finanziato le operazioni di recupero del relitto in cambio della possibilità di utilizzare una parte del carico e, nonostante tutto, il piombo romano è costato meno del miglior piombo moderno ottenibile.^[3]

0.6 Ringraziamenti

Senza l'ausilio del dottor M. Battagliarin e del supporto del CNR-IENI di Padova, questo elaborato non sarebbe stato possibile.

Ringrazio il dott. L. Phillips per l'aiuto che mi ha dato prima, durante e dopo il periodo che ho passato presso i Laboratori Nazionali di Legnaro.

Ringrazio inoltre il Sig. L. Badan per il supporto datomi circa i sistemi di pompaggio.

Capitolo 1

Trattamenti di superficie per ultra-pulizia da contaminanti radioattivi dei componenti di CUORE

Si analizzeranno i metodi di pulizia fisici, chimici ed elettrochimici impiegati nel progetto CUORICINO e CUORE, con una breve rassegna delle tecniche che per vari motivi non sono state impiegate. Viene inoltre illustrato il protocollo proposto per CUORE.

1.1 Presentazione delle tecniche di pulizia

Il più importante obiettivo della fase di R&D di CUORE consiste nello sviluppare metodi per controllare e ridurre a livelli trascurabili il fondo radioattivo derivante da eventi di superficie. La configurazione di CUORE non permette un sostanziale aumento della sensibilità se prima non viene messa a punto una procedura per abbattere di un ordine di grandezza l'inquinamento da Th e U presente sulla superficie dei cristalli e del rame (par. 0.4).

La pulizia della superficie dei materiali è un problema fondamentale affinché CUORE abbia successo. Importanti riduzioni del rumore di fondo sono state ottenute già applicando tecniche di pulizia standard ai rivelatori (per esempio, lappatura dei cristalli di TeO_2) e della struttura di sostegno (rame, teflon, viti, ecc), e in questo senso MIDBD e CUORICINO rappresentano un successo nel processo di R&D delle tecniche di pulizia per CUORE.

Per il raggiungimento della soglia di $0,01 \div 0,001$ conteggi/(KeV×Kg×anno) è necessario ottimizzare ulteriormente le tecniche di pulizia. E' necessario anche sviluppare tecniche di analisi per caratterizzare il livello di contaminazione dei materiali.

Il lavoro di questa tesi si inserisce in questo contesto, e cioè nella messa a punto di un protocollo di pulizia a secco (*dry etching*) e nella caratterizzazione delle superfici così ottenute.

Si fornisce ora un breve riassunto delle tecniche di pulizia impiegate, con particolare enfasi su quelle utilizzate in questo elaborato.

1.1.1 Pulizia mediante abrasivi

La rimozione del grosso della contaminazione mediante pulizia per abrasione comprende l'uso di:

- 1) Superfici abrasive: carta vetrata, carta smerigliata, paglietta d'acciaio, scotch-brite, ecc.
- 2) Polveri abrasive in pasta o in fluido: SiC, Al₂O₃, diamante, carbonato di calcio precipitato (CaCO₃), talco, caolino, amido di frumento. L'ossido di cerio, ampiamente utilizzato nella pulizia industriale di lenti è stata evitata per i cristalli di CUORICINO/CUORE in quanto è radioattivo lui stesso.
- 3) Particelle inserite in un flusso ad alta velocità di gas o di liquido. Ne sono un esempio le varie modalità di pallinatura, sabbiatura, ecc. Le particelle possono essere di varia natura: naturale o sintetica, organica o inorganica.
- 4) Abrasivi meccanici combinati con abrasivi chimici, per sfruttare la sinergia delle due azioni combinate.

Come si capisce dall'elenco, le modalità sono molteplici: le particelle abrasive possono essere usate a secco o in ambiente umido, trasportate da un flusso di gas o di liquido, oppure fatte impattare contro il materiale da pulire per l'azione meccanica di un buratto.

In aggiunta alla rimozione del grosso della contaminazione, l'abrasione meccanica può avere i seguenti effetti:

- 1) Inglobamento di abrasivo nella superficie anche a centinaia di micron
- 2) Aumento della rugosità superficiale
- 3) Introduzione di microfessure alla superficie dei materiali fragili
- 4) Produzione di una inaccettabile distorsione della superficie metallica dovuta agli stress compressivi introdotti.
- 5) Rilascio di residui organici sulla superficie nel caso di sabbiatura con abrasivi inglobati

in matrice plastica. In parte questo è compensato da un ridotto danneggiamento superficiale a causa di una minore durezza del *media*.

1.1.2 Pulizia chimica

La pulizia chimica rimuove materiale dalla superficie assieme a contaminanti fortemente aderenti. Prima di procedere a un etching chimico è consigliabile procedere a un prelavaggio alcalino (per rimuovere contaminazione superficiale come grassi e oli di lavorazione), alla rimozione degli ossidi formatisi durante il processo di fabbricazione e a un decapaggio.

Deve essere considerato che la pulizia chimica dei metalli può avere lo svantaggio di produrre idrogeno che viene assorbito dal pezzo. Se è temuto l'infragilimento da idrogeno, è necessaria un'operazione di degassaggio tramite ricottura in alto vuoto. Talvolta la pulizia chimica non rimuove alcuni costituenti della superficie, che devono essere rimossi con un'altra soluzione.

L'agente chimico può essere sia in fase liquida, che in fase vapore.

1.1.3 Pulizia elettrochimica

In una cella elettrolitica, la superficie di un conduttore elettrico può essere resa l'anodo di una cella. L'applicazione di potenziale al sistema porta quindi alla dissoluzione della superficie del conduttore, con un processo che a prima vista per certi versi si può considerare l'inverso di un riporto galvanico.



Figura 1.1 Schema della microrugosità di una superficie metallica immersa nel bagno elettrolitico.^[4]

Questo trattamento è chiamato elettrodissoluzione. Più alta è la densità di corrente, più ruvida diventa la superficie. All'anodo viene sviluppato ossigeno, che a bassi potenziali resiste con i contaminanti di superficie a bassi potenziali anodici.

L'elettropulitura è un processo più sottile, in cui la corrente di lavoro è scelta accuratamente. In caso di rame elettropulito in un bagno di H_3PO_4 , in prima approssimazione

L'azione di livellamento è dovuta alla protezione delle aree lucide da un sottile strato di fosfato, che permette solo l'erosione dei picchi esposti.

Il sottile strato di fosfato può essere eliminato lasciando riposare il pezzo in soluzione o con un semplice risciacquo in HCl diluito.

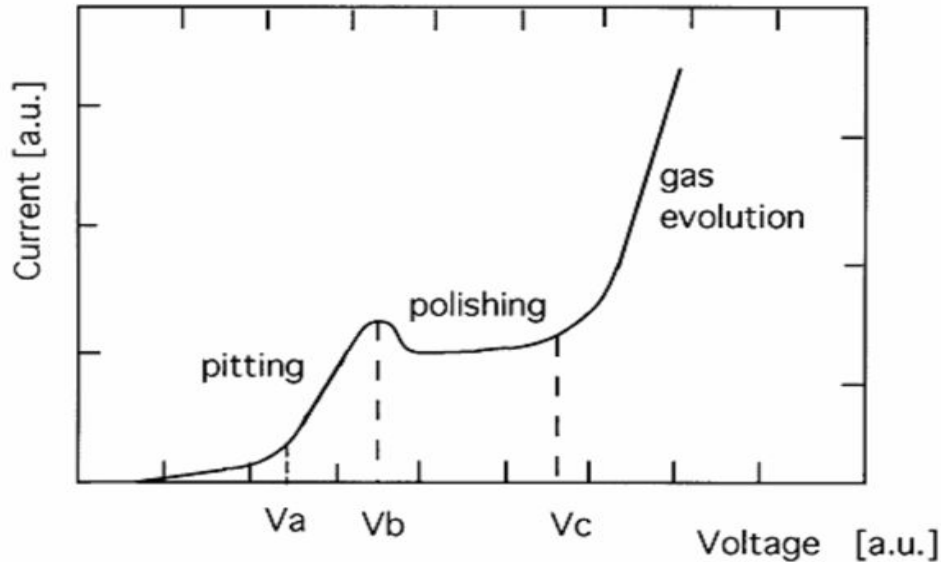


Figura 1.2 Curva I-V tipica per l'elettropulitura del rame. Sono evidenziati i fenomeni che avvengono alla superficie dell'anodo.^[4]

La tipica curva I-V per l'elettropulitura del Cu in acido ortofosforico nel caso di rame con facce piatte e parallele è mostrato in Figura 1.2. Il seguente comportamento è osservato ai potenziali corrispondenti alle diverse sezioni della curva.

Tra V_a e V_b la corrente aumenta come funzione lineare del potenziale. La dissoluzione del materiale avviene ad un tasso troppo basso. Il processo è accompagnato dall'evoluzione di bolle di Ossigeno che promuovono un pitting sulla superficie a causa della loro adesione all'anodo.

L'effetto di lucidatura avviene tra V_b e V_c ; la struttura dei grani è messa in rilievo dal processo. L'effetto di livellamento della rugosità e di lucidatura della superficie avviene in prossimità di V_c , nel punto in cui c'è la minima evoluzione di gas. Anche una minima quantità di bolle può rappresentare una limitazione alla finitura superficiale.

A potenziali più alti, la produzione di gas cresce, e l'erosione superficiale è accompagnata da pitting. A potenziali molto maggiori di V_c si ottiene un miglioramento della superficie in quanto le bolle di ossigeno non fanno a tempo ad attaccarsi alla superficie.

1.1.4 Pulizia in ultrasuoni

La pulizia in ultrasuoni a bassa frequenza deriva dal getto di fluido ad alta pressione causato dalla cavitazione delle bolle in contatto con la superficie.

La pulizia in ultrasuoni è valida per rimuovere particelle aderenti alla superficie dopo processi di lavorazione meccanica, e in congiunzione con un solvente può rimuovere anche contaminanti adsorbiti. L'efficienza degli ultrasuoni è maggiore quanto più grande è il diametro delle particelle, e cala rapidamente per particelle sub-micrometriche.

Le bolle di cavitazione sono formate dalla porzione in depressione di un'onda sonora in un mezzo fluido, e crescono in funzione del tempo, fino a un diametro limite dipendente inversamente dalla frequenza e dalla tensione di vapore del liquido: alte frequenze (>60kHz) danno bolle più piccole.

Nella fasi di compressione dell'onda sonora le bolle implodono istantaneamente, sviluppando una pressione anche di 1000 bar per soluzioni acquose, e le particelle aderenti alla superficie del pezzo vengono spazzate via.

L'onda ultrasonica viene prodotta da un trasduttore magnetostrittivo o elettrostrittivo (piezoelettrico, per esempio) collegato a un contenitore di fluido, oppure immerso direttamente nel liquido, come una sonda. Tipicamente la frequenza di lavoro è fra i 18 e 120 KHz, a un'energia di circa 20W per litro di soluzione.

La taglia delle bolle di cavitazione dipende dalla tensione di vapore, energia superficiale e temperatura del fluido. Per fare un esempio in acqua pura a 60 °C e 40 KHz, il diametro delle bolle raggiunge i 100 micron, ma se è presente un surfattante la dimensione cala in quanto diminuisce la tensione superficiale. Lo spruzzo di cavitazione è più intenso in liquidi freddi, in quanto la tensione di vapore è bassa; di conseguenza è necessario immettere maggiore energia nel liquido per raggiungere la soglia di cavitazione, e si ottiene una minore densità di bolle, che esplode con maggiore rilascio di energia.

1.1.5 Pulizia con plasmi

I plasmi possono essere usati per pulire le superfici dei materiali. La pulizia con plasma può essere effettuata con gas inerte (Ar, tipicamente), oppure in presenza di un gas di processo.

La pulizia con gas inerte è detta anche “*Ion scrubbing*”, e avviene quando una superficie in contatto con un plasma sviluppa uno strato (*sheat*) che accelera gli ioni verso il materiale da pulire.

Generalmente gli ioni hanno energia insufficiente a provocare danneggiamento della superficie o polverizzazione ionica (*sputtering*), ma adeguata a desorbire i contaminanti presenti.

L'energia che acquistano gli ioni è proporzionale alla differenza di potenziale presente nello *sheath*: da pochi V (plasmi freddi) a diverse decine di V. Contemporaneamente agli ioni, altre specie possono bombardare il substrato: specie eccitate, specie termiche, fotoni ad alta energia (UV o raggi-X morbidi) che rilasciano la loro energia quando collidono con la superficie.

La pulizia e l'etching con plasma reattivo prevede che gli ioni di un plasma inerte reagiscano con un gas di processo che, dissociandosi a opera dell'energia fornita dal plasma, forma specie reattive che reagiscono con le contaminazioni superficiali per fornire composti volatili alla temperatura di lavoro.

I gas di solito usati per rimuovere contaminanti superficiali di tipo idrocarburi e H₂O adsorbita sono O₂ o H₂, mentre per impurezze che richiedono un'azione più aggressiva si usano composti del F (SF₆, CF₄, CHF₃, C₂F₆, C₃F₈) o del Cl (HCl, CCl₄, BCl₃) spesso in miscela con O₂ per promuoverne la dissociazione. Le tecniche di pulizia/etching in plasma sono specifiche, e possono essere usate per rimuovere selettivamente l'ossido dalla superficie e poi avere un basso tasso di erosione del materiale del substrato. Nel caso di trattamento del Cu con gas clorurati si forma cloruro di rame (CuCl₂) residuo, che può essere volatilizzato per trattamento termico sopra i 200°C.

Una possibilità è che l'apparecchio generi un plasma in radiofrequenza (rf) e che le superfici da trattare siano poste altrove e non direttamente nella regione di scarica (modalità *downstream*). La superficie da trattare viene caricata con un potenziale negativo rispetto al plasma, e gli ioni vengono accelerati verso la superficie.

La maggiore preoccupazione in ogni trattamento in plasma è l'omogeneità del trattamento, e questo parametro varia molto con la configurazione scelta per l'apparato.

Una tecnica opposta alle tecniche di plasma etching con gas reattivi è il cosiddetto *sputter cleaning*, che coinvolge processi fisici anziché chimici, per rimuovere strati della superficie del materiale, eliminando nel contempo i contaminanti (Figura 1.3).

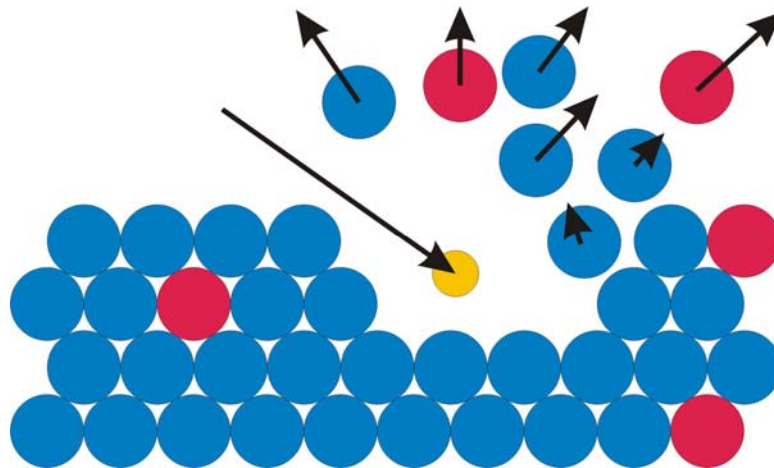


Figura 1.3 Effetto di uno ione Ar (in giallo) su una superficie formata da Cu (blu) in cui sono presenti delle impurezze (rosso). L'energia cinetica dello ione viene trasferita al materiale, che viene polverizzato. La tecnica dello sputtering è detta anche "Polverizzazione anodica".

Il vantaggio di questa tecnica è che può essere applicata a qualsiasi materiale e contaminante, ma certi tipi di contaminazioni superficiali, come particelle e inclusioni possono essere molto difficili da rimuovere a causa della loro forma. Lo svantaggio di questa tecnica è l'eventualità di danneggiare la superficie di alcuni materiali a bassa conducibilità termica o elettrica, tra cui il TeO_2 , salvo particolari accorgimenti di densità di plasma ed energie; per tale motivo nel caso del trattamento dei cubi di telluria si è per esempio pensato ad un plasma di He. Un ulteriore svantaggio è che la contaminazione gassosa nel plasma può venire attivata e quindi reagire con la superficie; le specie polverizzate possono inoltre ridepositarsi sulla superficie o impiantarsi in profondità. Per risolvere quest'ultimo problema è necessario operare in vuoto, dove i residui di sputtering vengono rapidamente pompati via e non fanno a tempo a ridepositarsi.

Durante il bombardamento, inoltre, il gas può venire incorporato nella superficie, e successivamente liberato per riscaldamento.^[2]

1.1.6 Pulizia in raggio ionico (*Ion-beam cleaning*)

Un insieme di tecniche di pulizia in plasma è basata sulla produzione di specie attive in una zona distante dalla superficie da pulire, verso la quale vengono accelerati da una opportuna configurazione di superfici e griglie di estrazione.

Il motivo di questa scelta è che, come vedremo nel Capitolo 2, le condizioni sperimentali necessarie a sostenere la scarica a bagliore non permettono ampi margini di variazione dei parametri di plasma (energia degli ioni, angolo di incidenza, corrente totale, ecc.); di conseguenza,

un trattamento per sputter etching non permette un controllo totale delle condizioni di trattamento.

Gli ioni possono essere generati invece da una *sorgente di raggio ionico* esterna. Questo significa che il substrato può essere situato in un ambiente privo di campi e in alto vuoto, il che ha diverse implicazioni per la qualità del processo.

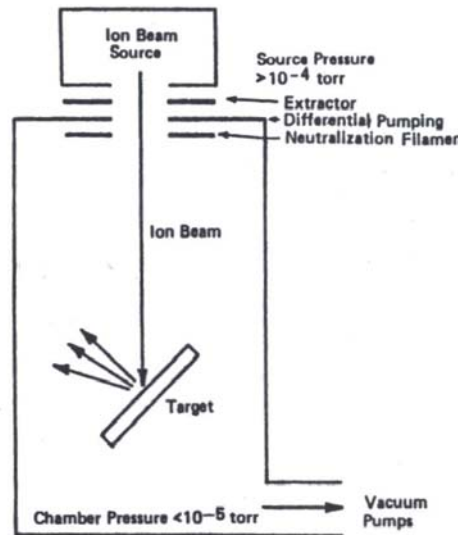


Figura 1.4 Tipica configurazione per una pulizia in raggio ionico.⁵

Ci sono vari modi per produrre ioni, ma per raggiungere densità di corrente richieste per lo sputtering si usano sorgenti di tipo ion gun (a ionizzazione per impatto elettronico, a catodo caldo o freddo), oppure sorgenti con plasma eccitato a microonde di tipo ECRIS (Electron Cyclotron Resonance Ion Source).

Esiste una grande varietà di sorgenti ioniche, in quanto la produzione di ioni è un campo di ampio interesse, di cui lo sputtering è solo una piccola parte. Per una rassegna completa delle sorgenti esistenti si rimanda alla bibliografia.^[6] Le sorgenti ioniche operano a pressioni superiori ai 10^{-4} mbar. A seconda della tipologia di sorgente impiegata, gli ioni generati possono accelerati ed estratti da una serie di griglie, da un particolare elettrodo estrattore (sorgenti gridless) oppure dalla geometria del campo magnetico (per esempio negli ECRIS).

La densità di corrente j che può essere estratta da un potenziale V tra due piani paralleli distanti d uno dall'altro è data dalla legge di Child-Langmuir:

$$j = \frac{4\epsilon_0}{9} \left(\frac{2e}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{V^{\frac{3}{2}}}{d^2} \quad \text{Eq. 1.1}$$

Inserendo nella Eq. 1.1 ragionevoli parametri ci si può aspettare una densità di corrente dell'ordine di 1 mA/cm² a 1000V di potenziale.

Le griglie di estrazione che si vedono in Figura 1.4, servono anche limitare la conduttanza di pompaggio per creare una situazione di pompaggio differenziale, infatti, un vuoto di 10⁻⁵ mbar o migliore permette di ottenere una condizione di flusso molecolare attorno al substrato. Dopo l'estrazione, il fascio tende a divergere a causa della repulsione coulombiana, e questo è evitabile neutralizzando il fascio con un filamento che emette elettroni e neutralizza il fascio. Questa tecnica permette dunque anche il bombardamento di superfici isolanti in quanto il fascio è neutro.

Per scopi di sputter etching, un fascio di gas nobile viene estratto dalla sorgente ed utilizzato per bombardare il bersaglio. I vantaggi di questa tecnica rispetto allo sputtering in una scarica a bagliore sono i seguenti:

- 1) Fascio collimato e focalizzato di ioni (alta direzionalità di bombardamento)
- 2) Controllo dell'angolo di incidenza
- 3) Controllo della corrente e dell'energia del fascio indipendentemente dai processi di produzione del plasma
- 4) Possibilità di trattare substrati isolanti senza caricarli elettrostaticamente
- 5) La bassa pressione in camera minimizza la rideposizione dovuta a urti con le molecole di gas presenti.^[5]

1.1.7 Altre tecniche di pulizia

In questo paragrafo viene presentata una rassegna delle tecniche di pulizia esistenti che si è scelto, per vari motivi, di non inserire nel protocollo di pulizia proposto per CUORE. Accanto alla descrizione delle procedure, vengono indicati gli aspetti che hanno indotto a scartarle.

- **Solventi:** La pulizia mediante solventi si basa sulla dissoluzione dei contaminanti portandola in soluzione. E' necessario tener conto delle caratteristiche chimiche dei

contaminanti superficiali per scegliere i solventi adatti. Per esempio, solventi organici (tricloroetilene, acetone) sono indicati per contaminazione di tipo organico, mentre per la rimozione di sali ionici bisogna ricorrere a miscele acqua e alcol (1:1, tipicamente). Queste tecniche presentano l'inconveniente di lasciare sulla superficie residui che devono a loro volta essere rimossi con risciacquo in H₂O, trattamento termico oppure altri solventi.

- **Fluidi supercritici:** La pulizia mediante fluidi supercritici coinvolge gas, come la CO₂ compressi fino a diventare liquidi (fluidi critici) e successivamente riscaldati al di sopra della temperatura critica (fluidi supercritici). Vengono usati per eliminare contaminazioni organiche di peso molecolare medio e basso.
- **Solventi semi acquosi:** Gli agenti di pulizia semi-acquosi comprendono alcoli a basso peso molecolare, chetoni, ammine e esteri miscelati con acqua in almeno una fase del processo di lavaggio. L'acetone, per esempio, rimuove oli pesanti molto efficacemente, anche se lascia residui da eliminare con etanolo.
- **Saponi:** Nella categoria di saponificatori ricadono quelle sostanze (a base di silicati di Na o Mo, fluoborati di Na) che a contatto con la superficie creano forze elettrostatiche tali da spostare la contaminazione superficiale e impedirne la rideposizione con la costituzione di un film rimovibile successivamente.
- **Detergenti:** I detergenti hanno un'azione più blanda, e lavorano emulsionando i contaminanti e portandoli in sospensione. I più diffusi sono costituiti da esteri di acidi grassi e soda.
- **Megasuoni:** Il lavaggio in megasuoni ad alta frequenza (maggiore di 400MHz) non causa la cavitazione, ma produce un treno d'onde che passa sopra una superficie liscia e rimuove i contaminanti grazie a un trascinamento viscoso. E' una tecnica meno energetica degli ultrasuoni, e quindi può essere usata su superfici fragili, come quella del TeO₂. Inoltre, non è adatta a superfici complesse in quanto la superficie è oscurata dall'onda di pressione.

- **Peeling:** Le particelle possono essere rimosse dalla superficie anche applicandovi un polimero liquido che, una volta solidificato, può essere rimosso meccanicamente (*peeling*). Questa tecnica lascia sulla superficie residui di natura organica che a loro volta devono essere rimossi. Per la rimozione dell'ossigeno dal rame può essere anche depositato un film di materiale *getter* (Ni, Hf, Ti) rimovibile con attacco chimico.
- **Pulizia reattiva:** La pulizia reattiva usa liquidi, gas, vapori o plasmi per reagire con i contaminanti per formare un prodotto di reazione volatile o solubile. I liquidi per pulizia reattiva sono tipicamente soluzioni ossidanti (acidi, perossido di idrogeno, composti clorurati). In alternativa è possibile procedere per via elettrochimica, ossidando anodicamente i composti indesiderati. Fra i gas usati per l'ossidazione troviamo l'Ossigeno, il Cloro, il Fluoro, l'ozono, l'Idrogeno, ecc. Il problema di queste tecniche è che possono modificare la chimica alla superficie degli oggetti da pulire; per esempio, nel caso dei cubi di TeO₂, l'Idrogeno può produrre Te metallico alla superficie.
- **Ablazione laser:** L'ablazione laser consiste nella rimozione del materiale superficiale tramite l'uso di luce. Nel caso di ceramici e metalli, l'ablazione avviene per vaporizzazione del materiale dovuto all'impulso termico, mentre nel caso dei composti organici può avvenire per cambiamenti fotochimici, tramite dissoluzione del polimero (fotolitografia). Il problema principale di questa tecnica è che i residui della vaporizzazione, il cosiddetto "*plume*", condensano parzialmente sulla superficie circostante lo spot del laser. Inoltre la rugosità superficiale dei materiali trattati, specialmente se metallici, viene generalmente accresciuta, il che porta a favorire la ricontaminazione successiva.

Di tutte queste tecniche di pulizia, quella più adatta al raggiungimento degli standard di CUORE è la pulizia con fluidi supercritici, ma è stata scartata a causa della difficoltà di gestire i gas e le apparecchiature necessarie.

1.1.8 L'operazione di *rinsing*, l'asciugatura e il degassaggio

Dopo ogni processo di lavaggio umido, il campione deve essere risciacquato in liquido ultrapuro, usualmente acqua, prima che sia asciutto. Questo permette di evitare residui sulla

superficie. Una tecnica molto usata consiste nel risciacquo in acqua pura o ultrapura fino a che il liquido di risciacquo non presenta una resistività sufficientemente alta (maggiore di 12 M Ω , per esempio). Dopo il risciacquo è necessario procedere ad un'asciugatura rapida per evitare che eventuali particelle di polvere presenti nell'ambiente vengano inglobate dal film acquoso e rimangano in seguito appiccicate alla superficie.

Un metodo di asciugatura, detto "di spostamento", utilizza liquidi anidri (Etanolo anidro, acetone o metanolo, per esempio). Una delle tecniche migliori consiste nell'asciugatura mediante vapore, nella quale il materiale da trattare viene immerso in un flusso di vapori proveniente da un flusso riscaldato contenente alcool anidro. La superficie fredda condensa i vapori di alcool che rifluiscono con l'acqua e il particolato all'interno del catino. Una volta che la superficie si riscalda e quindi cessa anche la condensazione, il materiale viene rimosso e lasciato asciugare velocemente.

Solitamente le superfici vengono asciugate ponendole in un flusso a bassa velocità di gas secco. E' necessario porre sull'ugello un filtro da 0.2 micron o inferiore per il particolato. Infine, bisogna tenere conto che quando si asciugano superfici isolanti il gas deve essere ionizzato per prevenire l'accumulo di carica sulla superficie.

I materiali volatili intrappolati all'interno del materiale possono essere rimosse per degassaggio. Per il TeO₂ questo processo non dà risultati apprezzabili, mentre è molto importante per il Rame. Siccome sono richiesti processi diffusivi, il tempo di degassaggio del materiale può variare molto in funzione del tasso di diffusione e dello spessore dell'oggetto in questione. Generalmente, i metalli rilasciano Idrogeno, in particolare dopo elettropulitura e pulizia con acido.

Dopo il risciacquo la parte pulita deve essere manipolata e conservata in modo da non ricontaminare la superficie, per esempio immagazzinandola in un contenitore in cui è stato insufflato gas puro o in cui è stato fatto il vuoto, oppure in una camera bianca.

1.2 Protocollo di pulizia proposto

In base all'analisi delle possibilità di pulizia esistenti, proponiamo questa due diversi protocolli di pulizia, uno per il Rame, e uno per i cristalli di TeO₂.

Per la pulizia del rame consegnato dopo la fabbricazione:

- Finitura meccanica
- Sgrassatura
- Burattatura o vibrazione
- Risciacquo

- Bright dipping
- Risciacquo
- Elettropulitura
- Risciacquo
- Risciacquo in ultrasuoni
- Attacco chimico
- Passivazione del rame
- Asciugatura
- Degassaggio in vuoto
- Pulizia per sputtering (Ion cleaning, sputter etching, plasma etching)
- Immagazzinamento in atmosfera controllata

Per la pulizia dei cristalli di TeO_2 :

- Risciacquo con alcool
- Asciugatura
- Pulizia per sputtering con He, a bassa pressione e bassa potenza
- Pulizia in raggio ionico
- Immagazzinamento in atmosfera controllata^[2]

Nel presente lavoro si è mirato a mettere a punto il processo di pulizia per i telai di Cu. In particolare, è stato ottimizzato il processo di Ion Cleaning, e il processo di sputter etching. Per fare ciò è stata modificato strutturalmente il preesistente sistema dedicato a questo compito.

Si è inoltre progettato e costruito un sistema di bobine magnetiche per la pulizia in plasma, e si è messo a punto un sistema ECRIS da affiancare all'ion gun.

Capitolo 2

Applicazione dei plasmi alle operazioni di ultrapulizia

Viene data una panoramica della teoria del plasma di interesse per il lavoro svolto. Si tratterà in particolar modo delle tecniche di confinamento magnetico utilizzate per aumentare l'efficienza delle scariche. Vengono inoltre introdotti i principi di funzionamento dei plasmi di tipo ECR, e le soluzioni tecnologiche per la loro implementazione in una camera per pulizia in plasma.

2.1 Teoria del plasma

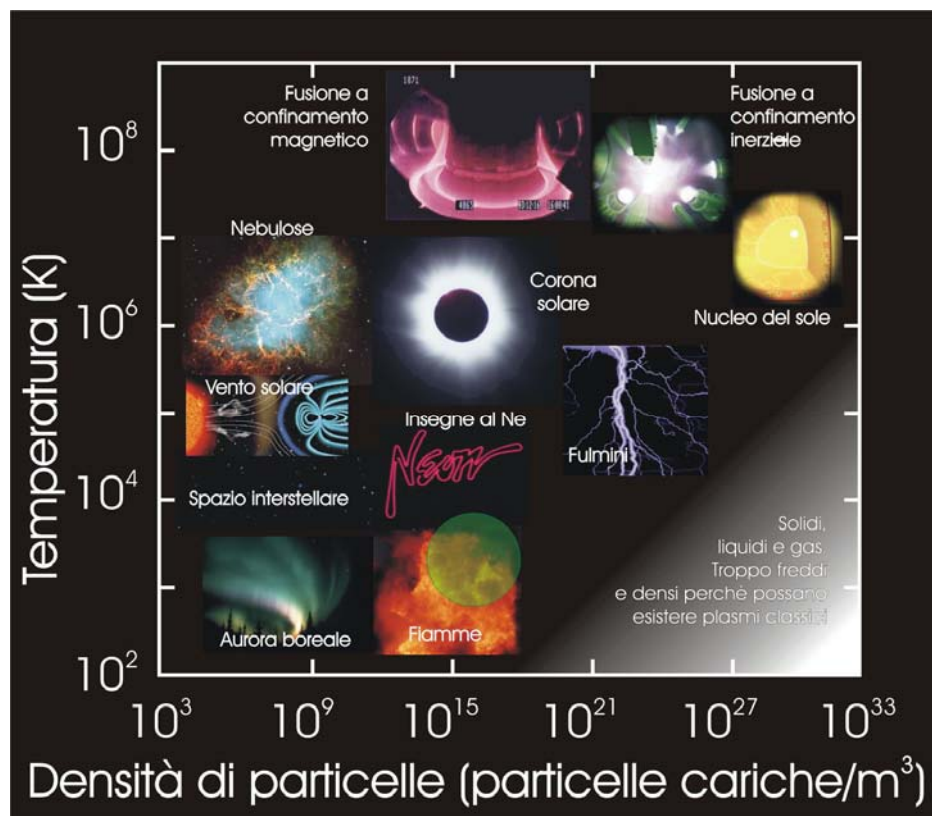


Figura 2.1 Un plasma è definibile da due parametri: la densità e la temperatura. In questo diagramma sono presentati vari tipi di plasmi e le loro caratteristiche. I plasmi comunemente usati in laboratorio hanno una densità centrata attorno alle 10^{16} particelle cariche / m^3 e la temperatura termodinamica dei neutri è prossima a quella ambiente (300 K), di conseguenza sono inseribili in questa figura in corrispondenza del cerchietto trasparente verde.

Un plasma è uno stato fisico fluido della materia costituito da un uguale numero di particelle cariche positivamente e negativamente, e da un numero differente di atomi (o molecole) neutre. Un plasma può essere definito tramite la densità di particelle cariche e la temperatura termodinamica in cui si trova. Al variare di queste quantità è possibile individuare diverse tipologie di plasmi, sia originati da fenomeni naturali che prodotti artificialmente dall'uomo (Figura 2.1).

I plasmi che normalmente vengono impiegati per il processo di sputtering sono creati a partire da una pressione di gas di circa 10^{-3} mbar, e hanno un grado di ionizzazione (rapporto fra coppie ione-elettrone e neutri) variabile fra 10^{-4} e 10^{-3} , il che implica circa 10^{16} coppie ione-elettrone per metro cubo di plasma.

Un plasma, su scale superiori alla distanza di Debye (dell'ordine del mm) è un oggetto equipotenziale e quindi privo di campo elettrico.

I meccanismi fondamentali che avvengono in un plasma sono la ionizzazione e ricombinazione, l'eccitazione e il rilassamento. La ionizzazione, per un atomo di Ar, è il processo per cui:



nel quale un elettrone energetico entra in collisione con un atomo di Ar che ne è ionizzato; la ricombinazione è il processo inverso, e l'energia viene liberata come luce a una lunghezza d'onda caratteristica.

La eccitazione è definita come:



in cui con Ar^{*} intendiamo indicare un atomo di Ar portato in stato eccitato. In questo processo l'urto anelastico con un elettrone promuove un elettrone a un livello energetico superiore; il fenomeno inverso, il rilassamento, prevede il ritorno dell'Ar allo stato fondamentale con emissione di luce.

Per mantenere lo stato stazionario è necessario che il processo di ricombinazione sia bilanciato dal processo di ionizzazione, e quindi è necessario introdurre energia nel sistema.

2.1.1 Potenziale di plasma

In un plasma esistono tre tipi di particelle: ioni, elettroni e neutri, ciascuno con la propria massa e temperatura. Dalla teoria cinetica dei gas, la velocità \bar{c} di una particella è espressa dalla relazione:

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad \text{Eq. 2.3}$$

in cui T è la temperatura termodinamica, k è la costante di Boltzmann, e m è la massa della particella. Sostituendo nella Eq. 2.3 i valori tipici (Tabella 2.1) di una scarica a bagliore (*glow discharge*, cioè un plasma comunemente ottenuto in laboratorio) otteniamo per gli ioni $\bar{c}_i \approx 100$ m/s, mentre per gli elettroni $\bar{c}_e \approx 10^6$ m/s, quattro ordini di grandezza di differenza, dovuta alla massa molto inferiore e all'alta temperatura degli elettroni rispetto agli ioni.

	Ar neutro	Ione Ar	Elettrone
Massa	$6,6 \cdot 10^{-26}$ kg	$6,6 \cdot 10^{-26}$ kg	$9,1 \cdot 10^{-31}$ kg
Temperatura	$300^\circ\text{K} \approx 1/40\text{eV}$	$500^\circ\text{K} \approx 0,04$ V	$23200^\circ\text{K} \approx 2$ eV

Tabella 2.1 La massa delle particelle coinvolte in una scarica a bagliore tipica e relative temperature.

Nel paragrafo precedente, avevamo detto che un plasma è un oggetto equipotenziale e quindi privo di campi elettrici al suo interno, ma ciò è vero solo al suo interno: infatti in prossimità di oggetti a contatto con la scarica (pareti della camera, substrati), il potenziale non è costante su tutto lo spazio. Supponiamo di sospendere nel plasma un piccolo substrato conduttore elettricamente isolato. Nei primissimi istanti sarà colpito da una corrente di elettroni e di ioni pari a:

$$j_e = \frac{en_e \bar{c}_e}{4} \approx 38 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2} \quad j_i = \frac{en_i \bar{c}_i}{4} \approx 21 \frac{\mu\text{A}}{\text{cm}^2} \quad \text{Eq. 2.4}$$

in cui per la densità elettronica n_e e per la densità n_i è stato supposto un valore tipico di circa 10^{16} particelle/m³. Siccome $J_e \gg J_i$, la corrente netta che raggiunge il substrato è negativa, e quindi il campione assume un potenziale minore rispetto al plasma. Conseguentemente, il moto delle particelle nella regione circostante il substrato viene perturbato dall'instaurarsi del campo elettrico: siccome il substrato è caricato negativamente, gli elettroni vengono respinti e gli ioni attratti. Questo comporta una diminuzione della corrente elettronica e un incremento di quella ionica fino al raggiungimento di uno stato di equilibrio in cui $J_i = J_e$. (Figura 2.2).

Il potenziale così formatosi viene chiamato potenziale di plasma (V_p). Al potenziale di plasma possiamo associare il potenziale flottante (V_f), assunto da ogni superficie elettricamente isolata sospesa nel plasma. Fra questi due potenziali vale sempre la relazione:

$$V_p - V_f > 0 \quad \text{Eq. 2.5}$$

In quanto V_f è creato proprio dall'equilibrarsi delle correnti alla superficie, e le particelle vengono accelerate proprio da questa differenza di potenziale.

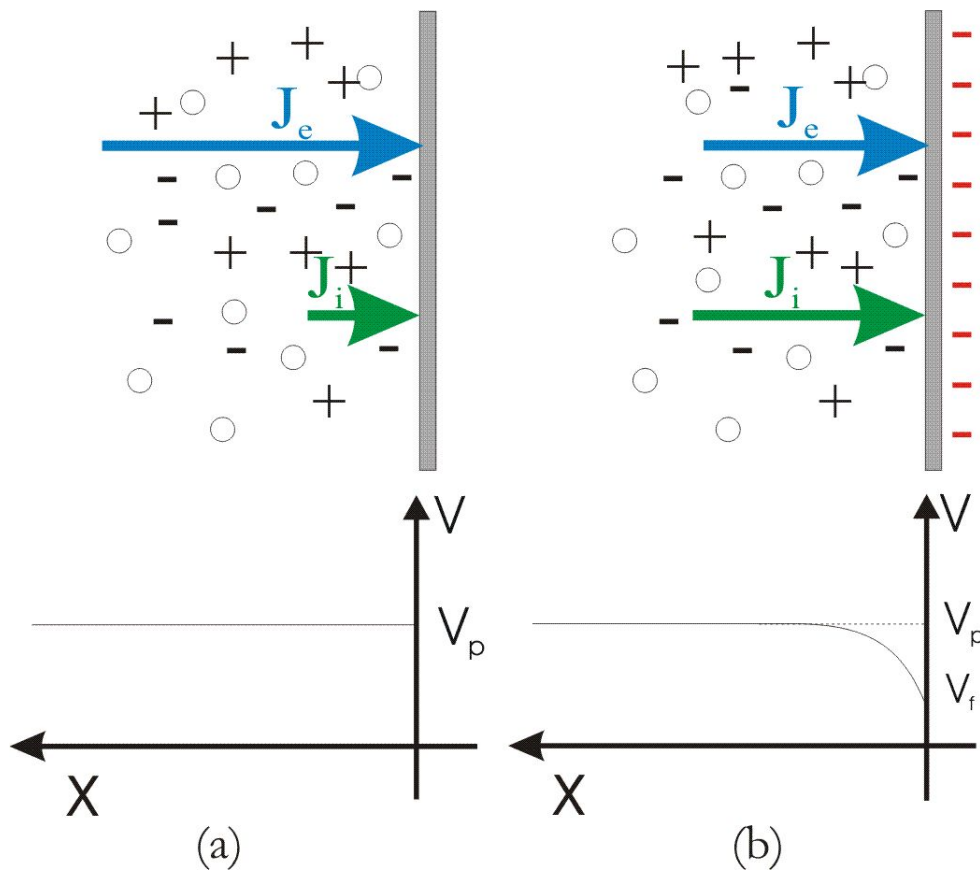


Figura 2.2 Andamento del potenziale di plasma in due diversi istanti all'interfaccia con un oggetto conduttore elettricamente isolato. I segni “-” simboleggiano gli elettroni, i “+” gli ioni e i cerchietti gli atomi neutri. (a) Nel momento in cui viene creato il plasma la corrente elettronica J_e è tre ordini di grandezza superiori a J_i . Il plasma è equipotenziale anche in prossimità della superficie dell'oggetto. (b) Quando il sistema raggiunge l'equilibrio, la corrente ionica e quella elettronica diventano uguali, e l'oggetto si carica negativamente (segni “-” rossi a destra), di conseguenza viene perturbato il potenziale di plasma in prossimità della superficie, che assume un andamento in figura. Questo potenziale è “in salita” per gli elettroni, che ne vengono respinti, mentre è “in discesa” per gli ioni.

Siccome gli elettroni sono respinti dalla differenza di potenziale $V_p - V_f$, si formerà una carica positiva in prossimità della superficie immersa nel plasma. Questa è conosciuta col nome di *carica spaziale*, e nel contesto delle scariche a bagliore, forma lo strato (*sheath*). Lo strato possiede una certa densità di carica spaziale ρ . L'equazione di Poisson monodimensionale mette in relazione la variazione di potenziale V con la distanza x attraverso una carica spaziale netta:

$$\frac{d^2V}{dx^2} = \frac{dE}{dx} = -\frac{\rho}{\epsilon_0} \quad \text{Eq. 2.6}$$

in cui viene sfruttato il fatto che il campo elettrico E è il gradiente del potenziale V . L'equazione 2.6 giustifica la presenza di un campo elettrico ai confini del plasma. Lo strato è una zona relativamente poco luminosa, in quanto la minore densità elettronica comporta la diminuzione del tasso di ionizzazione degli atomi e di conseguenza anche la successiva emissione per rilassamento ne è inficiata.

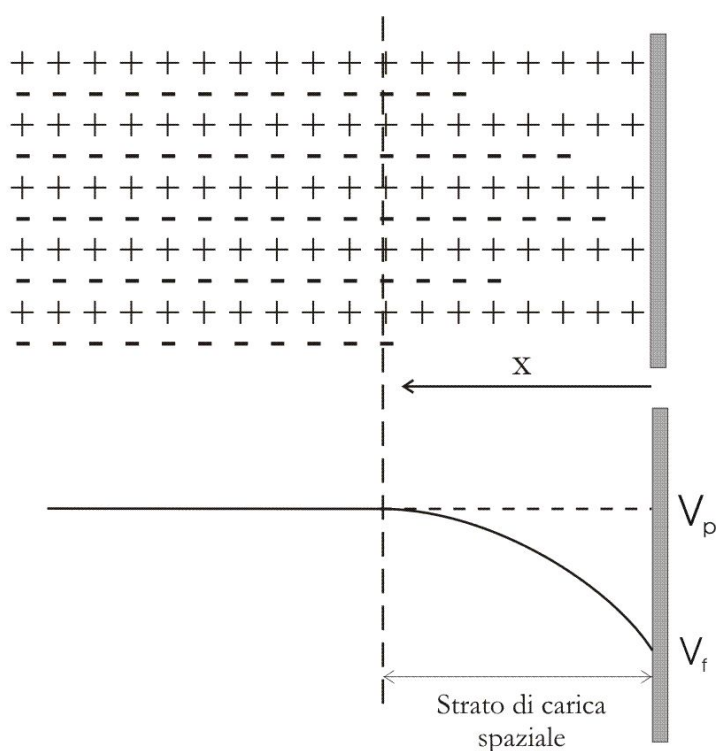


Figura 2.3 Una carica spaziale si sviluppa di fronte al substrato flottante (sopra), e stabilisce un potenziale di strato (compreso fra V_p e V_f).

Lo spessore dello strato può variare considerevolmente in funzione dei parametri della scarica tra cui pressione, differenza di potenziale, tipo di gas.

2.1.2 Accensione e mantenimento del plasma

La configurazione più semplice per l'accensione di un plasma è quella in diodo DC: a due elettrodi immersi in gas (Ar, per esempio) viene applicata una differenza di potenziale (qualche centinaio di V).

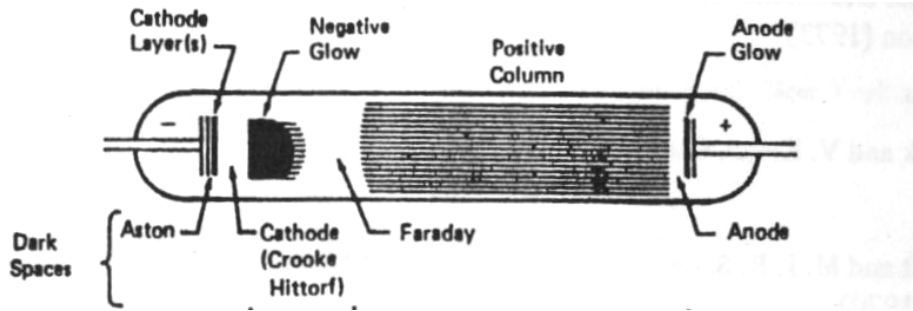


Figura 2.4 L'aspetto di una scarica in un tubo a vuoto, così come viene riportata dagli anni '50 in molti testi. Le zone segnate in nero sono le più luminose. Queste zone sono separate da zone relativamente poco luminose.^[5]

Con riferimento alla Figura 2.4 la zona luminosa in prossimità del catodo è detta *negative glow*, mentre la zona scura che la separa dal catodo è detta *dark space*, che corrisponde allo strato catodico di cui abbiamo parlato nel paragrafo precedente. La colonna positiva è la regione della scarica più simile a un plasma ideale, e se variamo la distanza fra anodo e catodo è l'unica che cambia dimensioni.

La configurazione dei potenziali di anodo, catodo e plasma sono schematizzati nella Figura 2.5. Come si nota, il plasma è ancora l'oggetto più positivo di tutto il sistema. Questo è spiegabile, come nel caso dell'oggetto flottante introdotto al paragrafo 2.1.1, partendo dal presupposto che la massa dell'elettrone è molto inferiore a quella dello ione.

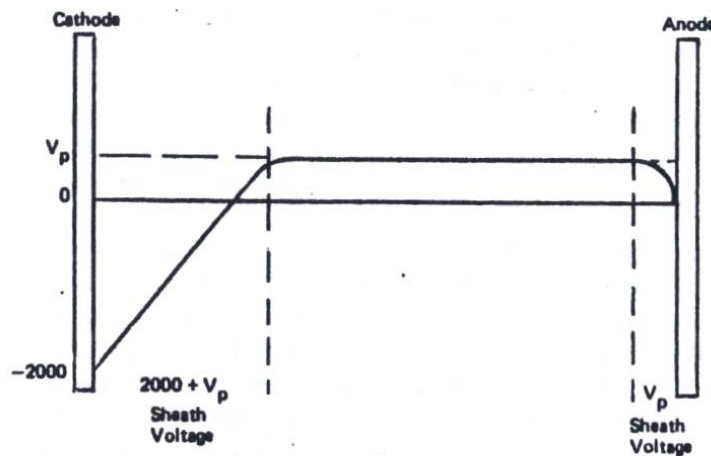


Figura 2.5 Distribuzione del potenziale in un processo di scarica DC. Notiamo come il plasma sia l'oggetto più positivo del sistema, e che i campi elettrici sono limitati allo strato catodico e anodico.^[5]

L'accensione della scarica avviene applicando una d.d.p. sufficientemente elevata fra anodo e catodo (tipicamente qualche centinaio di V). Gli elettroni liberi naturalmente presenti fra i due elettrodi vengono accelerati ed assorbono sufficiente energia dal campo elettrico per ionizzare gli atomi di gas con cui collidono. Gli elettroni estratti in questa maniera vengono a loro

volta accelerati dando così origine a un gas di ioni, elettroni e neutri che corrisponde alla definizione di plasma.

Un plasma è uno stato stazionario in cui la perdita di particelle cariche a causa di fenomeni di ricombinazione alle pareti della camera e all'anodo, di neutralizzazione degli ioni dovuta a emissione Auger del catodo o alla neutralizzazione di elettroni nel circuito elettrico esterno all'anodo, viene compensato da un pari tasso di creazione di coppie ione-elettrone.

L'iniezione di elettroni all'interno della scarica è dovuto all'emissione di elettroni secondari dovuto all'impatto di ioni, elettroni primari, atomi neutri energetici e fotoni con le superfici solide presenti in camera (questi ultimi due contributi sono trascurabili). Questi processi sono importanti perché ciascuno di loro fornisce elettroni al plasma e controbilancia i processi di perdita. Siccome il plasma è più positivo del potenziale di ogni superficie nella scarica, l'azione dello strato è di accelerare gli ioni dalla superficie nel plasma fornendo sia elettroni che energia.

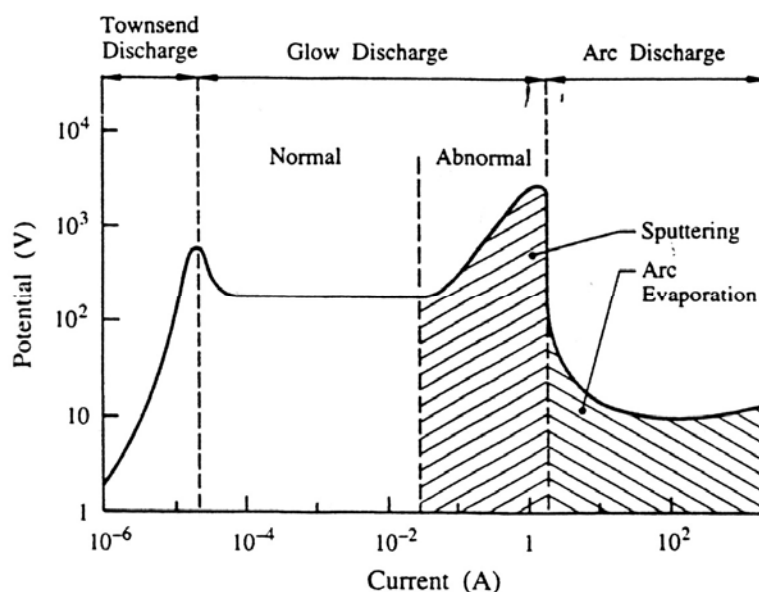


Figura 2.6 Curva corrente - potenziale di una scarica in vuoto.^[7]

Gli elettroni immessi nella regione luminosa appartengono a una delle tre popolazioni possibili (in altre parole, la curva popolazione Vs energia degli elettroni immessi nel plasma dallo strato ha tre picchi): elettroni cosiddetti “di primo tipo”, immessi nella scarica senza incorrere in urti con altre particelle, i più energetici; elettroni “di secondo tipo”, che hanno perso la maggior parte della loro energia a causa di urti, e gli elettroni “ultimi”, che sono ormai termalizzati. Il contributo di questi ultimi è dovuto alla coda di alta energia della maxwelliana che descrive la distribuzione di questo gruppo.

Gli elettroni iniettati nel plasma collidendo con i neutri presenti ne provocano la ionizzazione e contribuiscono a mantenere accesa la scarica.

Vediamo ora come è possibile definire un plasma mediante le caratteristiche di corrente e tensione applicate agli elettrodi.

Al di sotto del valore di soglia di 10^{-5} A, la scarica non è in grado di autosostenersi, a meno che non vengano introdotti elettroni dall'esterno o non venga in qualche modo eccitato il sistema (scarica di Townsend). Al di sopra di tale corrente critica entriamo nella zona in cui la scarica si autosostiene (*self sustaining discharge*), caratterizzata da un potenziale costante a prescindere dalla corrente che si instaura: questo avviene in quanto una potenza maggiore applicata al sistema si manifesta con l'aumento di dimensioni della regione del catodo che porta corrente (la densità di corrente j e V rimangono costanti). A partire da correnti poco superiori ai 10^{-2} A inizia la scarica anormale (*Abnormal glow discharge*), condizione a cui avvengono i processi di sputtering al catodo. Per correnti superiori all'ampere, si innescano archi e il potenziale crolla.

2.1.3 Confinamento magnetico

È intuitivo pensare che la probabilità che un elettrone energetico collida con un atomo neutro prima di uscire dalla parte opposta della scarica senza averle trasmesso la propria energia dipenda, a parità di tutti gli altri parametri, dalla lunghezza del percorso effettuato all'interno del plasma. Riuscendo quindi in qualche modo ad aumentare il percorso delle particelle nella scarica si può aumentare l'efficienza di ionizzazione, e quindi la densità di plasma.

I campi magnetici in un sistema da sputtering sono usati proprio per questo scopo. La interazione principale tra una particella di carica q e velocità \mathbf{v} e un campo magnetico \mathbf{B} introduce una forza \mathbf{F} , detta di Lorentz, perpendicolare al campo magnetico e alla velocità.

$$\mathbf{F} = q\mathbf{v} \times \mathbf{B} \qquad \text{Eq. 2.7}$$

Questa forza, secondo la legge di Newton produce un'accelerazione inversamente proporzionale alla massa della carica, di conseguenza per i campi magnetici abitualmente usati nello sputtering, attorno a 700 G, vengono influenzati solo gli elettroni, in quanto gli ioni sono troppo massivi.

Lo scopo di usare un campo magnetico è di ottimizzare l'impiego degli elettroni, e permettere loro di produrre più ionizzazione. In una scarica a bagliore gli elettroni sono persi

soprattutto per ricombinazione all'anodo; per minimizzare queste perdite, è possibile ricorrere all'applicazione di un campo magnetico.

L'effetto di un campo magnetico sul moto di un elettrone è dato dalla Eq. 2.7, è cioè la componente di \mathbf{B} perpendicolare al moto esercita una forza perpendicolare a \mathbf{B} e a \mathbf{v} , imponendo un moto circolare all'elettrone. La composizione di questo moto circolare uniforme con la componente di \mathbf{v} parallela a \mathbf{B} fornisce un moto elicoidale. Vediamo quindi che nel caso di particella singola anche un campo magnetico uniforme garantisce un eccellente confinamento, seppur solo nelle direzioni perpendicolari ad esso.

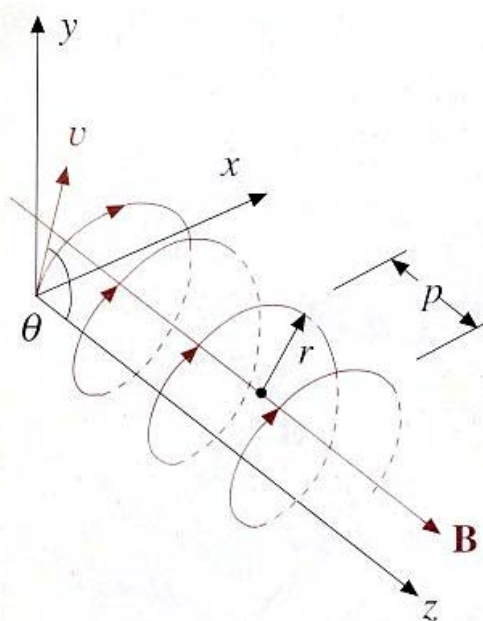


Figura 2.7 Generica traiettoria di una particella in un campo magnetico uniforme. la velocità iniziale della particella entrante nel campo è segnata con la \mathbf{v} (che giace sul piano yz e che ha componenti non nulle in ambedue le direzioni). La componente parallela a \mathbf{B} non viene influenzata, e definisce il passo dell'elica descritta.^[8]

Un effetto del campo magnetico è quindi quello di ridurre la velocità netta dell'elettrone verso le pareti, riducendo quindi il tasso di ricombinazione. Il secondo effetto del percorso elicoidale è di aumentare il percorso totale dell'elettrone all'interno del plasma, aumentando quindi la probabilità di collisione con i neutri e quindi aumentando l'efficienza della ionizzazione. Dal punto di vista macroscopico la scarica appare confinata in un nucleo che al crescere di \mathbf{B} rimpicciolisce e diventa più luminosa.

Supponiamo ora di sovrapporre al campo magnetico un campo elettrico \mathbf{E} perpendicolare. L'equazione della forza agente sull'elettrone è:

$$\mathbf{F} = -e\mathbf{E} - q\mathbf{v} \times \mathbf{B} \quad \text{Eq. 2.8}$$

e la traiettoria della particella nel vuoto diventa simile a quella in Figura 2.8.

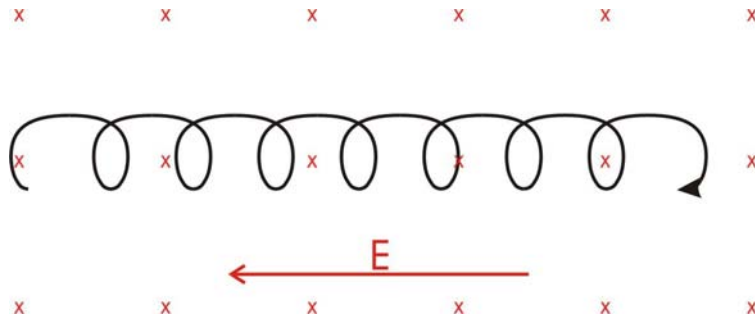


Figura 2.8 Il moto di un elettrone immerso in un campo elettrico e magnetico. \mathbf{B} è entrante nel foglio. La curva descritta è una cicloide.

Questa configurazione di campo elettrico e magnetico viene sfruttata nei magnetron.

Consideriamo un elettrone emesso con velocità \mathbf{v} dalla superficie in Figura 2.9:

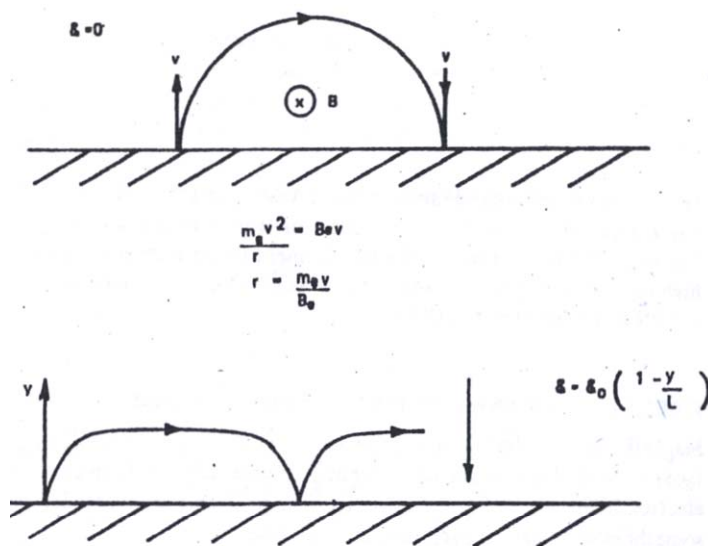


Figura 2.9 Moto di un elettrone espulso da una superficie con velocità \mathbf{v} in una regione di campo magnetico \mathbf{B} parallelo alla superficie: in alto senza campo elettrico ($\varepsilon=0$), in basso con un campo elettrico decrescente, come ci si aspetta in uno strato frontale a un elettrodo immerso nel plasma.^[5]

se $\mathbf{E}=0$, l'elettrone in assenza di collisioni percorre una traiettoria semicircolare di raggio $r = m_e v / Be$ e ritorna alla superficie con velocità \mathbf{v} . In presenza di un campo magnetico l'elettrone si muove lungo le linee di campo ruotandoci contemporaneamente intorno alla frequenza di ciclotrone $\omega = eB / m_e$. La composizione delle forze generate da \mathbf{B} e da \mathbf{E} genera la cosiddetta velocità di drift degli elettroni, che rappresenta un moto collettivo degli elettroni ed è la componente alla base del vero confinamento magnetico:

$$\mathbf{v}_d = \frac{\mathbf{E} \times \mathbf{B}}{B^2} \quad \text{Eq. 2.9}$$

definita dalla Eq. 2.9, e di cui verrà dato un significato pratico nel prossimo paragrafo.

2.2 Configurazione a confinamento assiale

2.2.1 Confinamento magnetico assiale con specchi elettrostatici

Ci sono diverse configurazioni, dette *magnetron*, che sfruttano il confinamento magnetico per le applicazioni di sputtering. La configurazione che viene usata in questo lavoro per la pulizia dei frame di rame è a campo magnetico assiale.

Una configurazione a confinamento assiale come quella Figura 2.10a, consiste in un catodo cilindrico con due flangie alle estremità che fungono da specchio elettrostatico. Un elettrone spiraleggia lungo una linea di campo magnetico (traiettoria verde) e poi viene riflessa dagli schermi (traiettoria rossa). Il risultato netto è che gli elettroni sono confinati in prossimità del cilindro, e ivi il plasma avrà massima densità incrementando la resa di sputtering.

In Figura 2.10b viene esemplificato l'effetto della velocità di drift (Eq. 2.9) per la nostra configurazione. Laddove le linee di campo sono più fitte (nel nostro caso in prossimità delle flangie), un elettrone può passare da una linea di forza a quella adiacente, girando così tutto attorno al catodo. Come si nota dalla figura, la velocità netta è perpendicolare sia a \mathbf{B} che ad \mathbf{E} .

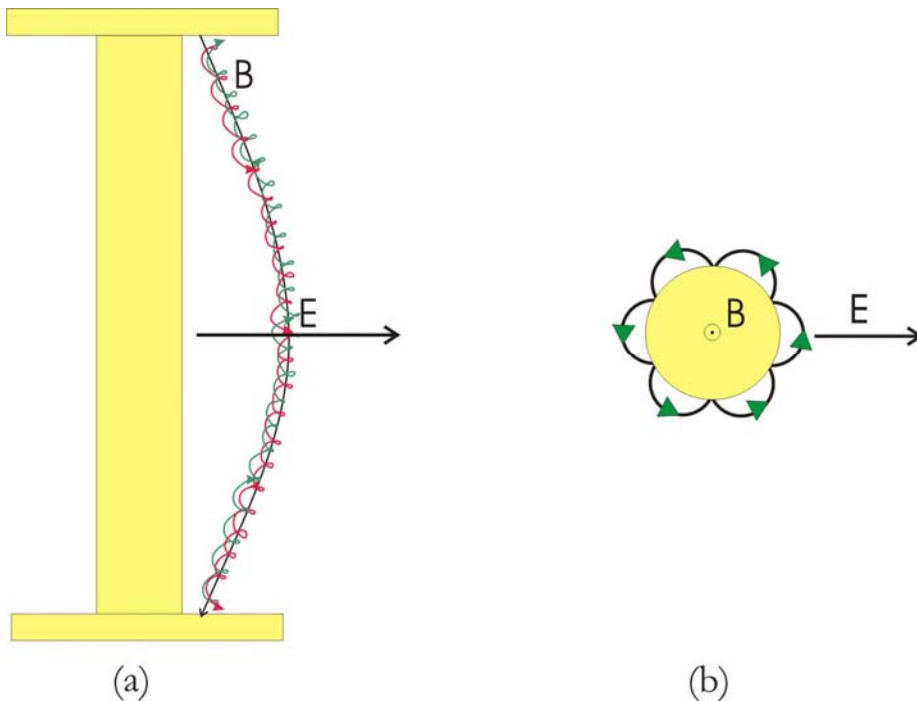


Figura 2.10 Schema di un confinamento a campo assiale visto in prospettiva (a) e in pianta (b). (a) Il target di metallo (in giallo) è a potenziale, e genera un campo \mathbf{E} radiale. Gli elettroni spiraleggiano lungo la linea di campo magnetico fino a giungere sugli schermi alle estremità del magnetron, che fungono da specchio elettrostatico, dai quali vengono riflessi lungo la stessa linea di campo. (b) Vista in pianta della parte centrale del catodo (senza gli schermi). Gli elettroni saltano da una line di campo a quella successiva dove esse sono più vicine; questo da origine alla velocità di drift.

2.2.2 Confinamento assiale con confinamento a bottiglia

Questo tipo di confinamento ha un effetto simile a quello di Figura 2.10, ma privo delle flangie alle estremità. In condizioni normali questo causerebbe la fuga degli elettroni lungo l'asse del cilindro, ma è possibile confinare parzialmente gli elettroni creando una sorta di bottiglia magnetica attorno al target. In realtà per avere un confinamento completo le linee di campo \mathbf{B} dovrebbero nascere e morire sul target, e non essendo ciò vero, nella nostra configurazione esiste un cono di perdita con l'asse parallelo all'asse del sistema. L'ampiezza di tale cono dipende dalla curvatura delle linee di campo, e il suo significato è che tutti gli elettroni la cui traiettoria è in esso contenuta non vengono confinati ed escono dalle estremità.

Questa configurazione è quindi meno efficace della precedente.^[5]

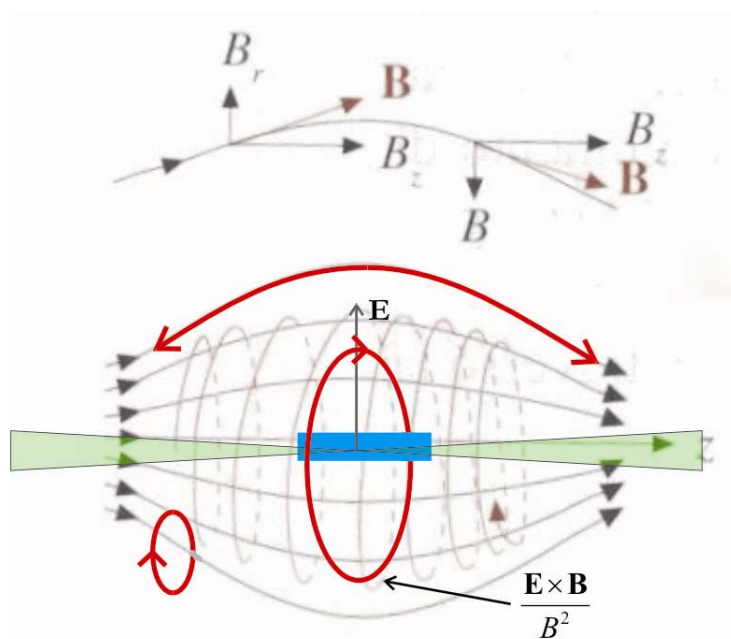


Figura 2.11 La configurazione di bottiglia magnetica che si viene a creare attorno al target (rettangolo azzurro). In verde è indicato il cono di perdita: tutti gli elettroni che si muovono entro un certo angolo dall'asse z (definito appunto dal cono) escono dalla bottiglia. Le tre frecce curve mostrano le tre componenti i movimenti cui sono soggetti gli elettroni immerse nei campi \mathbf{E} e \mathbf{B} , la cui composizione dà il movimento totale.^[8]

Supponiamo di immettere nella zona a sinistra in alto una particella di carica positiva e velocità entrante nel foglio: essa è sottoposta alla forza $q\mathbf{v} \times (\mathbf{B}_z + \mathbf{B}_r)$, che ha inizialmente una componente radiale dovuta a \mathbf{B}_z e una componente lungo \mathbf{B}_r . La particella comincia così ad avvitarsi attorno all'asse z , portandosi verso una zona in cui \mathbf{B} è minore e sono quindi maggiori il raggio di curvatura e il passo dell'elica. In un istante generico abbiamo perciò un moto elicoidale con raggio e passo variabili: \mathbf{B}_z agisce solo sulla componente v_n della velocità, \mathbf{B}_r agisce sia su v_n che su v_p . Passato il centro, \mathbf{B}_r cambia verso e cambia verso anche la forza lungo l'asse z che ora rallenta il moto della particella lungo l'asse z ; questa intanto si porta verso zone in cui B è maggiore per cui diminuiscono sia il raggio di curvatura che il passo dell'elica. Questo avviene perché si ha un trasferimento di energia cinetica dal moto in direzione perpendicolare al campo (U_p) a quello in direzione parallela (U_z), fermo restando che l'energia cinetica totale della particella è data da $U = U_z + U_p$. È possibile che ad un certo istante $v_z = v_p$ si annulli e cambi di segno: la particella torna indietro, percorrendo una traiettoria elicoidale diversa, però con lo stesso verso di rotazione. Questo specchio magnetico si ripete nel moto da destra a sinistra, per cui la particella rimane intrappolata.^[8]

Capitolo 3

Strumenti utilizzati per la ultra-pulizia dei componenti di CUORE

Si parlerà della tecnica LA-ICP-MS usata per la caratterizzazione dei campioni. Verrà inoltre illustrato il sistema da vuoto impiegato per la pulizia dei campioni di CUORE così come è stato trovato all'inizio di questo lavoro. Saranno descritti in dettaglio i sottosistemi che lo compongono.

3.1 LA-ICP-MS

Per misurare il livello di contaminazione dei campioni si è utilizzato un LA-ICP-MS (Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy), ossia uno spettrometro di massa in cui il campione viene eroso tramite laser e le singole specie ionizzate per mezzo di una torcia al plasma.

Questa strumentazione unisce le tecnologie, ben sviluppate nell'ambito della chimica analitica, della spettrometria di massa in vuoto e degli ICP.

La tecnica, messa a disposizione dal CNR-IENI di Padova, è stata scelta per la capacità di individuare ogni isotopo della tavola periodica, per la possibilità di rilevare ultratracce (ppt) di contaminanti e per il metodo di atomizzazione pulito, nel senso che non prevede il dissolvimento in specie chimiche (acido nitrico) il cui contenuto di impurezze è sempre ordini di grandezza superiore ai livelli di contaminazione che vogliamo misurare.

Lo strumento utilizzato (Figura 3.1) è un ThermoElectron x-series, e l'apparato di ablazione laser è il modello UP213, prodotto da New Wave (gruppo Merchantek), ed è un'unità a Nd:YAG con lunghezza d'onda di 213 nm (vicino ultravioletto) e dimensione minima di spot di 5 μm .



Figura 3.1 La postazione ICPMS. Si nota sulla destra il modulo per l'ablazione laser con il relativo sistema di acquisizione di immagini. Il sistema di pompaggio (turbo e rotativa) è sotto il tavolo, assieme al gruppo di alimentazione del laser. Il tubo grigio è lo scarico della torcia.

3.1.1 Principio di funzionamento.

La tecnica di analisi ICP-MS prevede la polverizzazione o nebulizzazione del campione (a seconda dello stato di aggregazione in cui si trova), e la sua successiva ionizzazione mediante una torcia al plasma (ICP). Una volta ionizzate, le specie vengono analizzate da uno spettrometro di massa (MS) che esegue l'analisi elementare della miscela di specie presenti.

Tradizionalmente questa tecnica viene impiegata per l'analisi di campioni in fase liquida, che vengono nebulizzati per effetto venturi direttamente nel flusso di gas che alimenta la torcia al plasma. La macchina da noi utilizzata prevede invece la atomizzazione dei campioni in fase solida tramite l'impiego di un laser. (LA)

Ogni ICP-MS è costituito da diversi componenti, tra cui l'ICP, un sistema di introduzione dei campioni, uno spettrometro di massa con relativo rivelatore e un sistema di acquisizione dei dati.

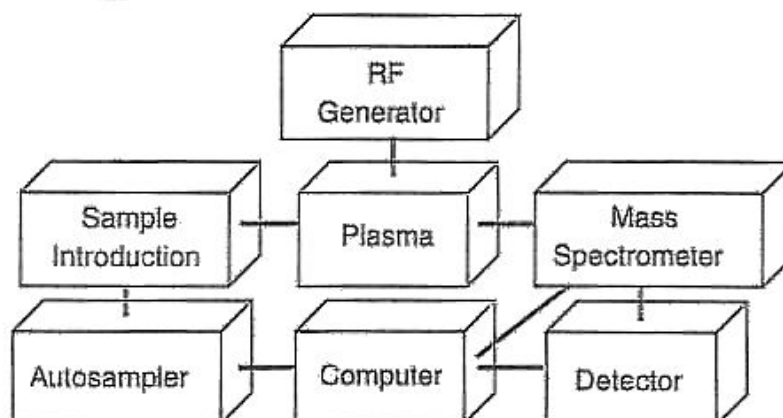


Figura 3.2. Schema a blocchi dell' ICP-MS.^[9]

Descriveremo qui di seguito i componenti principali del sistema.

3.1.2 La camera di ablazione.

L'ablazione laser consiste nell'erodere il campione mediante un raggio laser focalizzato, in modo che il materiale venga poi trasportato da un flusso di Ar al plasma per atomizzazione e ionizzazione.

L'impulso del laser sulla superficie produce la cosiddetta *plume* (Figura 3.3), cioè uno stato della materia simile a un plasma, consistente di cluster di pochi atomi, particelle neutre, elettroni liberi e ioni. Essa è responsabile di assorbimento ottico e scattering del laser incidente, e condensa nei dintorni dello spot, sulle ottiche di collimazione e in fase gassosa, dando origine a nanocluster. Il sito di ablazione è mantenuto in costante flusso di Ar.

A relativamente basse potenze luminose, la capacità del materiale di assorbire la luce limita la profondità a cui il laser può effettuare una azione efficace. La profondità di ablazione è determinata dalla profondità di assorbimento del materiale (funzione anche dalla densità di energia del fascio, dalla durata dell'impulso e dalla lunghezza d'onda) e dal calore di evaporazione del materiale. Operando a potenze maggiori, l'energia assorbita dal campione diventa indipendente dai suddetti parametri.

Ci sono diversi parametri che influenzano l'efficacia dell'ablazione laser.

- 1) Selezione di una lunghezza d'onda con la minore profondità di assorbimento; nel caso di un metallo, la totalità dei laser esistenti soddisfa questo criterio.
- 2) Brevità dell'impulso per massimizzare la potenza di picco e minimizzare la conduzione

termica nel materiale circostante.

- 3) Tasso di ripetizione dell'impulso: un periodo molto basso evita la dispersione del calore aumentando così l'efficacia dell'ablazione; nel nostro caso questo parametro non scende sotto i 50 ms.
- 4) Qualità del raggio, ossia la luminosità, la focalizzabilità e l'omogeneità.

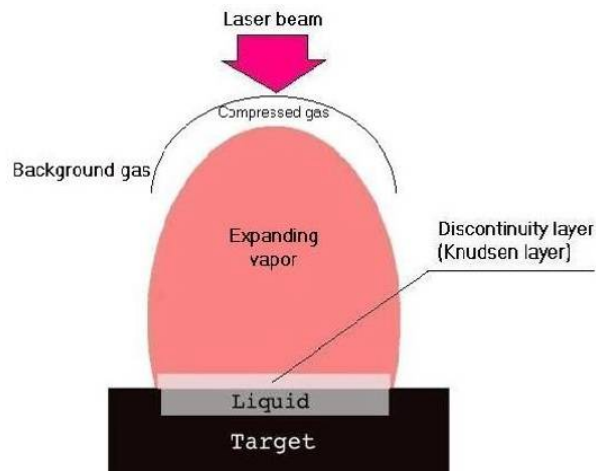


Figura 3.3 Plume dell'ablazione laser.

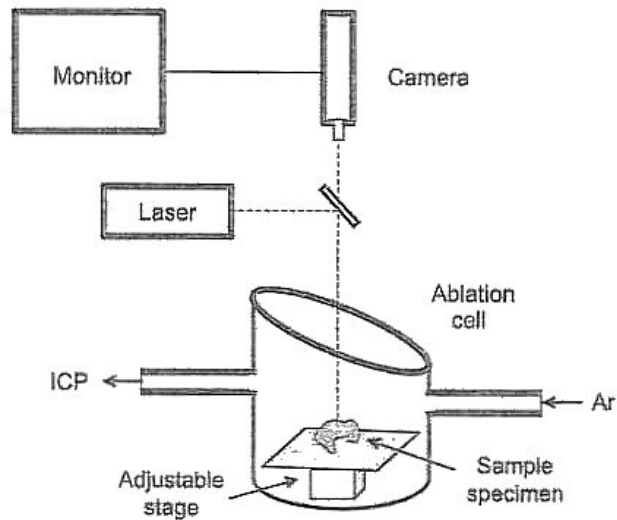


FIGURE 5.23 Laser ablation device.

Figura 3.4. Schema della camera di ablazione e del sistema di acquisizione delle immagini.^[9]

Una videocamera, installata nella camera di ablazione, permette di posizionare il laser sull'area prescelta. Questa tecnica permette di erodere con precisione una piccola zona del campione e di creare una mappa degli elementi presenti sulla superficie. Storicamente questa tecnica ha avuto un grosso impulso nel ramo della geologia perché permette analisi elementali anche sulle piccolissime inclusioni tipiche dei campioni di questa branca della scienza.



Figura 3.5 L'apparato di ablazione laser presente al CNR-IENI di Padova da noi utilizzato. Si tratta di un'unità dotata di laser Nd:YAG, che lavora a una lunghezza d'onda di 213 nm che sviluppa una potenza di circa 9J/cm².

3.1.3 La torcia al plasma (ICP)

La torcia (Figura 3.6 e Figura 3.7) è lo strumento che genera il plasma induttivamente accoppiato (ICP), ossia acceso accoppiando l'energia di un campo elettromagnetico RF (700÷1500 W) generato da un'antenna (*load coil*) costruita in materiale trasparente alle microonde (quarzo fuso, tipicamente), e ha una peculiare struttura a tubi concentrici (Figura 3.6).

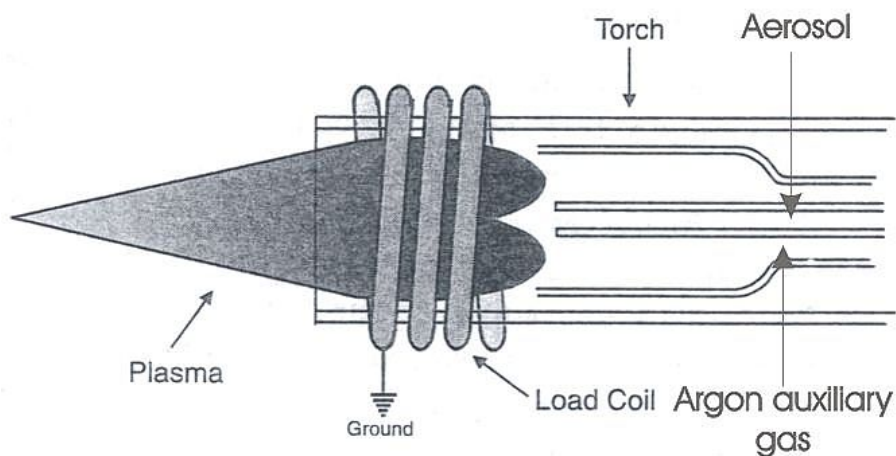


Figura 3.6. Schema della torcia al plasma. Si noti la struttura a tre tubi concentrici. Il tubo centrale trasporta con flusso lamellare l'aerosol da ionizzare, il tubo intermedio guida un flusso di argo che serve ad alimentare la fiamma e a distanziarla dalla punta dell'iniettore, mentre il tubo più esterno trasporta l'argone di raffreddamento, che previene la fusione delle pareti e rende toroidale il plasma.^[9]

L'innesco è fornito da una scintilla generata da un cristallo piezoelettrico, che genera i primi elettroni all'interno del gas a pressione atmosferica; il plasma è poi sostenuto dall'accoppiamento induttivo fra elettroni e il campo elettromagnetico che li accelera e provoca ulteriori ionizzazioni a cascata.



Figura 3.7 La torcia al plasma dell'apparecchiatura da noi utilizzata.

La particolare configurazione del plasma che viene generato (Figura 3.8) è studiata per favorire l'iniezione dell'aerosol in una serie di zone relativamente fredde ($5 \cdot 10^3 \div 7 \cdot 10^3$ K) lungo l'asse della fiamma, dove avvengono i processi di evaporazione del solvente (se campione liquido) e una prima decomposizione dell'analita (PHZ), atomizzazione o decomposizione delle specie cristalline e dissociazione delle specie molecolari (IRZ), e infine il processo di ionizzazione delle specie atomiche (NAZ).

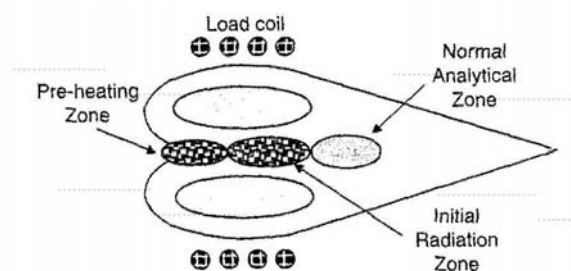


Figura 3.8. Le diverse zone energetiche in un ICP. Si notino le tre zone lungo l'asse della fiamma (PHZ, IRZ e NAZ sono i relativi acronimi).^[9]

3.1.4 L'interfaccia

L'interfaccia è il cuore della tecnologia ICP-MS perché permette il passaggio dell'analita dalla zona a pressione atmosferica allo spettrometro di massa, che lavora in condizioni di medio vuoto (tipicamente 10^{-5} mbar).

L'interfaccia è costituita da due coni coassiali in Ni o Pt raffreddati ad acqua e forati al vertice (Figura 3.9).

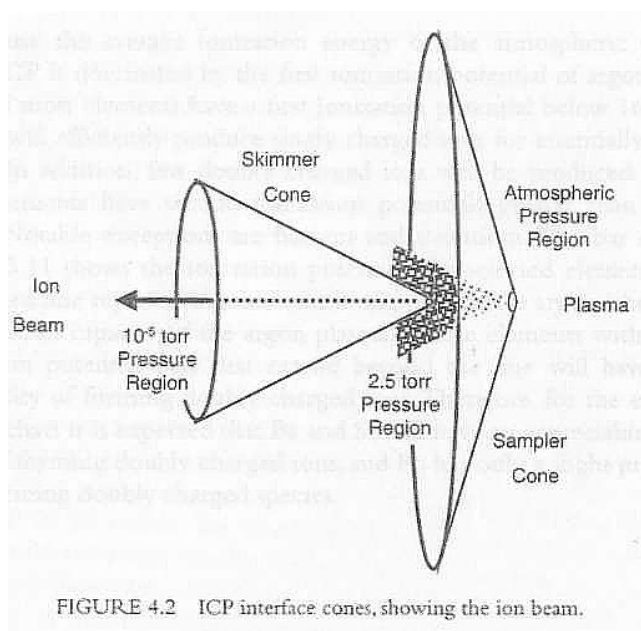


FIGURE 4.2 ICP interface cones, showing the ion beam.

Figura 3.9. Schema dei due coni dell'interfaccia.^[9]

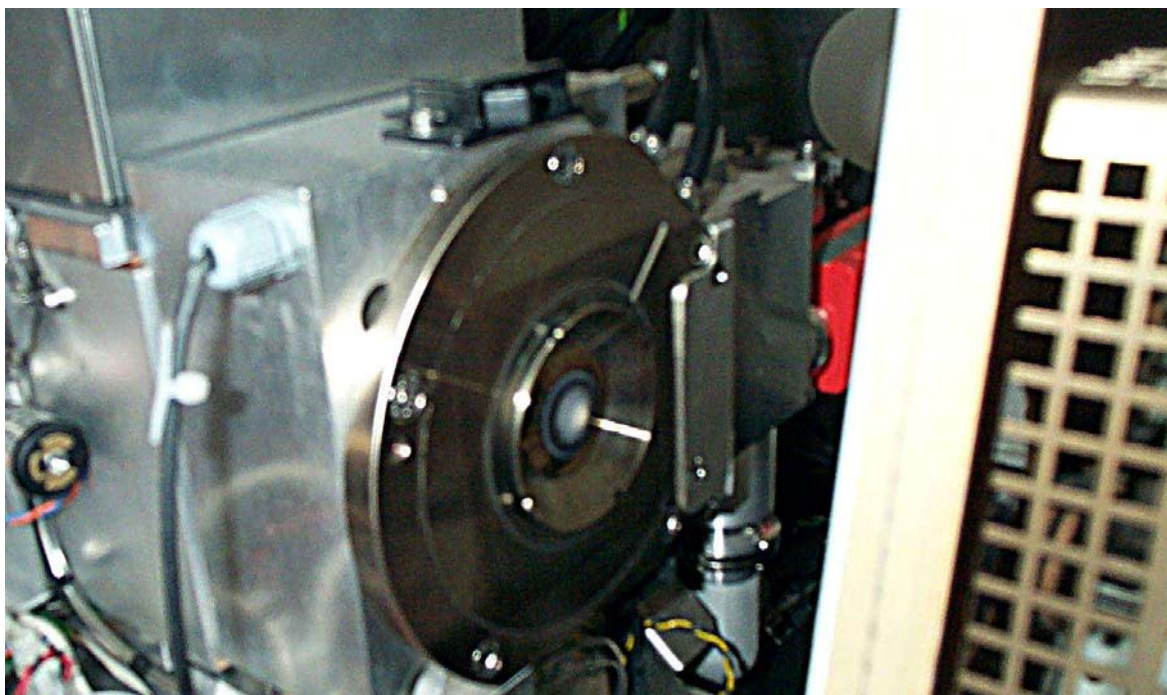


Figura 3.10. Foto dell'interfaccia del nostro apparato. Si noti la superficie esterna del sampler cone.

L'orifizio ($\varnothing \approx 1\text{mm}$) del cono di angolo maggiore (*Sampler cone*) è immerso nella zona NAZ (Figura 3.8), in modo che un campione rappresentativo degli ioni prodotti dal plasma vi passi attraverso come raggio ionico supersonico e venga inviato attraverso il foro ($\varnothing \leq 0,5\text{mm}$) al vertice dello *skimmer cone* direttamente allo spettrometro di massa.

Per ottenere questa configurazione di pressioni è necessario un pompaggio a due stadi: una pompa rotativa (basso vuoto, attorno al mbar) per la zona fra i due coni, e una turbomolecolare per pompare la camera del quadrupolo e del rivelatore.

3.1.5 Ottiche di collimazione

Una volta attraversata l'interfaccia, il fascio viene accelerato da un elettrodo di estrazione e collimato tramite una serie di lenti elettrostatiche cilindriche, con le quali è possibile modificare la collimazione regolandone il potenziale.

Il primo stadio del sistema di collimazione è un disco di metallo posto sull'asse del raggio allo scopo di bloccare neutri energetici e fotoni provenienti dall'ICP, che potrebbero danneggiare il rivelatore e/o dare un rumore di fondo troppo elevato.

Gli ioni vengono deflessi e ricollimati attorno al *photon stop* da lenti cariche positivamente.

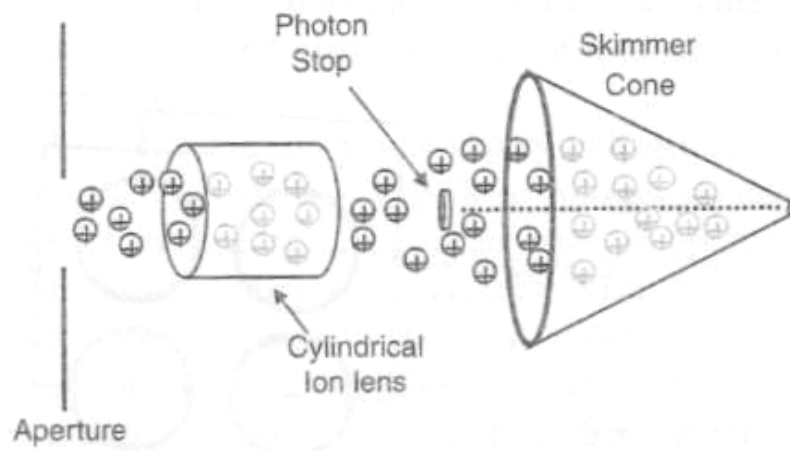


Figura 3.11. Schema del sistema di collimazione del fascio.^[9]

Il grosso inconveniente di questa tecnica di focalizzazione è che il potenziale ottimale è funzione della massa dell'elemento, il che implica il raggiungimento di un compromesso quando si analizzano contemporaneamente molte specie in un ampio intervallo di pesi atomici.

Un altro parametro che può influire negativamente sulla collimazione del fascio deriva dalla densità di carica spaziale, che determina un'interazione repulsiva fra gli ioni e conseguente divergenza del raggio ionico.

Questo fenomeno è fortemente dipendente dalla densità totale di ioni, e influenza maggiormente quelli più leggeri; il risultato finale è che piccole variazioni nella corrente ionica, causate ad esempio dalla diversa resa di ablazione della matrice, possono cambiare la frazione di ioni di analita che passa attraverso le lenti.

3.1.6 Filtro di massa e rivelatore

Lo strumento utilizzato in questo lavoro è dotato di filtro di massa a quadrupolo (Figura 3.12), che consiste in quattro barre di metallo lavorate ad alta precisione e posizionate al centesimo di millimetro parallele una all'altra e in configurazione simmetrica; lo spazio all'interno delle barre è allineato concentrico con il raggio ionico collimato dalle lenti cilindriche.

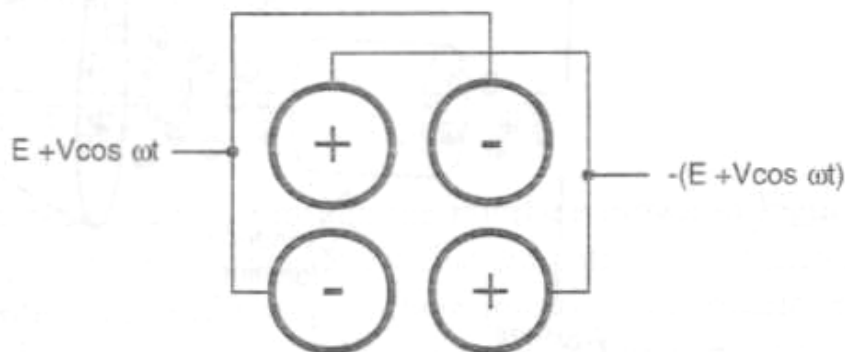


Figura 3.12 Schema della configurazione del quadrupolo.^[9]

Quando una miscela di ioni con diversi rapporti m/z attraversa il quadrupolo, vengono trasmessi solo quelli con un valore preciso di m/z .

Questo fenomeno avviene quando le barre del filtro vengono alimentate come in Figura 3.12. Le barre opposte rispetto al centro vengono alimentate con un potenziale elettrico DC (E oppure $-E$ in Figura 3.12) modulato da una corrente alternata in radiofrequenza ($\pm V \cos(\omega t)$) in modo che i potenziali delle coppie di barre oscillino 180° fuori fase.

A seconda del potenziale applicato tutti gli ioni vengono deflessi al di fuori del quadrupolo, eccetto quelli col rapporto massa su carica voluto.

Il metodo di scansione delle masse da noi scelto è del tipo “*peak hopping*”, che consiste nel soffermarsi per alcuni millisecondi (da 20 a 50) su un singolo rapporto m/z prima di passare al successivo.

3.1.7 Rivelatore a dinodi discreti

Il fascio filtrato dal quadrupolo viene poi rivelato da un rivelatore a dinodi discreti.

Trattasi di una serie di piastre configurata come in figura Figura 3.13.

Ognuna di queste piastre è ricoperta da un sottile strato di ossido a cui viene applicato un potenziale crescente, in modo che l'elettrone emesso dalla collisione dello ione sul primo stadio venga accelerato verso la piastra successiva.

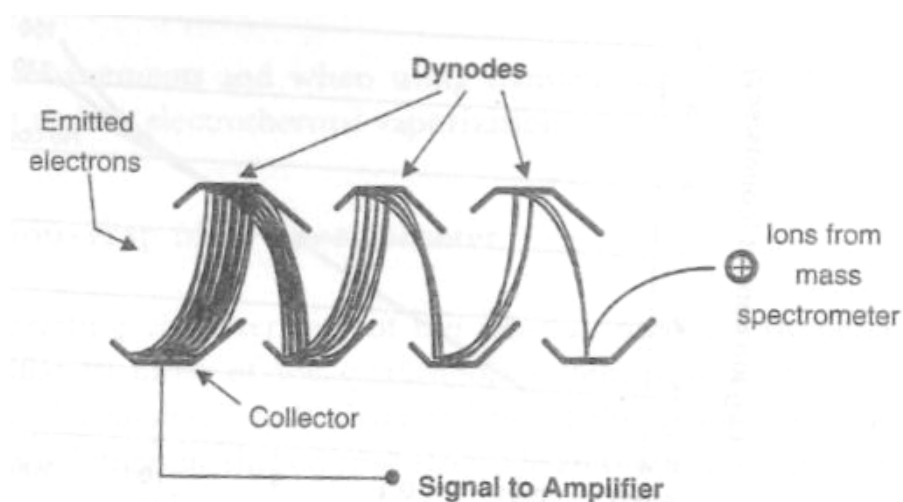


Figura 3.13 Moltiplicatore di elettroni a dinodi discreti. In realtà un rivelatore tipico presenta da 12 a 24 stadi di moltiplicazione.^[9]

La collisione di ogni elettrone con la superficie del secondo stadio estrae n elettroni (con n che dipende dalla differenza di potenziale fra due piastre), che vengono accelerati verso la piastra successiva, dalla quale dipartono n^2 elettroni, il tutto per un numero di stadi che varia solitamente tra 12 e 24. Il fascio di elettroni così ottenuto viene poi inviato al circuito di conteggio. Questo modalità di funzionamento è detta *digitale* e consente amplificazioni dell'ordine di 10^4 - 10^8 .

Siccome nel corso degli anni la tendenza è stata di creare strumenti sempre più compatti, lo stesso tipo di moltiplicatore può funzionare anche in modalità analogica, con un minore fattore di amplificazione e quindi con la possibilità di lavorare con correnti di ioni intense senza però saturare l'elettronica, come potrebbe avvenire senza utilizzare questi accorgimenti.

Nel caso delle misure da noi effettuate, per fare un esempio, il segnale proveniente dal Th e dall' U (ppb e ppt) viene rivelato in modalità digitale, mentre il segnale del Cu bulk è visibile solo in modalità analogica in quanto la corrente di ioni satura il moltiplicatore se usato in modalità di alto guadagno. Questo implica che non è possibile misurare contemporaneamente il segnale del Cu e quello delle sue impurezze. Non è nemmeno immediato confrontare i segnali provenienti da misure nelle due diverse modalità in quanto per ogni elemento e per ciascuna delle due configurazioni di misura, il rivelatore ha una risposta diversa. Questo problema viene affrontato al paragrafo 5.3^[9]

3.2 Il sistema da vuoto: ion cleaning device (ICD)

3.2.1 Configurazione iniziale

Il sistema da vuoto che è stato utilizzato dal candidato all'inizio dell'internato di tesi si presentava nella configurazione visibile in Figura 3.14.

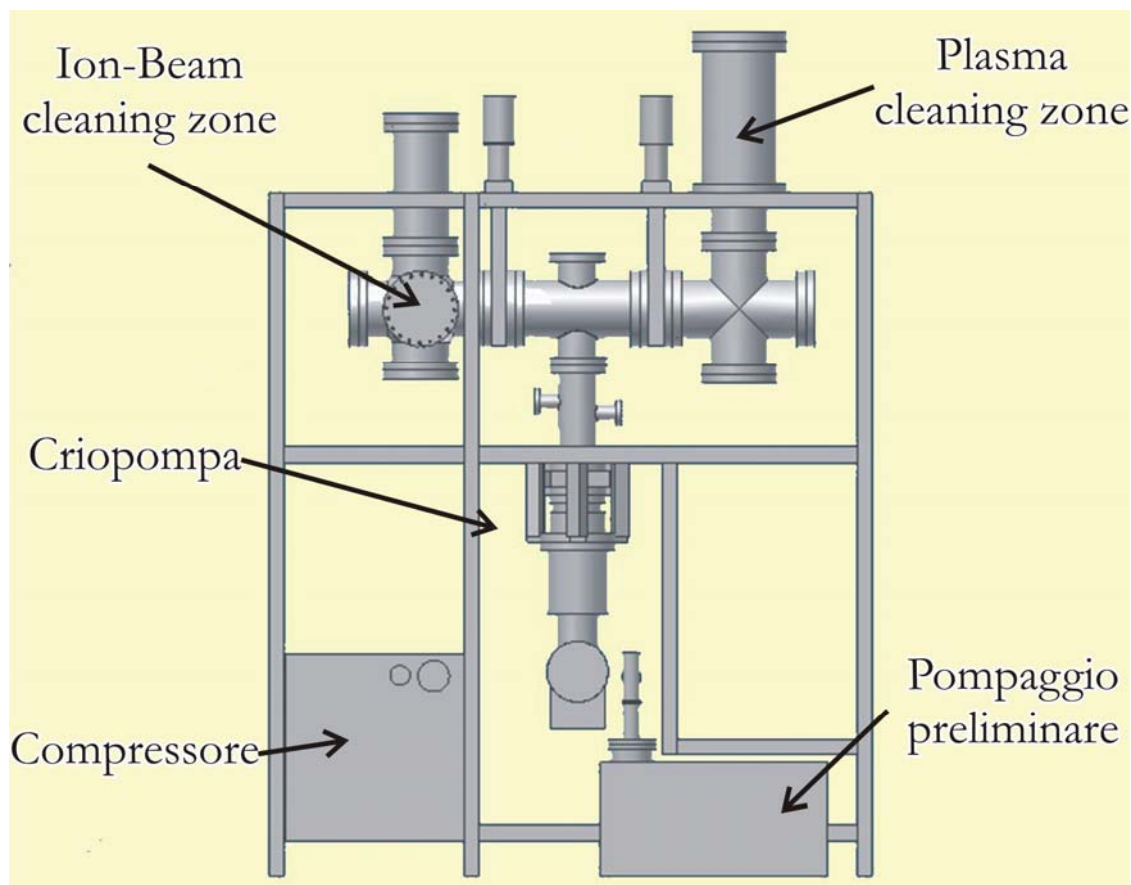


Figura 3.14 La configurazione della macchina così come è stata trovata all'inizio del lavoro di tesi.

Nel sistema illustrato in figura, la pompa preliminare è collegata alla pompa criogenica Leybold RPK 900S mediante un soffiello (*tombak*) KF40 (la sigla fa riferimento al tipo di flangia, KF, dotata cioè di guarnizione polimerica e al diametro interno della stessa: 40mm) e una valvola manuale (zona di basso vuoto). Immediatamente prima della criopompa si trovano una *gauge* Pirani, il cui intervallo di misura è 10^{-4} - 10^2 mbar, e il termostato integrato dei riscaldatori di rigenerazione delle superfici fredde della criopompa.

Le camere di processo vengono collegate alla pompa preliminare mediante un by-pass costituito da un *tombak* KF40, una transizione a gomito KF40-CF35 (di nuovo, CF indica il tipo di flangia, *conflat*, cioè con guarnizione in Cu, e 35 indica il diametro interno della stessa, 35mm) e

una valvola gate UHV CF35 elettropneumatica (zona di alto vuoto). La pompa criogenica è separata dalle camere di processo mediante una valvola gate UHV VAT CF150 elettropneumatica.

	Vel. pompaggio l/s
H ₂ O	2600
Ar/ N ₂	640/800
H ₂ / He	1000/300

Tabella 3.1 Velocità di pompaggio per la pompa RPK900.

Le camere di processo sono composte da una camera a sei vie con flangie CF150 (*ion-beam cleaning zone*), da una croce CF150-CF100 fissata al di sopra di una camera cilindrica CF100, attraverso le quali avviene il pompaggio (*control zone*), e da una camera cilindrica CF200 (*plasma cleaning zone*) che viene fissata alla zona precedente mediante una transizione CF150-CF200. Le tre zone sono separate da due valvole gate elettropneumatiche con diametro interno di 150 mm.

La scelta di utilizzare camere di queste dimensioni è data dalle misure dei frame di rame da trattare. Inoltre il volume interno della camera in cui avviene il processo di *ion-beam cleaning* è sferoidale in modo da permettere l'eventuale rotazione del componente trattato.

La struttura delle camere di processo è tale da permettere l'introduzione di una camera per inserimento dei campioni, in cui effettuare un vuoto preliminare mediante un ulteriore sistema di pompaggio (sistema *load-lock*) con un passante magnetico capace di trasportarli dalla camera di processo di *ion-beam cleaning* a quella di *plasma cleaning*. In questo modo i due trattamenti di pulizia superficiale possono essere applicati in sequenza senza portare il campione in contatto con l'atmosfera, diminuendo considerevolmente il rischio di ricontaminazione.

Nella parte superiore della zona centrale sono posti i vacuometri. In questa zona viene inoltre effettuato il controllo del gas immesso nelle camere tramite un sistema di distribuzione.

La configurazione descritta presenta numerosi vantaggi, tra cui la struttura modulare compatta, trasportabile ai Laboratori Nazionali del Gran Sasso, la capacità di alloggiare più processi di pulizia contemporaneamente, la possibilità di implementare automaticamente la

procedura di pulizia tramite opportune strumentazioni, il raggiungimento della maggior pulizia possibile in camera per evitare la ricontaminazione, la semplicità di utilizzo e mantenimento.

Sono stati però individuati alcuni aspetti negativi nella configurazione iniziale, che hanno reso necessarie alcune modifiche.

- 1) La posizione della criopompa nel sistema non permette un efficace baking in fase di pompaggio. Infatti, la criopompa vede tutta la radiazione infrarossa proveniente dalla camera, e non essendo dotata di *baffle* di protezione, non riesce a mantenere la temperatura delle superfici fredde. Questo limita fortemente la temperatura massima impostabile per le fasce riscaldanti e quindi il vuoto finale raggiungibile ne risente.
- 2) Nel sistema di pompaggio preliminare sono presenti troppe flangie di tipo KF con guarnizioni polimeriche in VITON, il che non è indicato per le condizioni di alto vuoto che vogliamo raggiungere nel sistema.
- 3) Non è presente un sistema di rientro in N₂.
- 4) Il sistema di fasce riscaldanti non è efficientemente organizzato per permettere il riscaldamento a temperature diverse delle componenti più sensibili (oblò, valvole, ion gun, ecc.)
- 5) La configurazione non permette il montaggio delle bobine necessarie per la pulizia in plasma.

3.3 Descrizione dei sottosistemi impiegati in ICD

In questo paragrafo verranno descritti in dettaglio i componenti dell'ICD: il sistema di pompaggio, i vacuometri, gli alimentatori, il sistema di fasce riscaldanti, nonché la procedura di accensione e mantenimento del sistema.

3.3.1 La criopompa e il sistema di pompaggio preliminare

Il sistema di pompaggio principale di ICD è costituito da una criopompa a condensazione. Le pompe criogeniche hanno il vantaggio di essere molto pulite in quanto non hanno parti mobili

in comunicazione con la camera e di posseder velocità di pompaggio molto elevate. L'insieme di queste due caratteristiche ce le ha fatte preferire a una pompa turbomolecolare, in quanto viene garantita l'assenza di problemi di riflusso di olio (*backstreaming*), e il costo, a parità di velocità di pompaggio è inferiore.

Le criopompe applicano il fenomeno della condensazione di gas o vapori su superfici opportunamente raffreddate (di solito denominate *criopannelli*, Figura 3.15). La condensazione di gas su un criopannello potrà avvenire se la pressione del gas è maggiore della sua tensione di vapore alle temperature del criopannello.

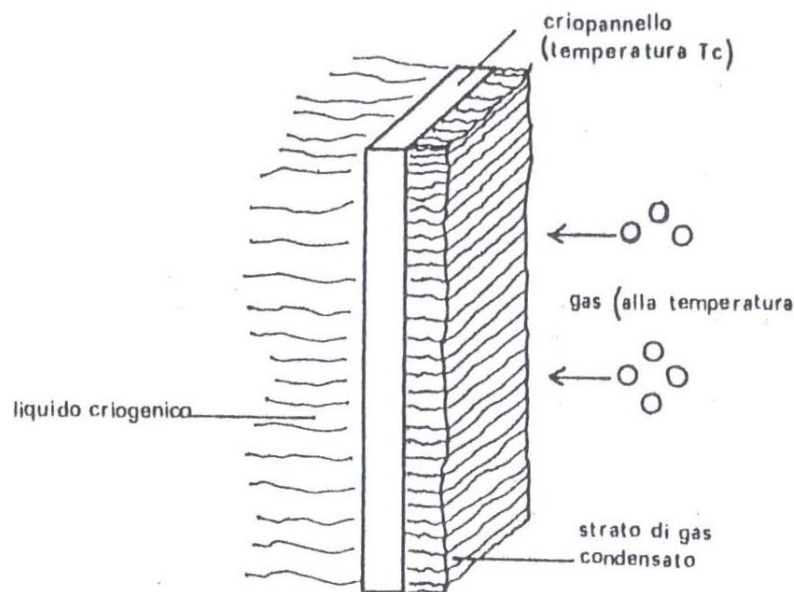


Figura 3.15 Criopannello ⁽¹⁰⁾

Una criopompa non può essere accesa a pressione atmosferica in quanto la quantità di gas presente è sufficiente a saturare le superfici, con conseguente impossibilità di raggiungere pressioni di UHV. E' quindi necessario evacuare l'impianto fino al raggiungimento della pressione di avviamento ($P < 10^{-4}$ mbar)

La criopompa si compone di due parti principali: un compressore ad elio (Leybold RA2), e la pompa vera e propria consistente in una testa fredda protetta da uno schermo. Il modulo pompa e il modulo compressore sono collegati da raccordi flessibili con tenuta ad alta pressione (*flexline*).

Una valvola di sfogo previene l'accumulo di gas ad alta pressione nel corpo pompa in caso di prolungate interruzioni di funzionamento e successivo desorbimento dei gas.

Il desorbimento controllato dei gas trattenuti dalle superfici a mezzo di riscaldamento dei carboni a temperatura ambiente o superiore è detto *rigenerazione*. E' un'operazione da svolgersi periodicamente in quanto la capacità di accumulo della pompa è limitata e fortemente dipendente dalla pressione di lavoro. Nel nostro caso, assieme alla pompa è stata fornita un'unità riscaldante (Leybold HU1), dotata di sensore di temperatura per i due diversi stadi; è tassativo infatti non superare i 50°C, in fase di riscaldamento, in quanto questa temperatura porta alla ricottura dei carboni con conseguente drastica riduzione della superficie utile.

Il sistema di pompaggio preliminare da noi utilizzato è un Alcatel composto da una turbomolecolare a sua volta innescata da una pompa rotativa. Si tratta di un sistema a secco, cioè privo di olio lubrificante, che garantisce la massima pulizia. Mediante due soffiotti KF40 muniti di valvole da UHV in metallo, il sistema di innesco è collegato sia alla criopompa, sia alla camera di ICD, in modo da poter pompare indipendentemente in entrambe le zone, garantendo così più flessibilità al sistema.

3.3.2 Il sistema di baking.

Il raggiungimento dell'ultra-alto vuoto richiesto dalla nostra applicazione è subordinato all'impiego di un sistema di riscaldamento delle pareti della camera per favorire il desorbimento dei gas dalle superfici che sono state a contatto con l'atmosfera. Il riscaldamento delle pareti provoca infatti un notevole incremento (ordini di grandezza) del tasso di degassaggio delle superfici interne, che quindi vengono pompate con maggiore efficacia.

La procedura di baking è concettualmente semplice: vengono applicati degli anelli riscaldanti alle flangie del sistema da vuoto (le flangie, essendo più massicce, sono infatti più difficili da riscaldare dei tubi). Ogni anello è una resistenza che dissipa verso il sistema una potenza variabile a seconda del diametro, da 150 W per una CF16 a 1000W per una CF200. L'energia viene fornita da un alimentatore costruito presso i laboratori nazionali di Legnaro denominata *UHV control*, capace di fornire 10 KW di potenza su tre canali distinti e alimentata con corrente trifase. Ogni canale è controllato da un termostato, in modo tale da poter interrompere l'erogazione di corrente qualora la termocoppia rilevi una temperatura superiore a quella impostata. Questo sistema di feedback permette di lasciare acceso in tranquillità il sistema di notte o nei fine settimana.

I tre canali sono utili perchè è possibile in questo modo impiegare una sola scatola per riscaldare zone dell'apparato che debbono essere mantenuti a temperature differenti: 200 °C per le

flangie semplici, 120°C per gli oblò, per le valvole elettropneumatiche, o per quei componenti che hanno guarnizioni in viton.

3.3.3 Alimentatori dei magneti

Gli alimentatori impiegati sono i LAB/SM della ET EuroTest. Sono due alimentatori capaci di erogare 300V o 20 A fino a un massimo di 4500 W DC. Le specifiche necessarie sono state valutate durante la progettazione delle bobine magnetiche (paragrafo 4.1) e gli alimentatori sono stati ordinati su misura. Sono in grado di funzionare sia da pannello frontale sia tramite interfaccia analogica, IEEE488 e RS232. La stabilità è pari allo 0.05%, il ripple è inferiore allo 0.2%.

3.3.4 Vacuometri

Un Compact Fullrange BA della Pfeiffer è posizionato in camera. Questo apparecchio riunisce un Bayard-Albert (BA, intervallo di misura 10^{-10} - 10^{-2} mbar) ed un pirani (10^{-3} -1000 mbar). Sempre in camera, è presente un capacitivo CMR275 Pfeiffer (10^{-5} – 0,11 mbar), che garantisce una misura della pressione di lavoro indipendente dalla miscela di gas presente in camera, e quindi è più attendibile.

Appena al di sopra della criopompa, giusto prima della valvola elettropneumatica, è sito un altro Compact Fullrange BA, per sorvegliare l'andamento della pressione in fase di prepompaggio o il peggioramento del vuoto nella criopompa, indizio della necessità di rigenerazione dei carboni.

3.3.5 Impianto del gas

La linea del gas Ar proveniente dalla bombola N60 (vale a dire garantito puro al 99,9999%) viene fatta arrivare a una croce CF16 a 4 vie tramite una valvola UHV all-metal Varian. Da qui dipartono le linee che portano il gas alla valvola a spillo dell'ion gun e a una Variable Leak Valve con piattello in zaffiro Varian mediante la quale viene generato un flusso di gas costante durante i processi di plasma cleaning. La connessione tra la bombola e la linea utilizza dei tubi in acciaio inox e un sistema Cajon garantito leak tight fino a 10^{-11} mbar.

Capitolo 4

Progettazione degli apparati di pulizia

Verrà illustrato il percorso progettuale del candidato finalizzato alla costruzione dei sistemi necessari per le tecniche di pulizia oggetto di questo lavoro. Sono descritte le bobine magnetiche impiegate per il confinamento, la finestra impiegata per l'immissione delle microonde in camera e le modifiche apportate al sistema da vuoto.

4.1 Progettazione delle bobine magnetiche.

Il candidato ha progettato, disegnato e assemblato un sistema di bobine in grado di generare il campo magnetico necessario agli esperimenti.

I punti di partenza del progetto sono stati i seguenti:

- 1) Ottenimento di un campo $B \geq 845$ gauss lungo l'asse del magnete;
- 2) Diametro interno della bobina $\varnothing_{\text{int}} \geq 255$ mm, ossia maggiore del diametro esterno di una flangia CF200;
- 3) Versatilità degli alimentatori.

Il motivo del primo punto è dovuto alla necessità di creare la condizione di risonanza fra moto degli elettroni e frequenza del campo elettromagnetico, quello del secondo alla necessità di operare con la camera a disposizione nella macchina, specifica data dalla dimensione del frame, e il terzo ai vantaggi nell'acquistare apparecchiature versatili; in particolare, questo ultimo punto ci ha fatto scartare a priori la comoda ipotesi di un maneggevole solenoide di poche spire raffreddato ad acqua e attraversato da una corrente dell'ordine del migliaio di ampère.

Prendendo spunto dalla letteratura e da considerazioni geometriche, si è deciso che la configurazione più versatile del sistema sarebbe costituita in una terna di bobine: due di 10 cm e una di 20 cm di lunghezza, tutte aventi un lume di 260 mm.

Il dimensionamento iniziale del sistema è avvenuto applicando in prima approssimazione i principi basilari della elettrodinamica (formula del solenoide di lunghezza e spessore finiti), per

avere una stima del numero di spire necessario a soddisfare le condizioni illustrate a inizio paragrafo.

Per valutare il comportamento termico del sistema è stata eseguita una stima calcolata nell'ipotesi più pessimistica, cioè nel caso di dissipazione zero durante il periodo di funzionamento.

L'equazione che descrive la temperatura T come risultato del bilancio energetico fra il calore W prodotta nel tempo dt e la somma del calore immagazzinato come variazione dT della temperatura più il calore ceduto all'ambiente esterno a temperatura T_a è la seguente:

$$W dt = \rho V c dT + SK dt (T - T_a) \quad \text{Eq. 4.1}$$

In questa equazione si considera un generico corpo omogeneo di densità ρ , volume V e calore specifico c nel quale si generi una potenza termica W che viene dissipata attraverso una superficie S con un coefficiente di trasmissione termica globale K .

Il calcolo è stato eseguito assumendo nullo lo scambio termico con l'ambiente, ($SK dt (T - T_a) = 0$) e integrando ambo i membri.

Il parametro W è correlato alla resistenza (R) totale del filo e alla corrente che lo attraversa (I) dalla ($W = RI^2$), ed è stato così possibile calcolare la sezione minima di filo impiegabile per operare in condizioni di sicurezza.

Sostituendo i valori della Tabella 4.1 nell'equazione ricavata si è ottenuto che per un lavoro di 1h, la sovratemperatura stimata per la bobina corta (la più critica) sarebbe risultata di 142°C: un dato accettabile di cui si è dovuto tenere conto nella scelta del filo da utilizzare.

E' stata scelta una piattina di rame a sezione rettangolare di 1×4 mm, smaltata con poliestere e amidimide in grado di sopportare temperature fino a 200° e con tensione di rottura del dielettrico di 1,5 KV ad alte temperature.

Si è impostato un foglio di calcolo in Matcad per poter agevolmente modificare i parametri costruttivi (meccanici, elettrici e termici) e poter così convergere verso una configurazione ottimale. Si consulti l'appendice A per avere un visione d'insieme del foglio di calcolo programmato.

	Bobina corta	Bobina lunga
Raggio interno della bobina (mm)	150	150
Raggio esterno della bobina (mm)	250	190
Densità di spire (cm^{-1})	250	100
Lunghezza della bobina (mm)	100	200
Numero di avvolgimenti	50	40
Corrente (A)	11	12
Campo generato al centro (G)	860	845
Sezione del filo (mm^2)	4	4
Lunghezza totale del filo (m)	2748	1758
Resistenza totale del filo (Ω)	11,677	7,473
Densità di corrente (A/mm^2)	2,75	3
D.d.P applicatq (V)	128,446	104,136
Potenza dissipata (W)	1413	1076
Massa della bobina (Kg)	98,031	62,74

Tabella 4.1 I parametri costruttivi delle bobine magnetiche, calcolate con un foglio di calcolo in Matcad. In rosso sono indicati i parametri costruttivi di partenza (elencati all'inizio di questo paragrafo), e in verde i valori che sono stati calcolati durante la progettazione.

Una volta che si è stabilito un valore per

- 1) Numero di spire ;
- 2) Sezione del filo;
- 3) Corrente necessaria (e massima ammissibile) e caduta di potenziale,

Si è proceduto a impostare una serie di simulazioni col programma FEMMe per verificare i calcoli eseguiti, per studiare la forma del campo magnetico generato dai tre magneti in funzione contemporaneamente e per dimensionare le schermature verificandone l'effetto (Figura 4.1, si veda l'appendice B per dettagli circa le simulazioni).

La fase successiva è stata il disegno dei rocchetti e delle schermature con un programma di CAD 3D, che ci ha permesso non solo di creare un disegno tecnico da presentare all'esecutore,

ma anche di valutare preventivamente eventuali errori di progettazione e di accoppiamento dei componenti.

Il disegno dell'ion cleaning device e del telaio è stato eseguito col medesimo software, e quindi è stato possibile valutare immediatamente gli ingombri e correggere, già in fase di progetto, eventuali interferenze con parti della macchina in cui il magnete sarebbe stato inserito.

La lavorazione meccanica è stata eseguita parzialmente presso INFN-LNL e parzialmente presso officine esterne.

E' stata misurata la curva caratteristica per il magnete lungo e per uno dei due magneti corti (Figura 4.3).

Come ci si aspettava dalla simulazione, il cui risultato è mostrato in Figura 4.1, il campo magnetico è più intenso in prossimità della parete interna del solenoide. Il campo magnetico esterno è stato misurato per avere informazioni su eventuali interferenze con l'operatore o con le altre apparecchiature in laboratorio, e si è trovato che, eccetto nei primi 10 centimetri il campo è trascurabile. Riportiamo qui di seguito la relazione fra campo e corrente per entrambi i solenoidi nei due punti interni.

	Bobina piccola		Bobina grande	
	B [G/A]	Err.	B [G/A]	Err.
Centro	68,38	0,05	65,59	0,05
Bordo	96,99	0,07	75,34	0,05

*Tabella 4.2 La caratteristica Campo **B** Vs. Corrente per i due tipi di solenoidi progettati. Viene dato il valore, corredato di errore, in due punti di interesse all'interno del foro centrale. Fare riferimento alla Figura 4.3 per capire in che punti è stato campionato il campo. Sono stati riportati solo le caratteristiche misurate all'interno del foro in quanto sono le sole utili ai fini sperimentali.*

Il peso complessivo del sistema si aggira sui 500 Kg, e questo ha generato la problematica di movimentazione e posizionamento su ICD.

Infatti, nel progetto iniziale i solenoidi dovevano essere alloggiati attorno alla camera CF200, a destra in Figura 3.14, ma questo avrebbe comportato l'impiego permanente del carro ponte del laboratorio, oppure l'utilizzo di un carrello dedicato, molto pericoloso in quanto si sarebbe dovuto portare un grosso carico a 120 cm di altezza.

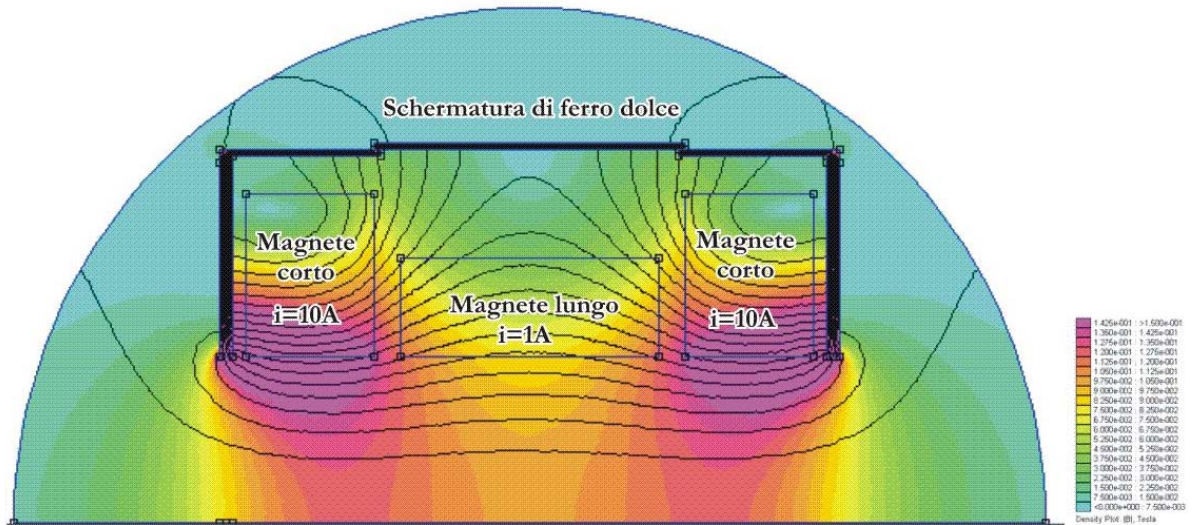


Figura 4.1 Simulazione al FEMME del sistema di magneti con relativa schermatura. La simulazione è in simmetria cilindrica, con l'asse coincidente col diametro del semicerchio. Nel disegno sono omessi i componenti non ferromagnetici (roccetti di supporto delle bobine, camera da vuoto, eventuale campione, distanziali fra le bobine). Le tre bobine sono percorse da una corrente concorde. Dalla distribuzione dei colori si nota la configurazione a bottiglia magnetica del campo. La particolare forma della schermatura in Fe dolce è strettamente collegata alle esigenze di progettazione meccanica.

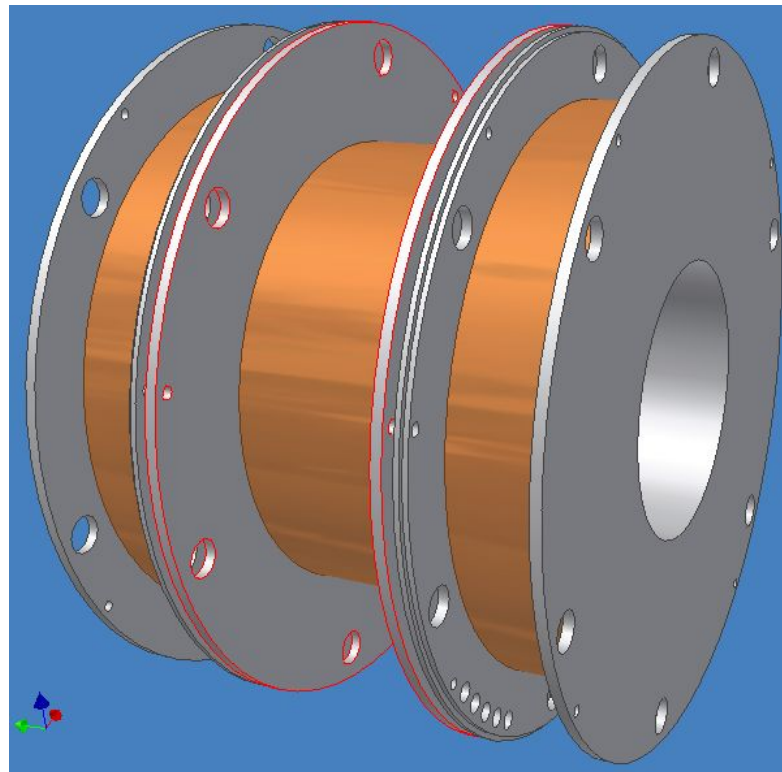


Figura 4.2 Le tre bobine disegnate con il programma di CAD 3D. Sono state progettate tenendo conto dei risultati delle simulazioni. In questo disegno sono omessi i distanziali che tengono uniti le bobine. Il diametro esterno delle flangie in alluminio è di 680 mm. Il foro centrale presenta un diametro di 260 mm, sufficiente ad alloggiare una flangia CF200, il cui di diametro esterno è 255mm.

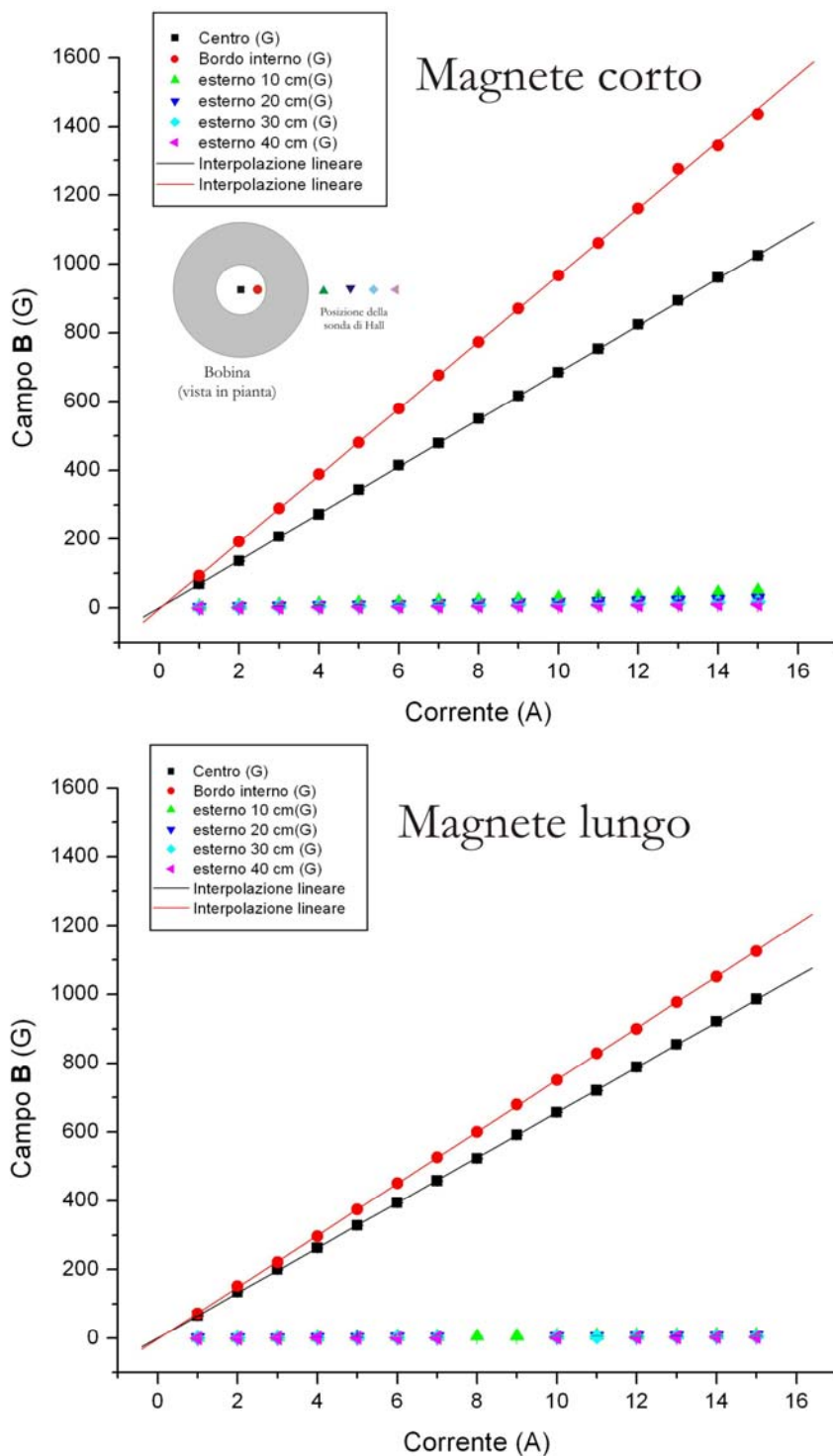


Figura 4.3 La curva caratteristica per la bobina corta e per la bobina lunga misurate in diversi punti di interesse schematizzati nella figura sotto la legenda del primo grafico. I simboli indicano il punto in cui è stata posta la sonda del gaussmetro. Notiamo come a pari corrente il campo sia maggiore in prossimità del bordo interno. Questo andamento è in linea con la simulazione riportata in Figura 4.1. Entrambi i magneti sono stati schermati durante l'esecuzione di questa misura. Le interpolazioni dei punti sperimentali sono riassunte in Tabella 4.2. Le barre d'errore sono contenute all'interno dei simboli, e le interpolazioni lineari usano l'errore sulla misura come peso

4.1 Progettazione delle bobine magnetiche.

Si è quindi pensato di montare tre ruote in nylon (portata 250 kg ciascuna) sullo schermo inferiore del sistema di solenoidi, in modo da poter movimentare agevolmente in orizzontale l'insieme fino a posizionarlo sotto la camera CF200 del sistema. Successivamente si sono sollevati i magneti fino alla posizione voluta con un muletto a movimentazione pneumatica azionato manualmente. In questo momento stiamo progettando un sistema dedicato di sollevamento in grado di garantire inoltre l'allineamento necessario fra camera e foro dei magneti.



Figura 4.4 Nella figura a sinistra, il sistema di solenoidi assemblato e posizionato sotto la macchina. Si notano le barre filettate che fungono da distanziali regolabili. La schermatura del magnete centrale è stata rimossa per mostrare i dettagli costruttivi. A destra, una fase del sollevamento sei magneti. A destra, una fase del sollevamento del sistema. E' stato necessario mettere in bolla sia la camera che i solenoidi per riuscire a renderli coassiali.

Il posizionamento dei magneti ha richiesto un accurato livellamento del sistema e del magnete, in quanto la differenza di diametro fra il foro interno e la flangia CF200 permette un disassamento di 5 mm su 600 mm di innalzamento.

4.2 Modifiche apportate al sistema da vuoto

Il candidato ha apportato alcune modifiche al sistema di pulizia (ion cleaning device, ICD), per risolvere i problemi presentati nella sezione 3.2. la configurazione finale del è riassunta in uno schema funzionale (Figura 4.9), che schematizza le connessioni dell'apparecchiatura.

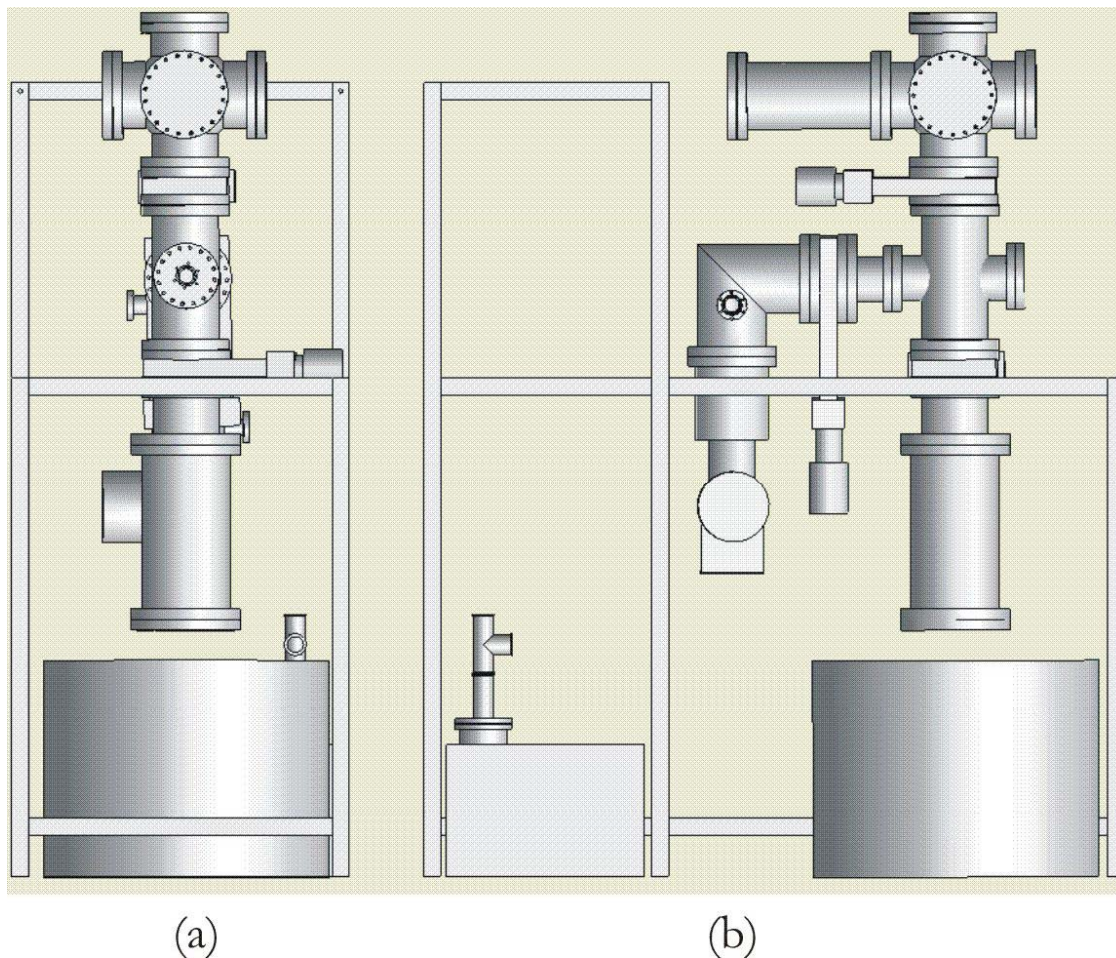


Figura 4.5 La macchina per la pulizia chimica nella configurazione finale. Il cilindro in basso a destra rappresenta l'ingombro del sistema di magneti. Le bobine sono rappresentate appoggiate al pavimento: al momento dell'utilizzo esse sono state portate in posizione con un muletto manuale ad azionamento pneumatico. In questo disegno non sono indicati i supporti di ancoraggio della macchina al telaio.

La criopompa è stata sostituita per effettuare i lavori di manutenzione, ed è stata installata una RPK1500 in dotazione al laboratorio, che possiede una velocità di pompaggio riassunta in Tabella 4.3.

	Vel. pompaggio l/s
H ₂ O	4200
Ar/N ₂	1200/1500
H ₂ /He	2000/600

Tabella 4.3 Velocità di pompaggio per diversi gas per la pompa RPK1500 installata.

Dato il notevole peso del sistema di magneti, si è deciso di mantenere il magnete in posizione bassa per evitare problemi di equilibrio del sistema. Di conseguenza si è dovuto modificare il sistema da vuoto per consentire un facile alloggiamento delle bobine.



Figura 4.6 Una fase del lavoro effettuato sul telaio in concomitanza con l'operazione di rotazione del sistema.

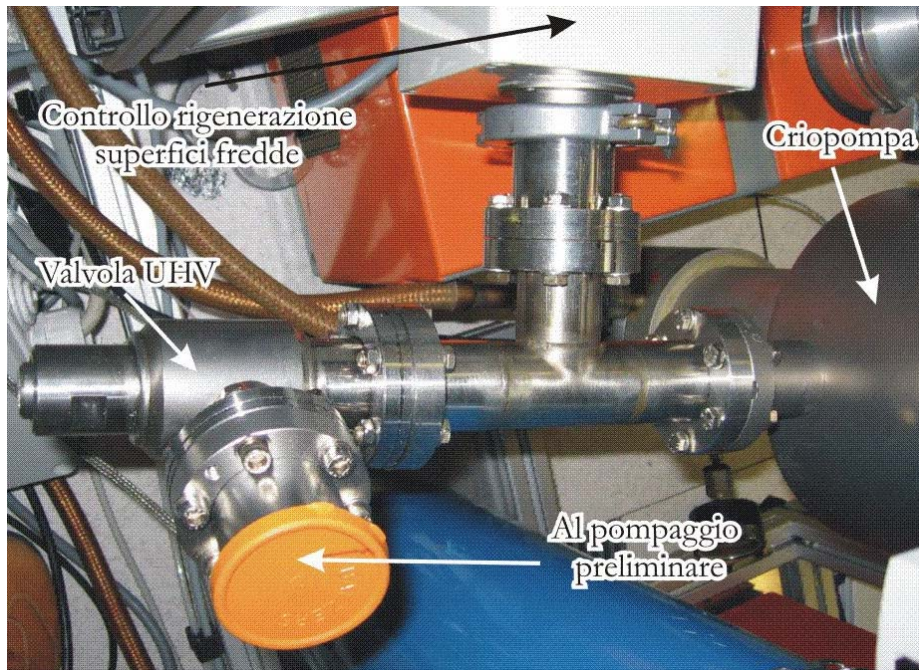


Figura 4.7. La "T" che mette in comunicazione la criopompa col pompaggio preliminare. L'unica guarnizione in viton è quella della flangia della scatola di rigenerazione delle superfici fredde. Non è stato possibile mettere la valvola per ultra-alto vuoto (UHV) direttamente sul corpo pompa perché dalla scatola di rigenerazione parte un fascio di 8 fili (due termocoppie e 4 cavi di alimentazione) che entrano nella pompa attraverso la flangia CF35.

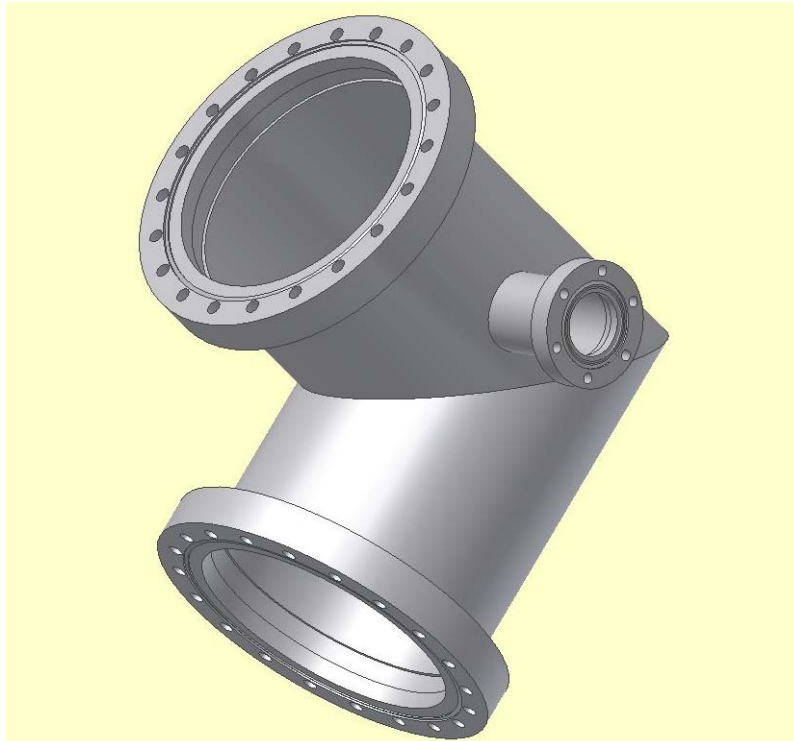


Figura 4.8 Il gomito CF150 progettato dal candidato. E' stato prevista una flangia CF35 sulla parete del tubo per alloggiare un vacuometro.

Dopo alcuni tentativi si è visto che la configurazione più semplice è quella illustrata in Figura 4.5: le modifiche che hanno permesso ciò, come si nota anche dal raffronto con la Figura 3.14, sono state la rotazione di 90° del sistema, lo spostamento del pompaggio preliminare e la rimozione del rack di destra, la cui strumentazione è stata spostata sulla sinistra della macchina.

La rotazione del sistema ci ha permesso anche di posizionare la criopompa ad angolo retto rispetto alla posizione precedente tramite l'impiego di un gomito a 90° CF150 (Figura 4.8) per garantire elevata conduttanza al sistema: con questo espediente si è potuto risolvere il problema del *baking*. Il gomito è stato dimensionato per la criopompa RPK900, e la sua conduttanza è stata a priori valutata in 800 l/s.¹¹ Ciò implica che la maggiore portata della criopompa nuova non viene sfruttata appieno, e si assiste solo a un modesto incremento della velocità di pompaggio effettiva. Si prevede comunque di tornare alla pompa originaria non appena nuovamente disponibile.

Come spiegato, il principio di funzionamento di una criopompa prevede l'utilizzo di superfici fredde per condensare o adsorbire i gas presenti in camera, e di conseguenza la radiazione proveniente dal sistema durante il riscaldamento, che provoca un aumento della temperatura delle superfici refrigeranti, impedisce il mantenimento dei 14K sulle superfici fredde e quindi interrompe il meccanismo di pompaggio.

Questo problema ci aveva costretti a operare a basse temperature di baking nella sezione centrale in linea di vista con la pompa (80°C), che ci ha impedito di raggiungere vuoti ottimali.

Il gomito a 90° ha quindi permesso di schermare la bocca delle crio dalla radiazione proveniente dalla cavità, e ciò ci ha consentito di operare a temperature di baking maggiori.

Il telaio è stato portato da 540 mm a 700 mm di larghezza per permettere l'alloggiamento del sistema di bobine magnetiche, e per poter ospitare ogni parte del sistema all'interno del suo volume al fine di poter pannellare l'intero apparato.

Per minimizzare le fughe di gas del sistema è stato modificato il sistema di connessione fra pompaggio preliminare, criopompa e camera da vuoto: da una croce a 4 vie KF40 con guarnizioni in Viton siamo passati a una "T" con flangie conflat per UHV eccetto una singola guarnizione in gomma per il passaggio dei fili della scatola di rigenerazione delle superfici fredde (Figura 4.7).

Infine, è stata installata una valvola manuale per il rientro in azoto.

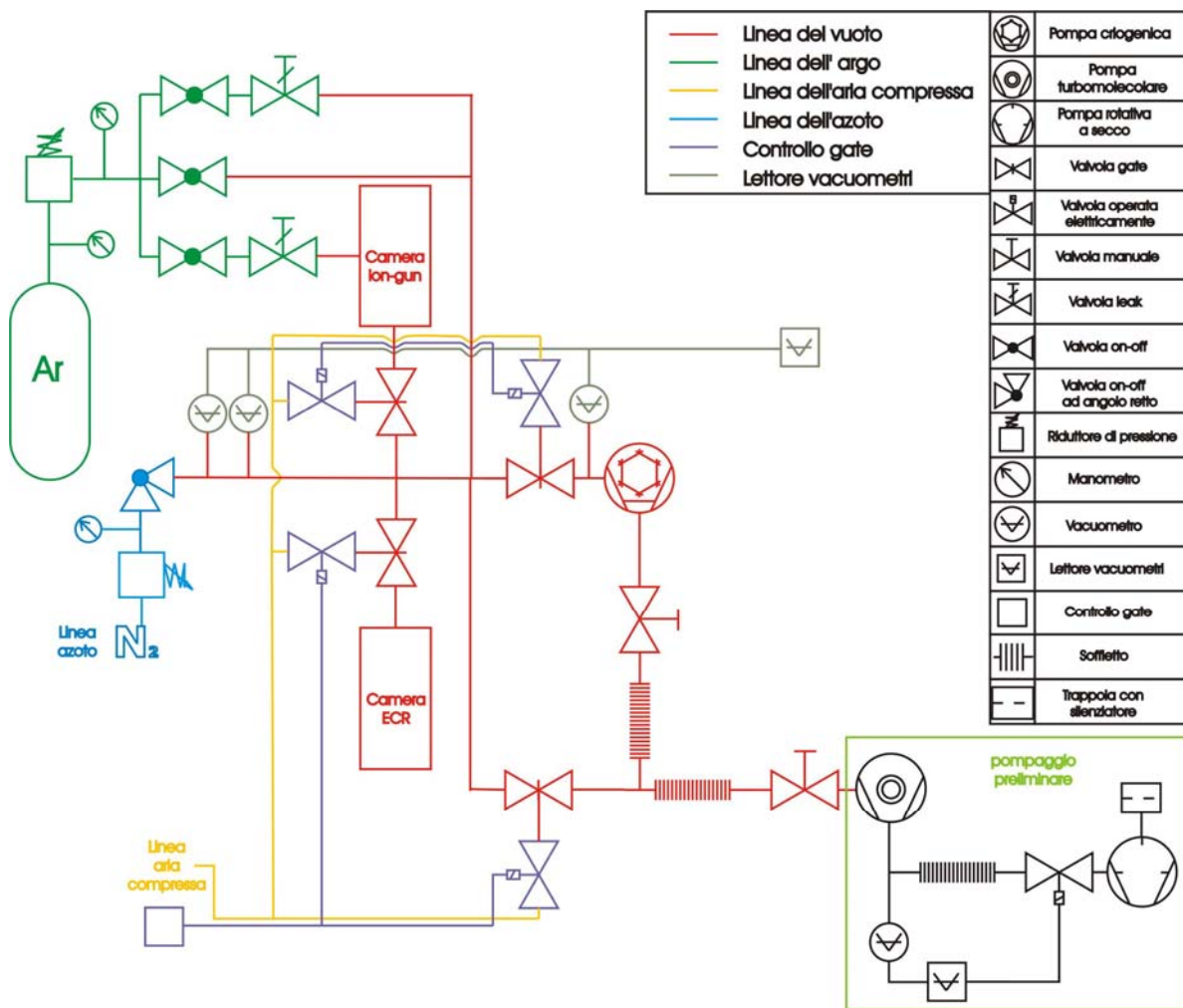


Figura 4.9 Schema funzionale del sistema da vuoto

E' stato inoltre riorganizzato il sistema di anelli riscaldanti in modo tale da distribuire più omogeneamente il calore e da poter riscaldare meno i componenti notoriamente sensibili agli sbalzi termici (vacuometri, oblò, valvole elettropneumatiche).

Per razionalizzare il cablaggio delle 25 fasce riscaldanti del sistema è stata progettata e realizzata dallo scrivente una scatola di distribuzione della corrente elettrica proveniente dalle scatole di baking (Figura 4.10). Questo strumento ha permesso di ridurre notevolmente l'ingombro dei fili nella macchina.

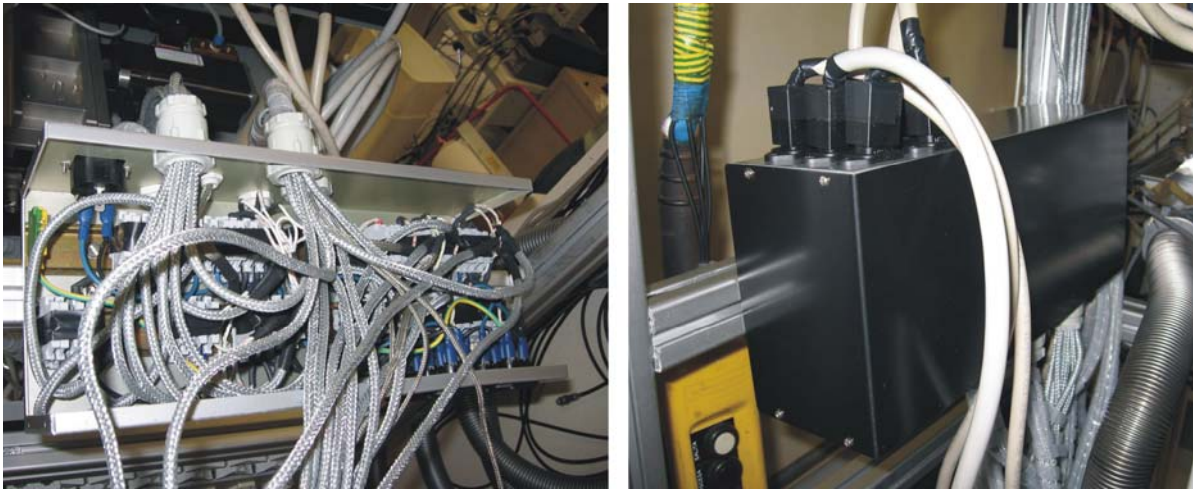


Figura 4.10 La scatola di distribuzione delle fasce riscaldanti, in fase di montaggio e dopo la chiusura.

Lo scrivente ha progettato e costruito il pannello di controllo delle valvole elettropneumatiche e dei vacuometri (Figura 4.11)

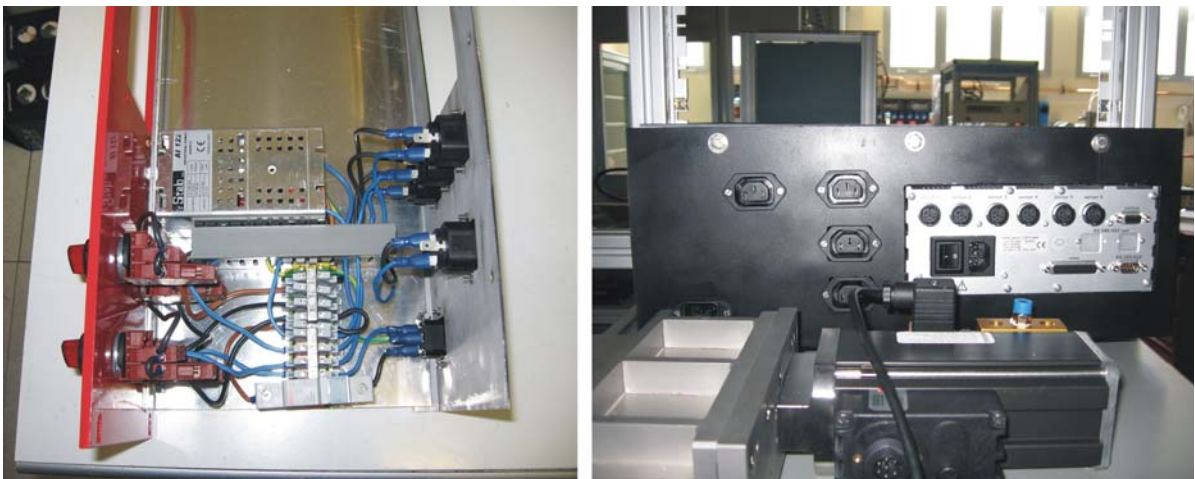


Figura 4.11 Il pannello di controllo di ICD nella versione progettata e costruita dal candidato. A destra visuale dell'interno, senza il lettore MaxiGauge montato. A destra la visuale del retro, con le uscite degli interruttori di controllo delle valvole elettropneumatiche. Si nota anche il pannello posteriore del MaxiGauge. In primo piano si nota la valvola elettropneumatica che chiude la bocca della criopompa.

Progettazione degli apparati di pulizia

A differenza del vecchio pannello di controllo, questo è stato pensato come una scatola chiusa da tutti i lati, dotato di messa a terra e di un trasformatore 24 V DC per alimentare l'elettrovalvola della gate da 35 mm ed eventuali altri apparecchi funzionanti a quella tensione, come il *power meter* che misura l'intensità delle microonde.

L'insieme dell'apparato elettrico del sistema è schematizzato in Figura 4.13. E' stato indicato lo schema interno del pannello di controllo, ma non quello della scatola di smistamento delle fasce di baking.



Figura 4.12 Foto d'insieme del sistema completo. I cablaggi passano tutti sul retro dei profilati del telaio.

4.2 Modifiche apportate al sistema da vuoto

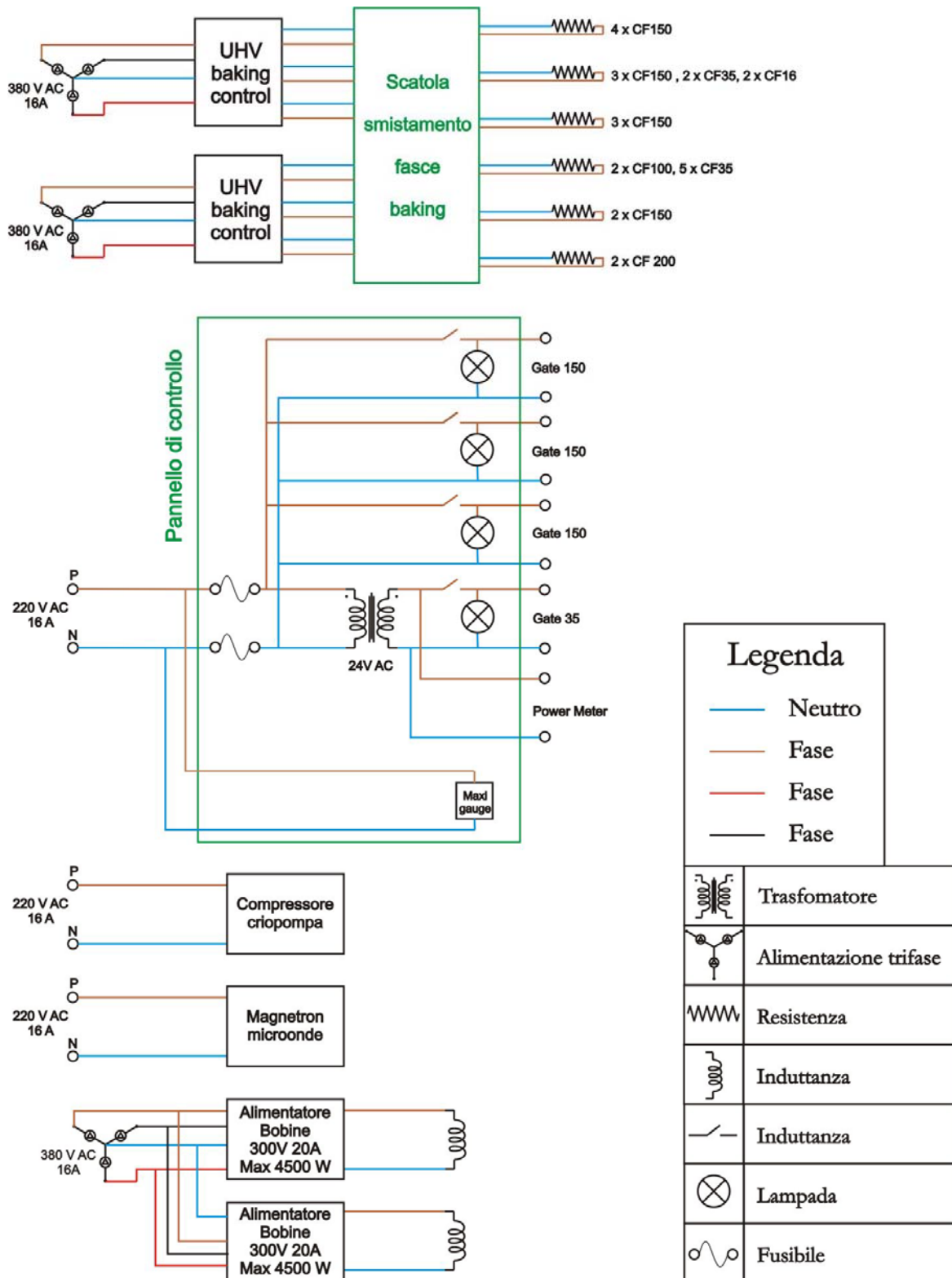


Figura 4.13 Schema elettrico del sistema ICD. La messa a terra non è indicata, perchè ogni singolo componente, compresi il telaio e il sistema da vuoto, è collegato a massa.

Capitolo 5

Tecniche sperimentali

Si parlerà della progettazione e costruzione dei campioni utilizzati. Si vedranno anche le tecniche di pulizia applicate ai campioni sottoposti al protocollo CUORE. Sarà inoltre presentata la procedura studiata per ricavare dati semiquantitativi dall'analisi ICPMS: particolare enfasi è posta sull'analisi delle problematiche sperimentali incontrate e sulla relativa soluzione.

5.1 Cenni preliminari e convenzioni

In questo capitolo sono descritte le metodologie di trattamento e indagine effettuate sui campioni di Cu di CUORE. Per semplificare la lettura e per creare una nomenclatura standard per i trattamenti, sono state usate le seguenti abbreviazioni.

T= buratto (*tumbling*);

C= pulizia chimica;

E= pulizia elettrochimica;

M= Trattamento con Magnetron.

Tutti i campioni di Rame da noi preparati sono di tipo OFHC (*Oxygen Free High Conductivity*), che è lo stesso materiale impiegato nel costruire i frame di CUORE.

Salvo specificato diversamente, le prove sono state effettuate su campioni di 20 x 20 millimetri i cui angoli sono stati tagliati per etichettarli. Ogni lavorazione ulteriore alla burattatura comporta lo smusso di un angolo, di conseguenza il campione T+C avrà uno spigolo tagliato, quello T+E+C ne avrà due, e tre per quello T+E+C+M (Figura 5.1).

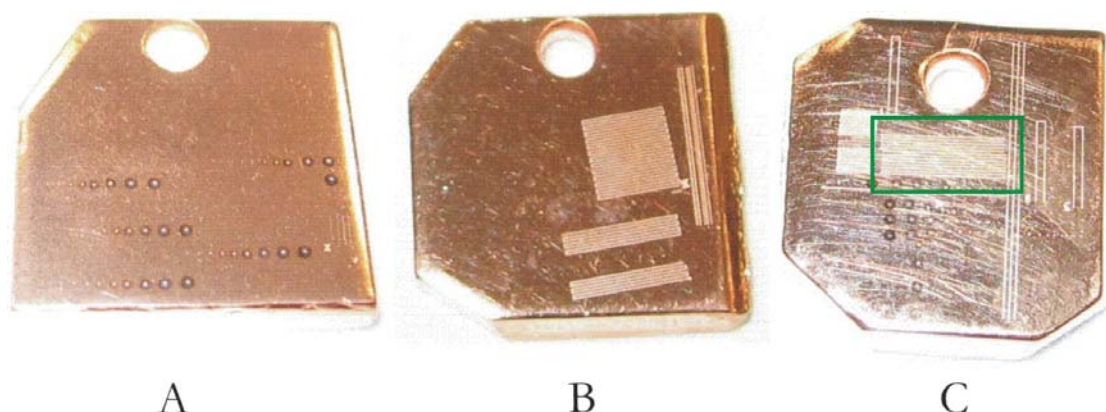


Figura 5.1 Alcuni esempi di campioni preparati. (a) Campione T+C dopo l'analisi LA-ICP-MS. Si notano le cinque file formate da 10 fori (punti bianchi) provocati da 1,2,4,8,16,32,64,128,256,512 spot del laser. Gli aloni neri sono materiale di ricaduta e la dimensione è proporzionale al numero di impulsi laser. (b) Campione T+C+E dopo l'analisi LA-ICP-MS. Si notano le aree segnate dalla scansione. (c) Il campione T+C+E+M dopo l'analisi LA-ICP-MS. Il riquadro verde evidenzia la zona di cui ho mappato i contaminanti.

5.2 Preparazione dei campioni

I campioni di rame della tipologia mostrata in Figura 5.1 sono stati ottenuti tagliando con la taglierina pneumatica una lastra di rame OFHC. Il taglio così effettuato presenta i vantaggi di una limitata interazione con l'utensile, il che limita la presenza di inclusioni di acciaio contaminato nelle nostre lastrine, cosa che invece si verifica nel caso di un taglio effettuato alla fresa.

Sono stati preparati anche alcuni campioni denominati “compositi” per calibrare il segnale dell'ICPMS (Figura 5.2). Questo tipo di indagine richiede una preparazione particolare dei campioni, tale da permetterci di dividere a metà il foro senza ricorrere a posteriori ad un mezzo meccanico, che sottoporrebbe a una deformazione inaccettabile il rame.

Ciascuno dei tre campioni è composto da due parallelepipedi di rame OFHC (20x5x2,5mm) tagliati con l'elettroerosione, per garantire una precisione di due centesimi di millimetro sulle superfici affacciate. Una volta accoppiati gli elementi, le facce superiori sono state levigate con la mosca e due dei tre campioni sono stati ulteriormente rifiniti rispettivamente con lappatura ed elettropulitura.

La comparazione dell'efficacia dei singoli processi di pulizia descritti in precedenza si è concretizzata con la sistematica produzione (e successiva analisi ICP-MS) di campioni trattati secondo diverse procedure di pulizia.

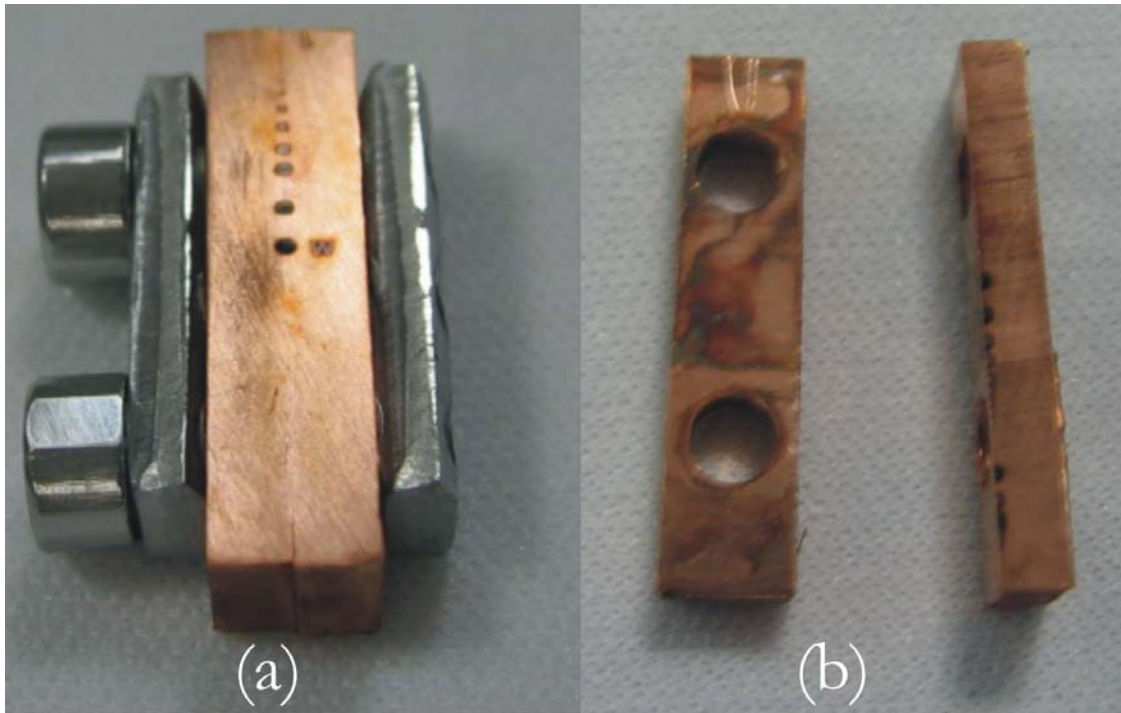


Figura 5.2:(a) Il campione dopo l'indagine LA-ICP-MS. Le ombre nere lungo la fenditura sono materiale di riporto ricaduto durante l'ablazione. La macchia più grande corrisponde a 1000 spot.(b) Le due metà del campione di rame smontato e pronto per l'indagine SEM.

E' importante notare come ogni singolo campione sia passato attraverso più fasi di pulizia, ciascuna dipendente da molteplici parametri operativi (grana dell'abrasivo nel buratto, condizioni di temperatura e concentrazione delle soluzioni per la pulizia chimica, solo per citarne alcuni), il che implica una impossibilità oggettiva di effettuare tutte le possibili permutazioni delle varie situazioni operative. Per quello che riguarda i trattamenti T, C ed E, mi sono quindi basato sul *know-how* precedentemente acquisito dal gruppo di lavoro circa il trattamento dei frame di CUORE.

5.2.1 Pulizia meccanica

Il trattamento meccanico, eseguito su tutti campioni prima di qualsiasi altra operazione di pulizia, è stato effettuato per i campioni formati da un singolo pezzo, con un buratto a movimentazione giroscopica(Figura 5.3)

I campioni sono stati legati fra loro con un filo di Cu e messi in condizione di non collidere fra loro durante il processo (Figura 5.4).



Figura 5.31 Il buratto a movimentazione giroscopica



Figura 5.4 Un set di campioni legati fra loro da un telaio di filo di rame. Come si nota, sono messi in condizioni di non collidere fra loro.

Il telaio è quindi stato riposto in un contenitore di polietilene riempito per metà di acqua deionizzata, lenti di allumina e detergente rodastel. Le lenti di allumina sono il *media* abrasivo, scelto per l'alta resa di burattatura unitamente alla bassa contaminazione radioattiva.

Il tasso di erosione che procurano le lenti di allumina è stato valutato misurando con la bilancia analitica la differenza di peso del campione prima e dopo il trattamento, ed è pari a $0,047 \pm 0,012 \mu\text{m}/\text{ora}$. L'alto errore è dovuto al fatto che per alcuni pezzi trattati contemporaneamente il tasso di erosione è risultato avere valori molto differenti. Probabilmente ciò è dovuto alla maggiore o minore mobilità dei pezzi attorno e lungo al filo.

Il buratto viene messo in funzione a una velocità di circa una rotazione al secondo per un tempo variabile fra le 24 e le 85 ore, dopodichè i pezzi vengono estratti, risciacquati in acqua deionizzata ed asciugati con etanolo.



Figura 5.5 (a) La “mosca”, l’utensile usato per lucidare la superficie superiore dei campioni. (b) Il processo di taglio all’elettroerosione dei campioni in rame.

Sono stati testati altri elementi abrasivi, tra cui le sfere di bronzo fosforoso a bassa radioattività e il sale da cucina grosso, ma il bassissimo tasso di etching (un ordine di grandezza inferiore a quello dell'allumina) ha portato a scartare tali *media*.

I campioni compositi (Figura 5.2) sono stati tutti preliminarmente levigati con la “mosca” (si tratta di un utensile autocostruito dai meccanici dell’officina e mostrato in Figura 5.5), ed uno è stato lappato.

5.2.2 Trattamento chimico

Dopo il trattamento meccanico, ma prima del trattamento chimico, il Rame viene sottoposto a lavaggio in una vaschetta a ultrasuoni a caldo con acqua deionizzata a cui segue asciugatura mediante alcool isopropilico e azoto di purezza controllata N60.

I campioni subiscono, in successione, due diversi trattamenti di etching chimico. Entrambi avvengono in una stanza non condizionata a camera bianca, e di conseguenza il tasso di ricontaminazione è più alto di quello che troveremmo in un ambiente controllato. I seguenti trattamenti sono stati effettuati sia sui campioni formati da un singolo pezzo.

Il primo trattamento effettuato sui campioni è di natura elettrochimica: si utilizza una soluzione costituita al 60% da acido fosforico e al 40% da butanolo, ottenuta a temperatura ambiente senza agitazione. Viene utilizzato un software capace di controllare in tempo reale la tensione da applicare tra gli elettrodi in modo da mantenerla sul plateau di Figura 1.2. La velocità di erosione è pari a $0,11 \pm 0,01 \mu\text{m}/\text{min}$.

Il trattamento, contrassegnato con la lettera “E”, è durato 50’ per tutti i campioni, ed è stato effettuato con soluzione fresca, ossia preparata ogni volta esplicitamente per questo trattamento. Il livello di levigatura che si ottiene è inferiore a quello di un trattamento in una soluzione contenente già rame dissolto in trattamenti precedenti (“soluzione vecchia”), ma ciò introdurrebbe un ulteriore parametro nel processo, pertanto si è rimandato questo studio ad una successiva fase.

Per il trattamento di etching chimico viene utilizzata una soluzione denominata *SuBu*, la cui composizione è coperta da segreto industriale. Tale soluzione presenta una velocità di erosione, a una temperatura controllata di 72°C , pari a $3,05 \pm 0,22 \mu\text{m}/\text{min}$. Il ciclo di etching chimico (etichetta “C”), è durato 5’ per ogni soggetto.

Solitamente il trattamento chimico è seguito dalla passivazione del campione mediante una soluzione 20 g/l di acido sulfammico.

Uno dei campioni formati da due componenti accoppiati, dopo la levigatura con la mosca, è stato trattato con un ciclo di elettropulitura identico a quello descritto qui sopra.

Il campione composito lappato è stato trattato con una soluzione di 20 g/l di acido citrico per passivare e rimuovere l’ossido superficiale.

Prima di cominciare il trattamento i campioni vengo sgrassati in una vaschetta ad ultrasuoni utilizzando un sapone alcalini denominato *Rodastel*, tipicamente utilizzato per il rame, capace di eliminare le impurezze più grossolane introdotte nella fase di trattamento meccanico.

5.2.3 Trattamento in plasma

Dopo il trattamento chimico si è pensato di effettuare un trattamento fisico di plasma etching. Inizialmente si è provato con una configurazione in diodo, ma data la bassa resa di erosione si è preferito passare a una configurazione a confinamento magnetico assiale.

Per garantire la maggiore uniformità di erosione sul campione, è stata scelta la configurazione di magnetron cilindrico. Per studiare sistematicamente i risultati di questa tecnica di pulizia sono state sperimentate diverse configurazioni di camera da vuoto, intensità del campo magnetico e tipo di confinamento.

Per garantire gli standard di pulizia richiesti dal protocollo CUORE, la pressione di base del sistema, ossia il vuoto ottenuto prima dell'immissione del gas di processo, non è mai stata superiore a $1,8 \cdot 10^{-8}$ mbar.

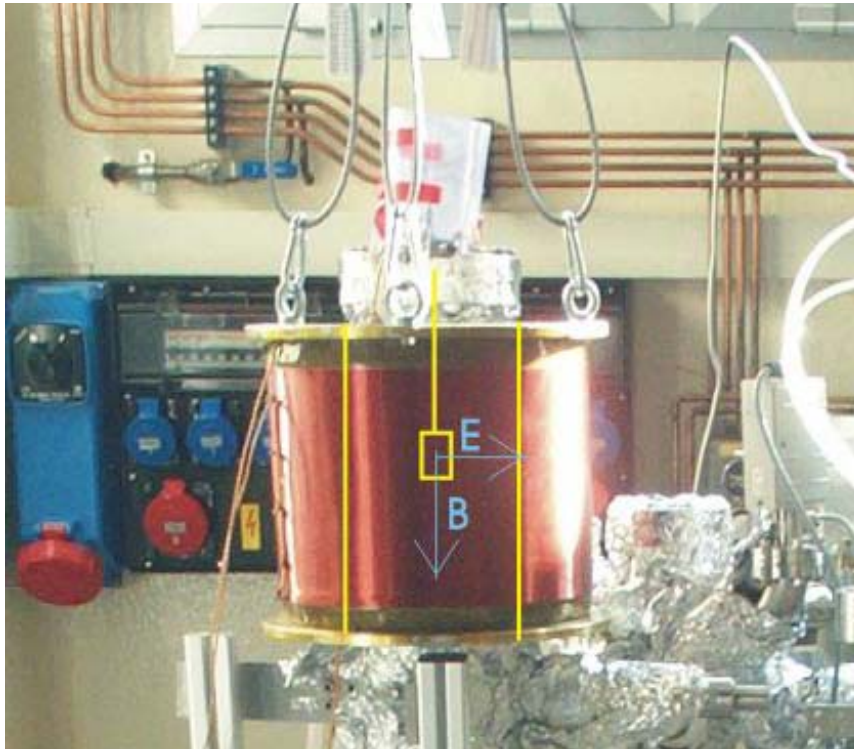


Figura 5.6 La camera da vuoto usata nelle prime prove di pulizia in plasma. La camera è avvolta nell'alluminio per facilitare le operazioni di baking del sistema. Il solenoide è sostenuto tramite il carrozzone del laboratorio, e in alto si nota il foglio di PVC usato per schermare i contatti elettrici. Sovrapposto alla foto del sistema, si trova uno schema di come internamente è sospeso il campione (assicurato a un filo di rame schermato con perline di allumina), la configurazione dei campi elettrico e magnetico, nonché il prolungamento delle pareti della camera.

Le prime prove sono state eseguite su un sistema dotato di una camera CF100 (Figura 5.6), adatta al trattamento dei campioni di prova ma non dei moduli del telaio di CUORE) a causa delle ridotte dimensioni.

Per accendere la scarica si sono utilizzati due alimentatori MDX 1500 della Advanced Energy, in grado di erogare corrente continua sia al solenoide sia al campione. La corrente nel solenoide è stata impostata a 1,8A (210 gauss), ossia il massimo valore ammissibile dal magnete per un'ora di accensione. E' stata preliminarmente effettuata una calibrazione della curva corrente-campo magnetico lungo l'asse del solenoide impiegato, e l'interpolazione dei punti ha dato un valore di $B = 116,3 \pm 0,3 G$.

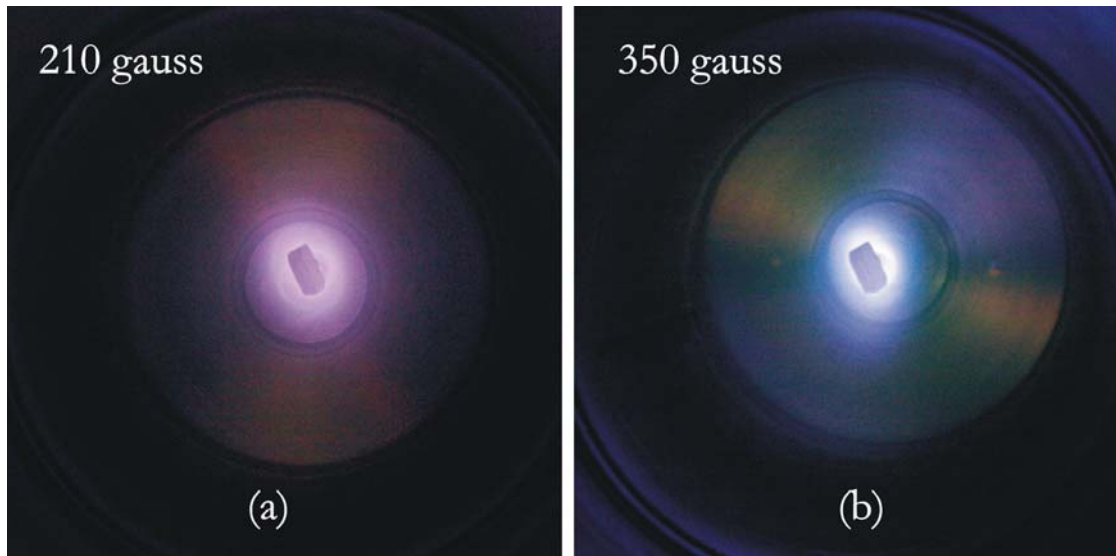


Figura 5.7 Immagine del plasma formatosi durante il trattamento in confinamento assiale senza specchio magnetico né elettrostatico. (a) Con un campo generato da 1,8 A di corrente (210 gauss), ossia il massimo ammissibile per i 60 minuti di etching previsti. (b) Il plasma a 3A di corrente (350 gauss); si nota la variazione nel colore, da viola (Plasma di Ar), a un azzurro-verde (indice della presenza di ioni Cu), e la maggiore prossimità della scarica alla superficie del target. A tali livelli di confinamento il campione si riscalda notevolmente. Entrambe le foto sono state riprese dall'oblò posto nella parte bassa della camera da 150mm montata su ICD.

I campioni sono stati preparati anche sul sistema ICD, in una camera da 150 mm (Figura 5.7) in condizioni analoghe a quelle descritte in precedenza.

Per il confinamento con bottiglia magnetica sarà impiegata la camera CF200 dell'ion cleaning device. Il campione verrà inserito dall'alto della macchina, e sospeso tramite un filo di rame OFHC (diametro 2 mm) schermato da perline di allumina per impedirne lo sputtering. Per evitare danni alle valvole gate attraversate dal filo, sarà disinserito il canale dell'aria compressa in modo da impedire chiusure accidentali in caso di mancanza di corrente.

I magneti saranno messi in posizione col muletto e regolati in modo che il centro del sistema sia allo stesso livello del campione.

5.3 Analisi elementale con LA-ICP-MS

Lo scopo di questa sezione è delineare il metodo con cui abbiamo ottenuto la calibrazione dello strumento, ossia la curva Numero Atomi di Contaminanti Vs. Segnale, che ci ha permesso di misurare semiquantitativamente il contenuto di ^{238}U e ^{232}Th nei campioni ottenendo i seguenti risultati:

- a) Profilo di profondità della distribuzione di Th e U su serie di fori a profondità crescente per il (T+C) e (T+C+E+P)
- b) Misura della distribuzione superficiale di Th, U e Er mediante scansione su un'area per il campione (T+C+E) su cui è stato impiantato Er
- c) Mappatura della distribuzione superficiale di Th mediante scansione su un'area per il campione (T+C+E+M).

La necessità dell'operazione di calibratura è dovuta al fatto che questo genere di informazione non è presente in letteratura (non c'è molto interesse per l'argomento nella comunità scientifica, al contrario di Th e U in Fe e sue leghe, per esempio). L'acquisto di uno standard inoltre si è rivelato impraticabile in quanto non esistono ditte che producono questo genere di campione.

Abbiamo individuato tre modi, alternativi all'acquisto di uno standard solido presso un produttore esterno, per effettuare l'analisi quantitative delle impurezze di Th e U in Cu tramite l'analisi LA-ICP-MS.

- 1) Creazione di uno standard tramite un impiantatore ionico, con un drogaggio conosciuto di U o Th (In realtà abbiamo utilizzato Er, poi vedremo il perché). Conoscendo la dose e supponendo una distribuzione uniforme, in teoria sarebbe semplice tracciare la curva Numero di Atomi di Impurezze Vs. Segnale. Allo stesso modo, conoscendo il volume di metallo asportato dal laser è possibile risalire al rapporto Cu/Th e Cu/U alla superficie del campione.
- 2) Ablazione di un volume conosciuto di Cu e misurazione del segnale degli elementi Cu, Th e U presenti in esso. Dalla massa atomica del Cu metallico e dalla massa del volume

eroso è possibile risalire al rapporto Numero di Atomi Erosi Vs. Intensità del Segnale, e quindi ottenere una calibrazione per il Cu. Applicando opportuni fattori correttivi per compensare la differente risposta di Th e U rispetto alla matrice, si risale alla quantità di contaminanti presenti nel campione.

- 3) Individuazione nel campione di una specie di concentrazione nota e omogenea, misurabile contemporaneamente alle tracce di Th e U (si veda il par. 3.1.7). La nostra scelta è ricaduta proprio sul Cu, rilevato assieme alle tracce con un opportuno accorgimento.

In realtà tutti questi tipi di approccio si sono rivelati tutt'altro che immediati a causa delle molteplici difficoltà sperimentali.

5.4 Misura del volume di rame eroso

Lo strumento da noi utilizzato per erodere il rame genera crateri di diametro conosciuto e costante, con un elevato grado di ripetibilità e precisione. Abbiamo scelto di eseguire spot con \varnothing 80 micron di poiché permettono di campionare un'area di Cu abbastanza grande da mediare eventuali difetti locali, quali inclusioni e bordi di grano e nel contempo sufficientemente piccola per venire incontro alle esigenze degli strumenti di misura in seguito utilizzati.

Nel caso ideale, uno spot di luce laser, spazialmente uniforme in energia, dovrebbe lasciare su un campione, supposto perfettamente piano, un foro cilindrico la cui profondità è proporzionale all'intensità della radiazione e dipendente dall'indice di rifrazione complesso del materiale (Figura 5.8); di conseguenza una volta effettuata la misura del diametro e della profondità del cratere (con un profilometro, con un Microscopio a Forza Atomica, *AFM*, o con un Microscopio Elettronico a Scansione, *SEM*) dovrebbe essere possibile ricavare la massa di rame eroso direttamente da considerazioni geometriche e dal valore, tabulato, della densità del materiale.

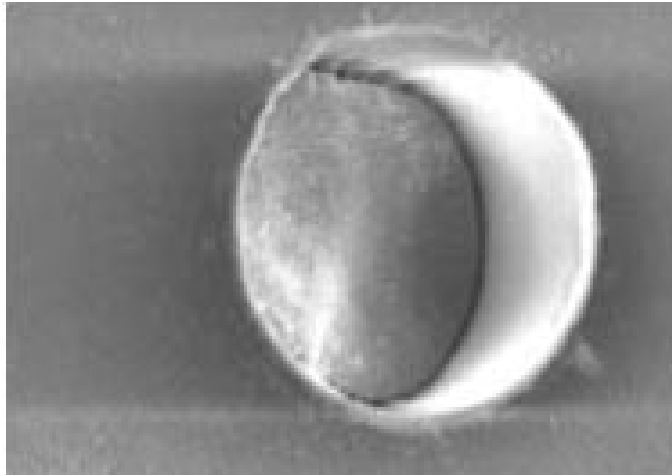


Figura 5.8 Cratere lasciato da uno spot laser su vetro. ^[12]

Nella pratica di laboratorio questo comportamento è riscontrato solamente nel caso di campioni non metallici, in particolare nei composti ceramici (Figura 5.8).

Su campioni metallici (Figura 5.9) l'ablazione dà origine a una serie di fenomeni quali sublimazione, ebollizione ed esplosione alla superficie, che comportano irregolarità geometriche del cratere e fenomeni di rideposizione del materiale eroso in prossimità dello stesso.

La morfologia finale del foro è funzione non solo del materiale, ma anche del trattamento superficiale cui è stato sottoposto il campione. Si nota, sempre in Figura 5.9, che l'ablazione laser, praticata sullo stesso tipo di campione (Cu OFHC) trattato in diversi modi, dà luogo a crateri con caratteristiche morfologiche molto diversificate. Questo è giustificabile se pensiamo che un trattamento superficiale, che per esempio modifica di un parametro come la rugosità, porta a una variazione del coefficiente di assorbimento della superficie e quindi a una variazione della percentuale di energia assorbita dall'impulso luminoso.

Finora abbiamo assunto un fascio laser omogeneo, mentre in realtà una non perfetta taratura del sistema porta a una densità di energia maggiore in alcune aree. Questo fenomeno è evidente in Figura 5.9c, dove si nota una depressione a forma di mezza luna in basso a destra. Questo fenomeno apparirà più evidente nelle immagini SEM che vedremo successivamente.

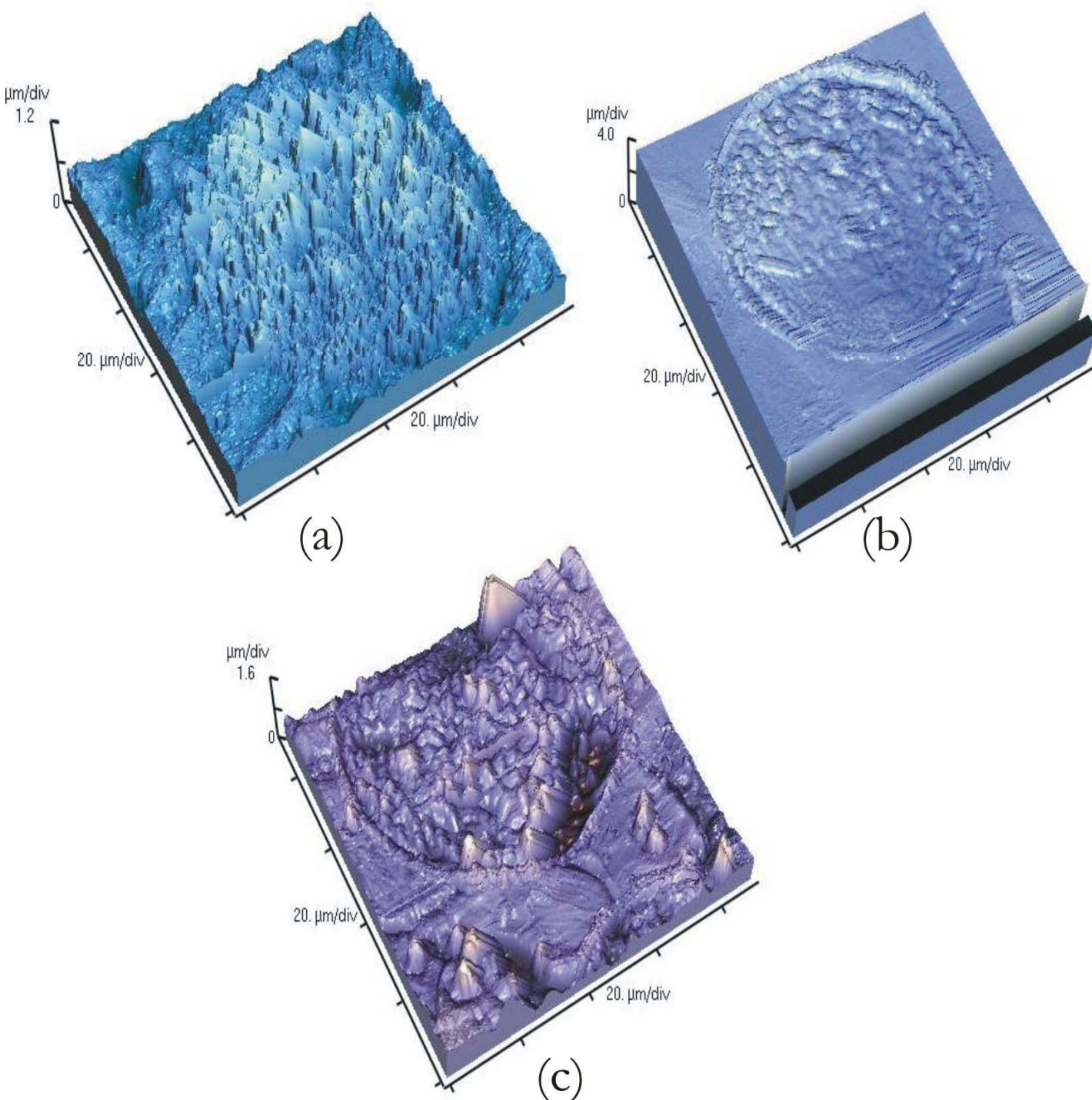


Figura 5.9 Immagini AFM dei crateri generati da un singolo impulso laser di potenza $9\text{J}/\text{cm}^2$ sui nostri campioni di rame. Come si può vedere, siamo ben lontani dal caso ideale ben rappresentato in Figura 5.8. Ognuno dei tre crateri è stato praticato su campioni che hanno subito trattamenti superficiali diversi. (a) solo T; (b) T+C+E; (c) T+C+E+M. Appare subito evidente l'influenza della finitura superficiale sulla resa di ablazione del laser. Questo fenomeno ha introdotto dunque un'altra variabile nella trattazione dei dati, di cui è stato necessario tenere conto per confrontare i segnali della LA-ICP-MS proveniente da campioni trattati diversamente.

E' necessario tenere conto anche di fluttuazioni di potenza del laser fra uno spot e l'altro, in particolar modo durante la prima decina di spot, poiché il sistema impiega qualche impulso per andare a regime, e di conseguenza i primi spot risultano essere meno profondi dei successivi.

L'insieme di queste problematiche ostacola la misura della profondità del cratere, e quindi impedisce una stima diretta della curva Segnale Vs. Cu eroso.

La misura della profondità del cratere con AFM è stata ricavata direttamente dal file di output dello strumento tramite il programma *IP Autoprobe*,

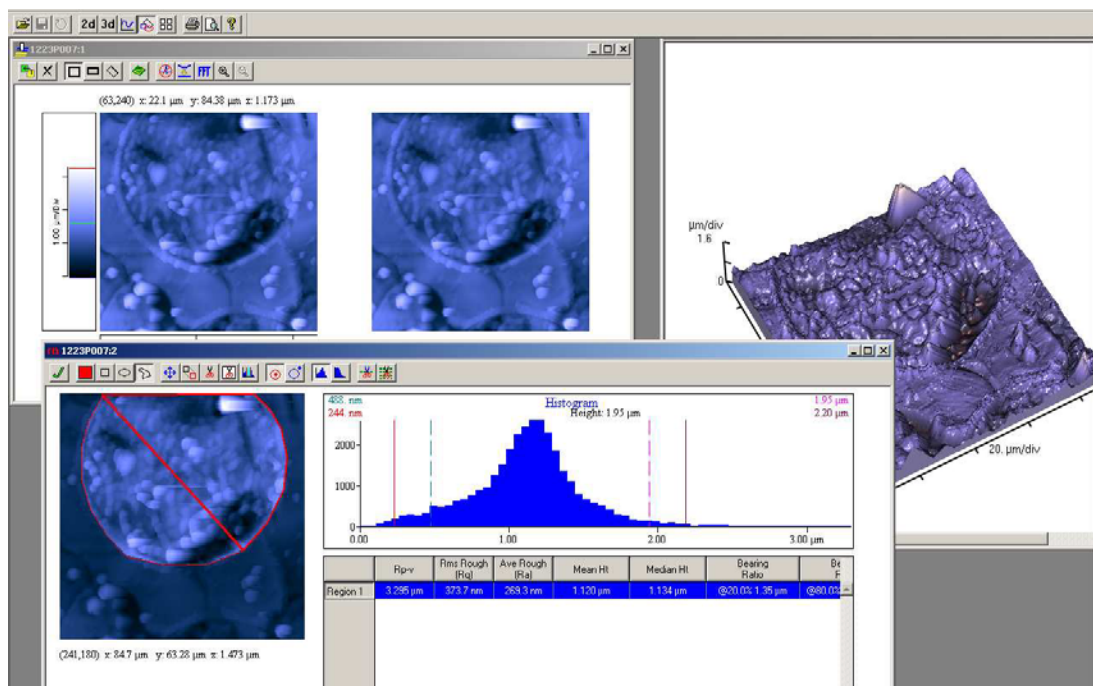


Figura 5.10 L'interfaccia del programma *IP Autoprobe*. Le finestre mostrano, partendo da quella in alto a sinistra e in senso orario, la schermata di elaborazione dell'immagine (appiattimento, regolazione contrasto, ecc.), la ricostruzione 3D della superficie indagata, e la schermata di selezione delle aree di lavoro con relativo output delle informazioni statistiche (altezza media, area della superficie, area proiettata, ecc.).

Il calcolo della profondità dei fori causati da un singolo spot (Figura 5.9) ha dato risultati contrastanti.

Campione	Livello fondo cratere (nm)	Livello zona circostante	Profondità cratere (nm)
T	1281	839,4	-441,6
T+E+C	2345	2306	-39
T+E+C+M	1276	1364	88

Tabella 5.1 Profondità dei crateri di Figura 5.9. Si nota come all'apparenza il livello medio dei crateri sia più alto di quello del materiale circostante.

Si nota infatti che in due casi (T e T+C+E), la profondità è negativa. Questo è dovuto al fatto che l'impulso del laser provoca l'ebollizione del substrato, e che le bolle rimaste dopo il raffreddamento vengono viste dal *cantilever* dell'AFM come spazi pieni (Figura 5.11).

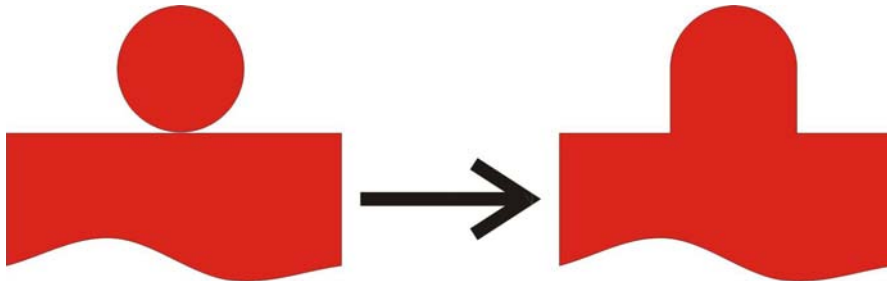


Figura 5.11 I ruoli al di sotto di una bolla che si crea alla superficie del rame non sono visti dall'AFM. Di conseguenza, una morfologia come quella a sinistra in figura viene interpretata esattamente come quella a destra.

Di conseguenza, abbiamo rivolto l'attenzione verso crateri scavati da più spot, in modo da minimizzare l'influenza della finitura superficiale (che permane solo nei primissimi impulsi) e da rendere trascurabili artifizi causati dalla morfologia del fondo del foro.

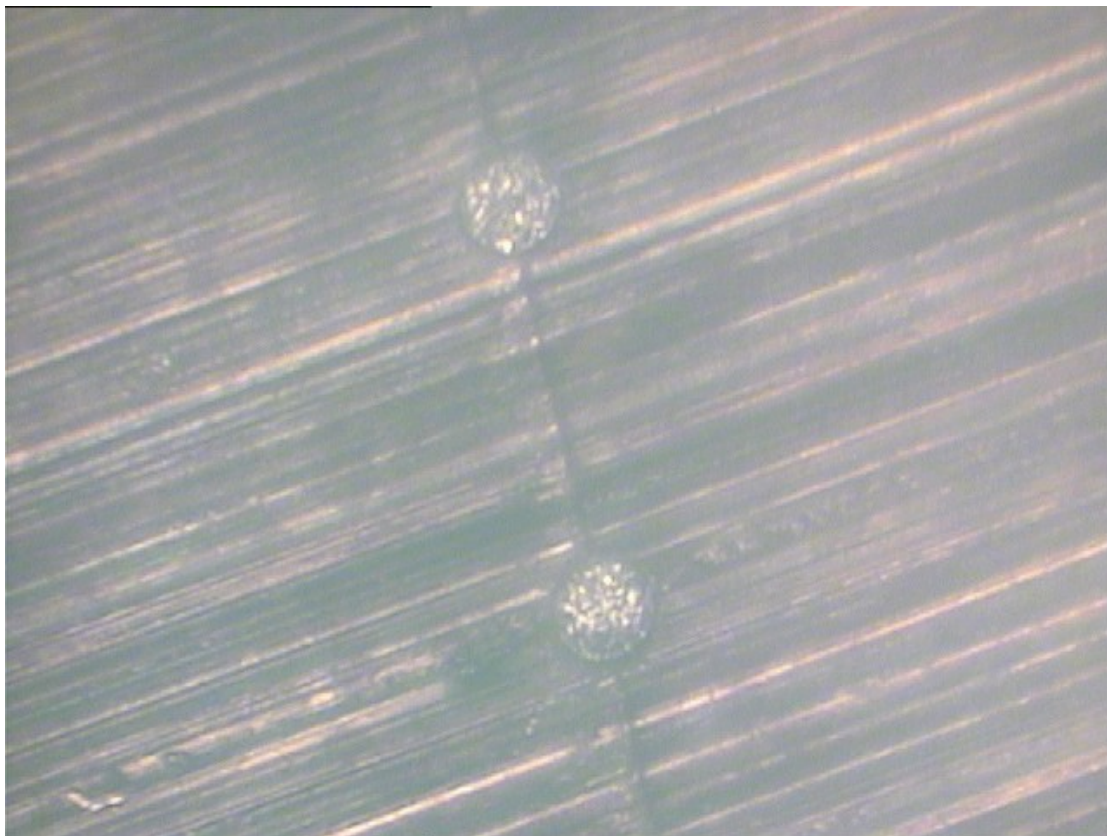
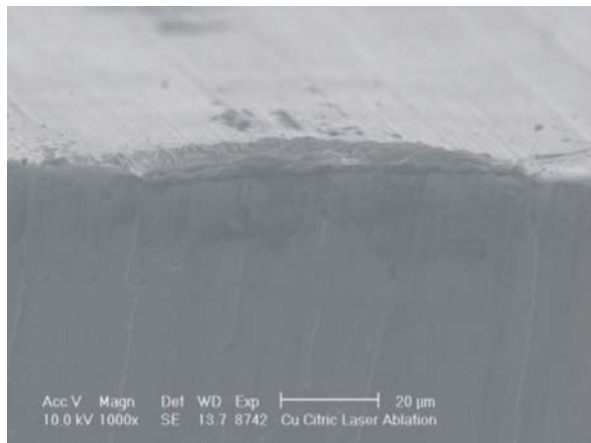
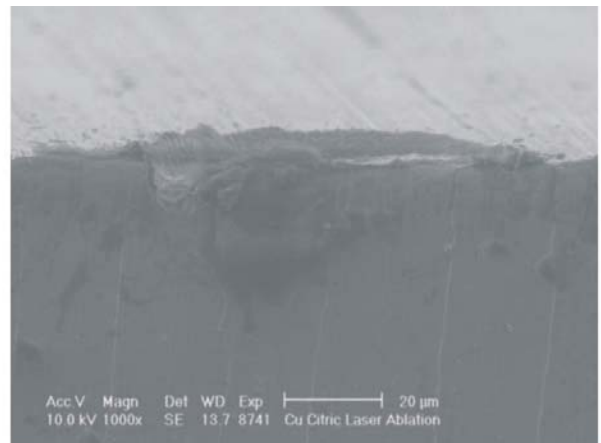


Figura 5.12 Microfotografia di spot singoli sul campione lucidato con la mosca. Si nota il solco della giunzione delle due metà

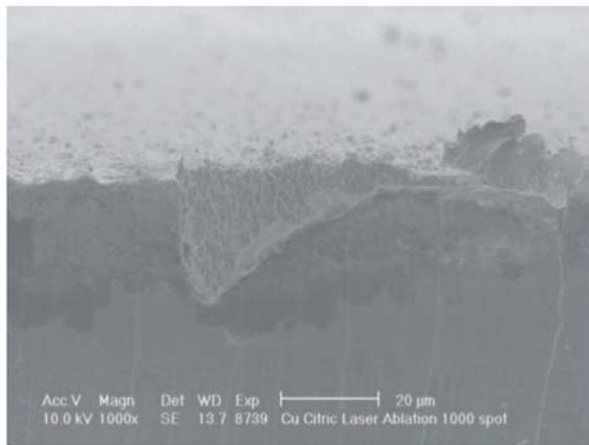
5.4 Misura del volume di rame eroso



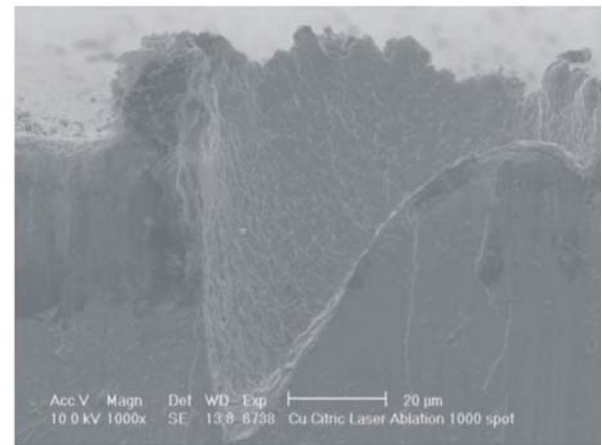
64 spot; $8,8 \text{ J/cm}^2$; circa $3,3 \text{ µm}$



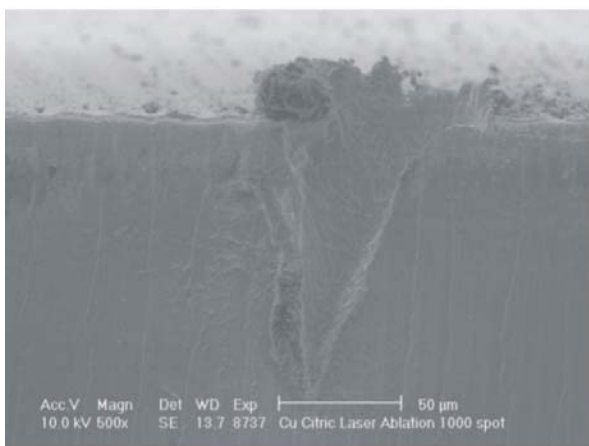
128 spot; 9 J/cm^2 ; circa 4 µm



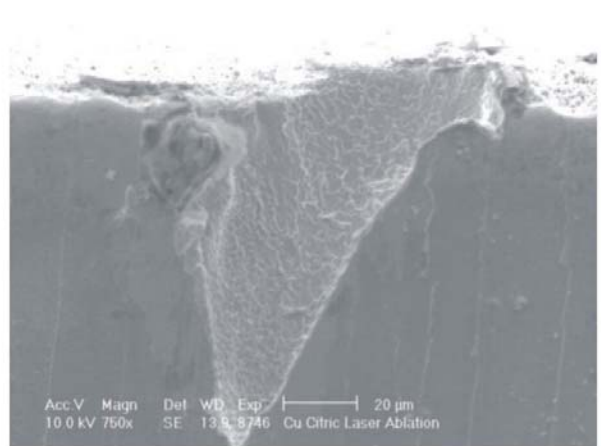
256 spot; 9 J/cm^2 ; $16,4 \text{ µm}$



512 spot; 9 J/cm^2 ; $63,1 \text{ µm}$



1000 spot; 9 J/cm^2 ; 115 µm



1000 spot; $8,5 \text{ J/cm}^2$; $95,9 \text{ µm}$

Figura 5.13 Fotografie SEM dei crateri del campione di Figura 5.2. Come si nota, il foro ha una profondità proporzionale al numero di spot laser che l'ha generato; dalle ultime due foto si nota come energie più alte provochino un maggiore riporto di materiale sui bordi del cratere. Per ogni cratere sono riportati numero di spot, potenza del laser e profondità. L'aspetto inclinato del cono è dovuto alla disomogeneità spaziale dell'energia del fascio laser.

Il problema principale nello studio di tali oggetti, profondi decine di micron, è che l'AFM non dispone di una dinamica superiore a qualche centinaio di nanometri, mentre il profilometro, pur avendo la necessaria dinamica, non possiede abbastanza risoluzione laterale per studiare i nostri crateri. Di conseguenza abbiamo tentato un altro approccio sfruttando l'alta risoluzione laterale del SEM

L'idea è di eseguire una serie di fori sulla superficie, ciascuno generato da un numero crescente di spot, e di andare in seguito ad osservare la sezione al microscopio elettronico. Questo tipo di indagine è stata effettuata sui campioni composti descritti al paragrafo 5.2.

Le fotografie SEM ottenute dal campione rivelano il comportamento del materiale sottoposto all'impulso laser (Figura 5.13). Nelle immagini sono state riportate in didascalia il numero di spot, l'energia media del laser e la profondità misurata; le immagini non sono in scala fra loro. Si vede come la disomogeneità spaziale del laser ha alterato la forma di quello che, nel caso ideale, avrebbe dovuto essere un cilindro.

Il calcolo del volume è stato effettuato misurando direttamente sulle immagini stampate, con un nonio, le dimensioni dei crateri, dopodiché, approssimandoli a un cono, ne è stato calcolato il volume applicando semplicemente la formula. In questo processo si è inoltre dovuto trascurare il volume ridepositato nei dintorni del cratere, difficilmente stimabile

E'notevole la differenza fra la penultima e l'ultima foto: un uguale numero di spot (1000), ma una differenza di $0,5 \text{ J/cm}^2$ ha portato a una riduzione del materiale di riporto ai bordi del cratere, il che facilita la misura del volume di rame asportato con metodi geometrici. Si noti inoltre come già con 64 spot la misura del volume asportato risulti affetta da notevole errore.

5.4.1 Segnale del Cu

In questo paragrafo sono discussi i risultati della calibrazione del segnale del Cu acquisito dall' LA-ICP-MS durante la scansione. Il campione a cui ci riferiamo è quello di Figura 5.2 su cui è stata praticata una serie di fori di profondità crescente lungo la linea di giunzione delle due metà.

Riportiamo qui di seguito l'integrazione del segnale dell'ICPMS per il ^{65}Cu nella regione a bassa sensibilità del rilevatore (regime analogico, $n_{\text{spot}} \geq 32$) Vs numero di spot e relativa curva interpolante.

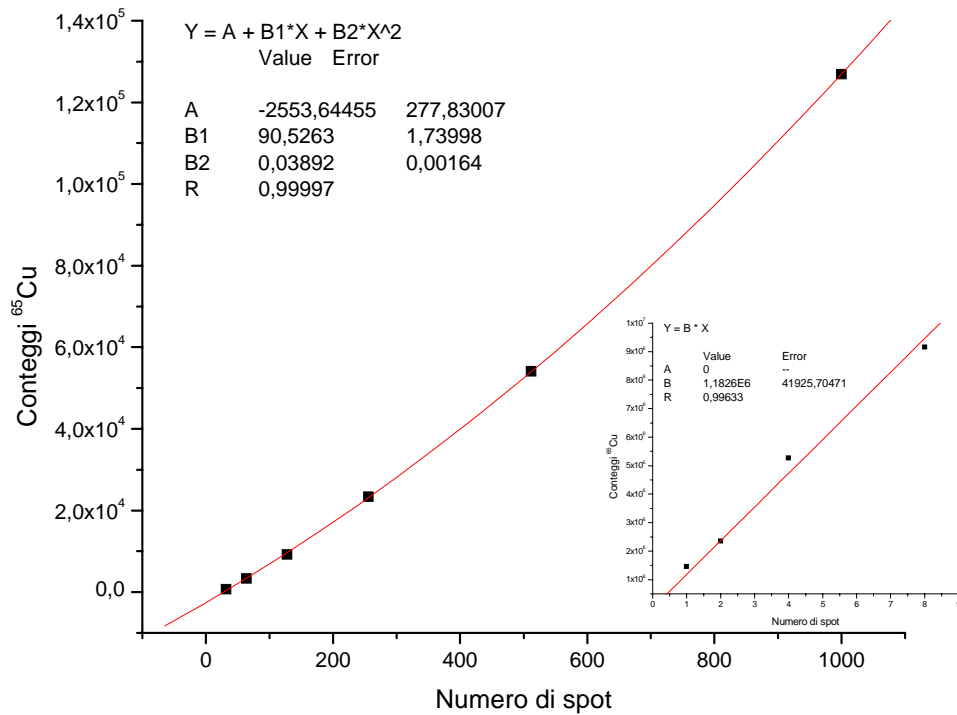


Figura 5.14 Conteggi di ^{65}Cu per rivelatore analogico e digitale (riquadro). Il set di dati acquisiti in modalità digitale è stato inserito nel riquadro solo per questioni di completezza, in quanto non si è potuto procedere con l'elaborazione vista l'impossibilità di misurare il volume eroso dalle foto al SEM.

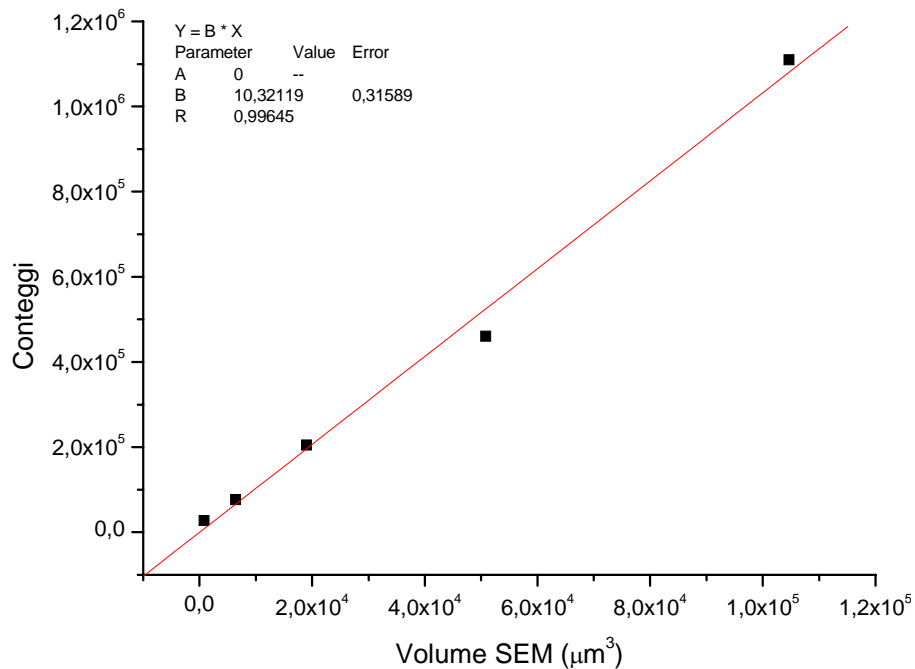


Figura 5.15 Conteggi di ^{65}Cu in funzione del volume eroso stimato dalle immagini SEM

Nel riquadro di Figura 5.14 è riportato il grafico trovato per il campo di misura in modalità digitale. Le due scale verticali non sono rapportabili in virtù della differente modalità di funzionamento del rivelatore e quindi non abbiamo potuto riunire i due set di dati. L'andamento parabolico nel grafico principale è presumibilmente dovuto al fatto che il volume del foro, assunto conico, cresce col quadrato del raggio ($V=\pi r^2 h/3$). Come si nota dalle immagini SEM, infatti, il raggio del cono dipende dal numero di spot.

In Figura 5.15 è riportato l'andamento dei conteggi Vs. volume eroso calcolato dalle misure effettuate sulle immagini prese al SEM

Il volume dei fori è stato ricavato assumendo conico il profilo del foro, anche se dalla Figura 5.13 si nota che questa approssimazione non è del tutto corretta.

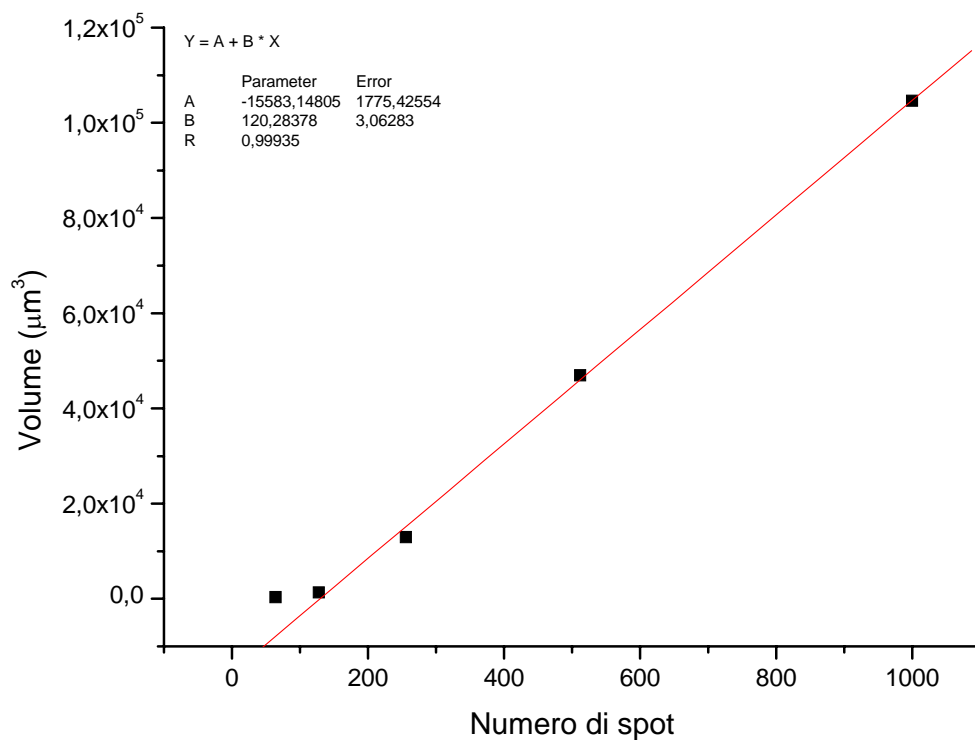


Figura 5.16 Volume dei fori Vs numero di spot.

Dal grafico in Figura 5.16 emerge una relazione lineare tra il volume dei fori e il numero degli spot che l'hanno generata. Lo scostamento dalla linearità per i fori più piccoli è dovuto all'inadeguatezza dell'approssimazione conica della geometria del foro, che diventa più marcata nel caso di $n \leq 64$. A tale scopo è stato eliminato dai dati del fitting il punto corrispondente a 64 spot, in quanto in questa regione le misure di volume effettuate tramite l'analisi delle immagini SEM risultano affette da notevole errore e il laser, non essendo ancora in temperatura, non eroga la piena potenza richiesta.

In conseguenza della regressione lineare del grafico in Figura 5.15, la risposta dello strumento per un campione di rame con superficie rifinita meccanicamente è:

$$n = (10,32 \pm 0,31)V \quad [V]=\mu\text{m}^3$$

Con n numero di spot, e V volume eroso.

Oppure, in termine di numero di atomi per ogni conteggio, 1 conteggio ogni $1,27 \cdot 10^9$ atomi di Cu ($^{63}\text{Cu} + ^{65}\text{Cu}$) rimossi.

Dalla regressione del grafico di Figura 5.16 possiamo ricavare la funzione che collega il volume dei fori (V) con il numero di spot (n) che li genera:

$$V = -(15583 \pm 1775) + (120,28 \pm 3,06)n \quad [V]=\mu\text{m}^3$$

5.4.2 Taratura del segnale CuAr

Dalla relazione ricavata tra il numero degli spot e il volume di rame eroso ricavato al paragrafo precedente,

$$V_{spot} = 120,3n \pm 3,06 \mu\text{m}^3$$

In cui n è il numero di spot per quel cratere. L'errore sulla misura della base e dell'altezza del cratere è stata stimata in 1,84% basandosi su una statistica di misurazioni col nonio dalle immagini SEM del profilo dei crateri, ed è stata incluso come peso nel calcolo dell'errore nell'interpolazione.

Considerando un densità del rame di $9,82 \text{ g/cm}^3$ ed una massa atomica di $63,546 \text{ g/mol}$, abbiamo trasformato il volume dei crateri erosi in numero di atomi erosi:

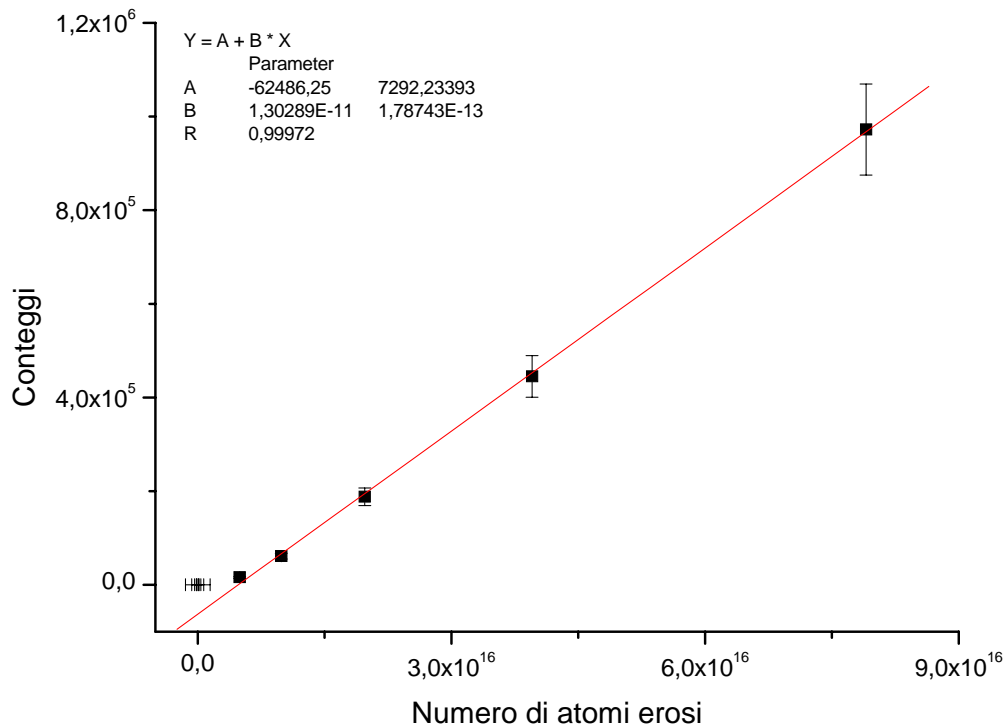


Figura 5.17 Conteggi di CuAr in funzione del numero di atomi erosi

Ciò ci permette di stabilire la relazione fra i conteggi del CuAr e il segnale ICP-MS:

$$C_{CuAr} = (-62486 \pm 7292) + (1,302 \cdot 10^{-11} n_a \pm 1,787 \cdot 10^{-13})$$

In cui C_{CuAr} è il numero di conteggi di CuAr, n_a è il numero di atomi erosi dal laser. Il coefficiente costante anche se sembra sproporzionato rispetto alla pendenza della retta in realtà è trascurabile visto il valore usuale di n_a in una misura.

Questo risultato ci potrebbe in teoria portare a quantificare il Th rapportandolo con il contenuto di Cu, a sua volta ricavato dal contenuto di CuAr, ma in pratica l'efficienza della ionizzazione del Cu è diversa da quella del Th, e quindi si otterrebbero risultati errati.

5.5 Misura di Th e U mediante confronto con standard interno

Per questa tecnica è stato necessario ricercare una specie presente sul campione misurabile contemporaneamente alle tracce di U e Th e di distribuzione nota oppure risaputa costante su tutta la superficie. La scelta più ovvia potrebbe sembrare il Cu, ma il segnale di questo elemento,

come già evidenziato, satura il rivelatore digitale; di conseguenza è stato scelto il segnale del $^{63}\text{CuAr}$, una specie che si forma nella torcia, la cui intensità è proporzionale a quella del Cu ma di livello accettabile dal rivelatore.

Per creare la correlazione fra conteggi di $^{63}\text{CuAr}$ e numero di atomi erosi è stato necessario ricorrere di nuovo alla misura del volume di rame eroso.

5.5.1 Analisi dei livelli di contaminazione

Sui campioni T+C e T+C+E+M sono state praticate rispettivamente cinque e quattro serie di spot del diametro di $80\ \mu\text{m}$ con una potenza del laser di $0,4\ \text{mJ}$ (Figura 5.1 a,c). Le linee di fori sono state prese in diversi punti della superficie e ognuna è costituita da una serie di dieci fori, ciascuno scavato da un numero crescente di spot (1, 2, 4, 8, 16, 32, 64, 128, 256, 512).

Sul campione T+C+E è stata effettuata una scansione di $5000 \times 5000\ \mu\text{m}$ con risoluzione di $100 \times 200\ \mu\text{m}$ per poter ottenere un segnale di Er e Th mediato su un'ampia area (Figura 5.1b). La scansione è costituita da una bustrofedica a meandro con un singolo spot di $80\ \mu\text{m}$ di diametro ogni $100\ \mu\text{m}$ (Figura 5.18).

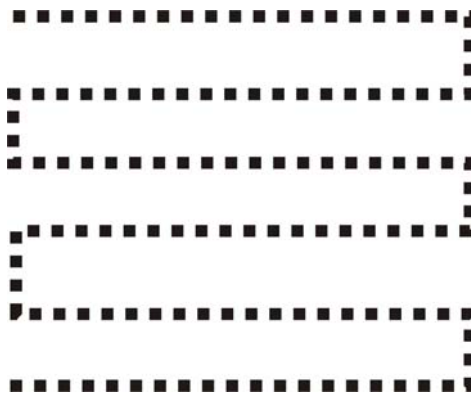


Figura 5.18 Tracciato ,non in scala, della ablazione laser sul campione T+C+E. Si è campionata una superficie di 25mm^2 .

5.5.2 Confronto fra pulizia CUORE e CUORICINO.

Con riferimento al campionamento della superficie illustrato alla sezione 5.5.1, per ogni serie di fori (in seguito denominate linee) è stato ottenuto un grafico di Th, U e CuAr.

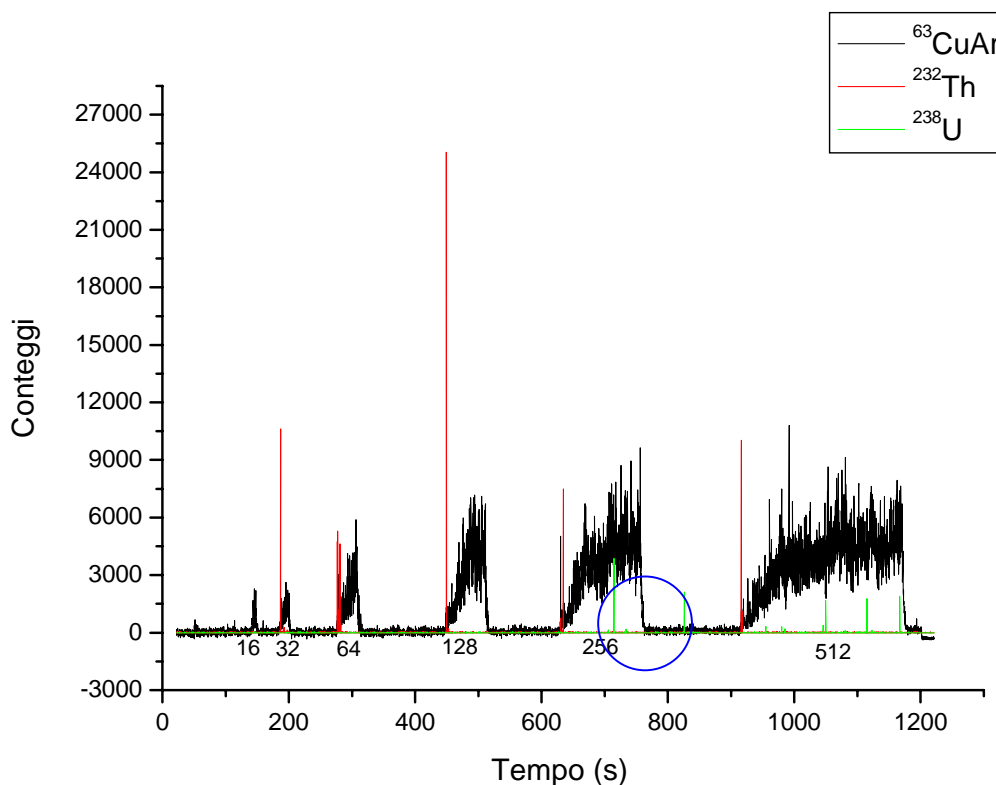


Figura 5.19 Segnale di una linea di fori per il campione T+C+E+P. Il segnale del CuAr (nero) è proporzionale al numero di spot per il singolo foro. Si noti come il segnale del Th (rosso) sia presente solo nei primi secondi di acquisizione. I segnali dell'U sono forse dovuti a spike del rivelatore, come si può notare dal picco cerchiato in blu rilevato a laser spento

In Figura 5.19 è illustrato, a titolo di esempio, il segnale ICP-MS riferito a una singola linea di fori praticata sul campione T+C+E+P. In ascissa la dimensione è il tempo, misurato in secondi, in quanto siamo andati a misurare in tempo reale il segnale che raggiungeva il rivelatore durante la perforazione del campione. In ordinata troviamo il numero di conteggi dell'ICPMS. I picchi neri rappresentano il segnale del $^{63}\text{CuAr}$ misurato, e corrispondono all'inizio e alla fine della misura di ogni singolo foro. I numeri appena al di sotto della curva sono un'etichetta che quantifica il numero di spot corrispondente a ogni picco.

Dall'osservazione dell'esempio in Figura 5.19 si vede che il ^{232}Th (tracciato rosso) è relegato ai primi 1000 nm del campione, in quanto i picchi corrispondenti sono concentrati nei primissimi secondi di ogni acquisizione. L' ^{238}U (tracciato verde) è praticamente assente, in quanto i quattro picchi visibili sono presumibilmente dovuti a spike del rivelatore. L'ipotesi è suffragata dal picco nel riquadro verde, rilevato in un intervallo in cui il laser era spento.

In conseguenza di ciò, nell'analisi dati ci siamo concentrati sul ^{232}Th .

Dall'integrazione del segnale di ^{232}Th e $^{63}\text{CuAr}$ ricavati da ciascuna linea di fori per entrambi i campioni abbiamo ottenuto il seguente istogramma:

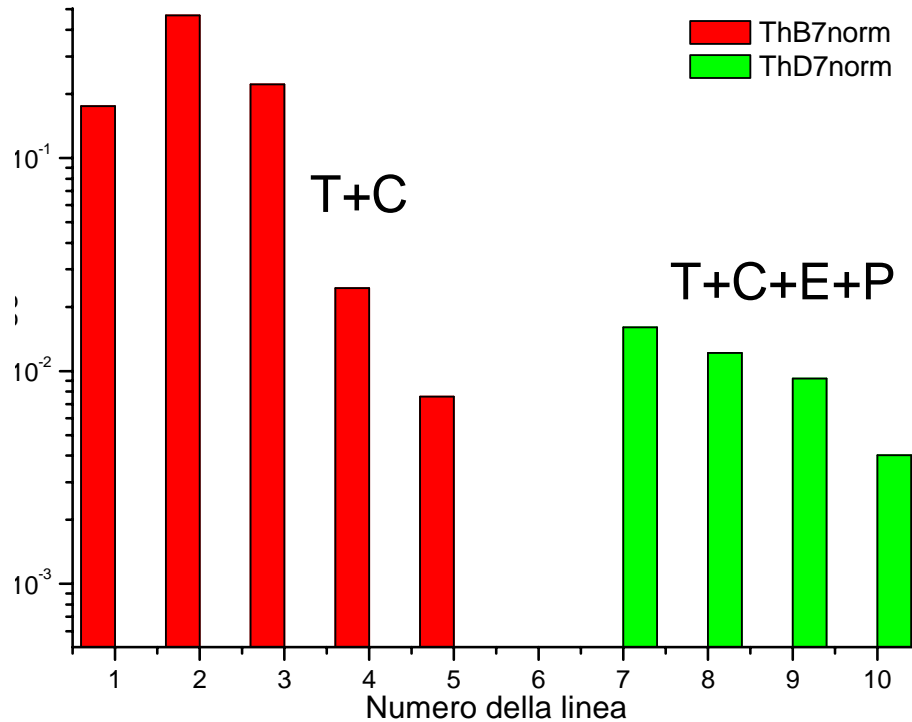


Figura 5.20 Confronto fra il segnale di Th normalizzato nei due campioni. Ogni segnale è stato normalizzato col relativo segnale di CuAr, che possiamo ritenere costante su tutta la superficie.

Il segnale integrato per ogni linea di fori è stato normalizzato usando il relativo segnale $^{63}\text{CuAr}$ come riferimento in quanto si è ritenuto essere il Cu a concentrazione costante su tutta la superficie del campione e uguale per entrambi i campioni

Dalla Figura 5.20 si capisce che la concentrazione media del ^{232}Th in T+C+E+P (protocollo CUORE) è un ordine di grandezza inferiore a T+C (protocollo CUORICINO).

Per entrambi i campioni è stata creata una matrice avente per elementi gli integrali del segnale dei singoli picchi del ^{232}Th sui quali è stata eseguita una operazione statistica di media pesata.

Per ogni riga e per ogni colonna (elementi in nero) è stata effettuata una media dei valori (elementi in verde). Su questi risultati è poi stata eseguita una media pesata (elementi in blu) che a loro volta hanno fornito un valore finale sul numero di conteggi rilevato nei due campioni. Lo scopo di tutta questa operazione statistica consiste nel ridurre l'errore statistico sulla misura.

T+C

	Linea 1	Linea 2	Linea 3	Linea 4	Linea 5	Media	Errore	Media	Errore
512	160991	--	14019	7127	3807	46486	76455,06	12442,76	6601,306
256	16584	64720	999	864	173	16668	27732,52		
128	26987	61563	172599	1130	2119	52879,6	71297,3		
64	38117	544800	26911	7270	1135	123646,6	235900,3		
32	20921	8668	43485	5137	--	19552,75	17329,32		
16	886	3069	28289	6915	560	7943,8	11652,06		
Media	44081	136564	47717	4740,5	1558,8				
Errore	58573,03	230011,8	62836,12	3001,412	1454,809				
Media	2209,12566							Media	Errore
Errore	1308,49792							2596,009	1283,526

Tabella 5.2. Campione T+C: tabella riassuntiva delle operazioni statistiche effettuate sulla matrice degli integrali dei singoli picchi. In verde la media degli elementi in nero, in blu quella sugli elementi in verde, ed infine in rosso la media fra quelli in blu. Gli elementi in nero sono gli integrali delle curve del Th per ogni singola linea di fori.

T+E+C+P

	Linea 2	Linea 3	Linea 4	Linea 5	Media	Errore	Media	Errore	
512	--	2384	740	133	1085,667	1164,631	2200,178	566,9619	
256	4125	1880	893	1322	2055	1437,945			
128	695	5278	1282	496	1937,75	2251,692			
64	1027	4563	5378	--	3656	2312,961			
32	22941	2918	711	--	8856,667	12247,21			
16	3196	--	2041	--	2618,5	816,7083			
Media	6396,8	3404,6	1840,833	650,3333					
Errore	9360,316	1453,816	1802,812	609,3393					
Media	1148,11136							Media	Errore
Errore	535,63278							1644,275	389,3542

Tabella 5.3 Campione T+C+E+P

Riportiamo qui di seguito i risultati finali per questa serie di statistiche.

$$Th_{T+C+E+M} = 1644 \pm 389 \quad \text{conteggi}$$

$$Th_{T+C} = 2596 \pm 1283 \quad \text{conteggi}$$

Notiamo che anche in questo caso il protocollo CUORE si è dimostrato superiore a quello CUORICINO.

5.6 Mappatura della superficie

Sul campione T+C+E+M è stata effettuata inoltre una scansione bidimensionale di 7000 x 2400 μm con risoluzione 100 x 200 μm e spot con $\varnothing = 80 \mu\text{m}$ con lo scopo di creare una mappa bidimensionale della distribuzione di contaminanti sulla superficie (riquadro verde della Figura 5.1c). Questa scansione non è stata eseguita come quella in Figura 5.18, bensì come serie di 13 linee parallele distanziate 200 μm una dall'altra, allo scopo di gestire meglio le acquisizioni di ciascuna riga e l'analisi dei dati ottenuti.

La distribuzione del Th sulla superficie del campione risulta essere:

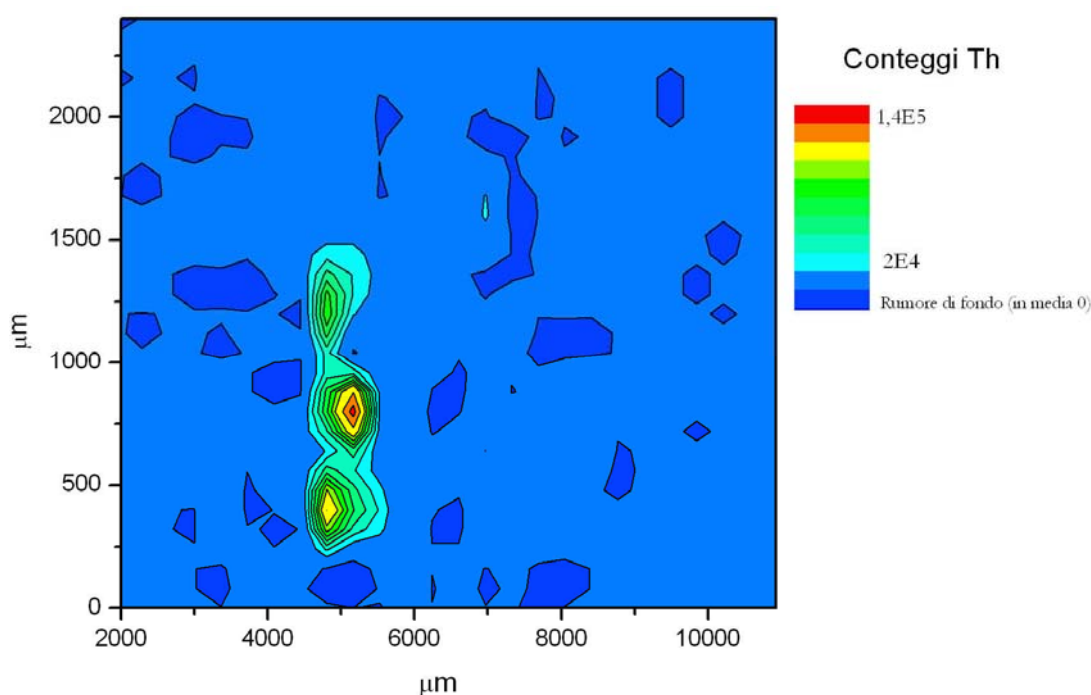


Figura 5.21 Mappa della distribuzione superficiale del Th in un'area del campione T+C+E+M.

La tomografia è stata ottenuta a partire dal segnale dei tredici tracciati visibili Figura 5.1, che sono stati “affiancati” e interpolati in modo da generare il grafico 3D (qui rappresentato per comodità di lettura in forma bidimensionale con scala di colori a fianco).

Da questa immagine è possibile dire che la distribuzione del Th sul campione è localizzata in alcune zone. Si noti però che la risoluzione è solamente di 100 μm in orizzontale e di 200 μm in verticale.

Capitolo 6

Calibrazione del segnale con Er impiantato

Saranno illustrate le tecniche sperimentali volte a determinare la concentrazione di impurezze tramite l'impianto di una dose conosciuta di Er direttamente sul campione. Saranno presentati inoltre i relativi risultati.

6.1 La tecnica sperimentale

L'impianto di una dose conosciuta e soprattutto omogenea di un elemento in un campione ci ha permesso di calibrare il segnale dello strumento. L'ideale sarebbe stato impiantare direttamente Th e U in dosi conosciute nel substrato di rame, ma questo avrebbe creato problemi di ordine tecnico in quanto l'impianto di elementi radioattivi è un'operazione molto delicata.

Per aggirare l'ostacolo abbiamo pensato di impiantare Er. Infatti, a causa della configurazione elettronica le terre rare possiedono proprietà chimiche simili fra loro; l'idea è che Th, U e Er, così simili fra loro, diano una risposta altrettanto simile all'ICP-MS. A suffragio di questa ipotesi riportiamo qui di seguito l'energia di prima ionizzazione e la massa atomica di U, Th e Er.

	P_a g/m	En 1 ^a ion. (KJ/mol)
Er	167.259	589.3
Th	232.0381	587
U	238.02891	597.6

Tabella 6.1 Peso atomico ed energia di prima ionizzazione di U, Th ed Er

L'energia di prima ionizzazione e il peso atomico sono, assieme alla concentrazione, i dati più importanti per calcolare la frazione di atomi ionizzati in un plasma. In particolare, la dipendenza dall'energia di ionizzazione è esponenziale. Essendo le energie di prima ionizzazione molto simili fra loro (entro 1% nel caso di Er e Th), ci aspettiamo che l'efficienza di ionizzazione nella torcia sia simile, e quindi che Er, Th e U abbiano la stessa curva n_{atomi} Vs. Conteggi.

In pratica, se conosciamo la dose di Er in atomi/cm², e se sappiamo che questa dose è omogeneamente distribuita, abbiamo uno standard per calibrare la curva di risposta per gli altri elementi.

La dose di Er impiantato è di $5 \cdot 10^{14} \pm 10\%$ atomi/cm² (pari a 200 ppb nello spessore di impiantazione di 100 nm), ed è data dalla somma degli isotopi ¹⁶⁶Er ¹⁶⁷Er ed ¹⁶⁸Er.

6.1.1 Analisi semiquantitativa del Th con standard Er

È stato acquisito, con andamento a bustrofedico, un grafico ICP-MS del campione T+C+E per Er e CuAr. Le tre linee riferite all'Er sono dovute alla presenza di tre differenti isotopi di questo elemento.

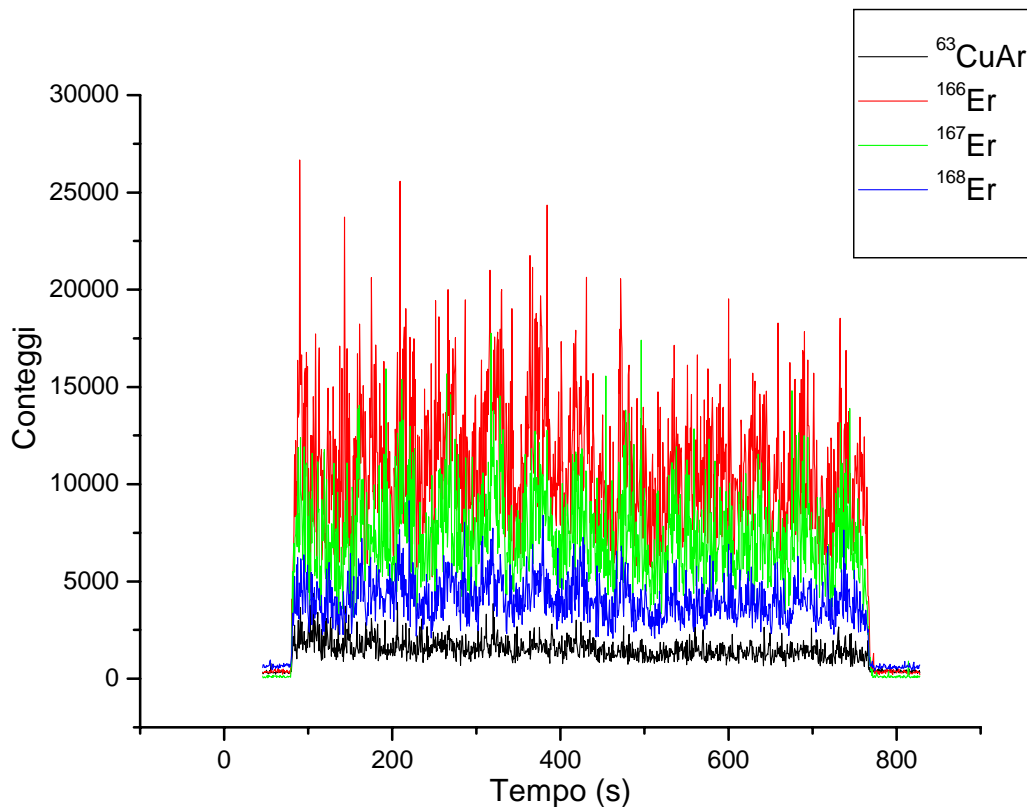


Figura 6.1 misure di Er e CuAr su T+C+E. Sovrapposti ai relativi segnali ci sono le regressioni lineari che in teoria dovrebbero essere orizzontali

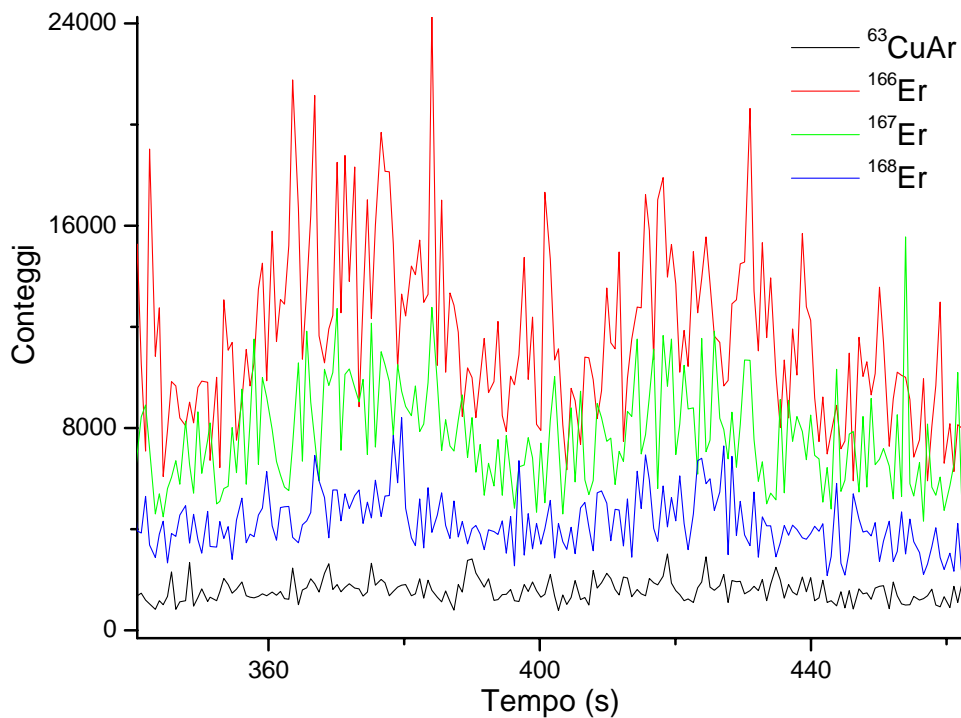


Figura 6.2 Dettaglio del grafico precedente. Si nota che ci sono ondulazioni identiche su tutti e quattro i tracciati con periodo dell'ordine delle decine di secondi.

Dal grafico in Figura 6.1 ci saremmo aspettati un diagramma a “panettone”(Figura 6.3), in quanto Er e Cu (e quindi CuAr) sono omogeneamente distribuiti sulla superficie, mentre in realtà si notano delle dominanti in bassa frequenza con periodo di decine di secondi sovrapposte al segnale e imputabili ad asimmetrie nel fissaggio del campione o non perfetta planarità dello stesso, scadimento del laser oppure a problemi intrinseci del rilevatore.

Per capire se effettivamente gli andamenti trovati sono artifici di natura strumentale ed eventualmente per rimuoverli, è stato applicato un filtro passa basso al segnale al fine di estrarne la dominante a bassa frequenza, per la quale sono poi stati divisi i tracciati di figura Figura 6.1.

Il risultato finale è riassunto, per il solo CuAr, in figura Figura 6.4. Si nota come il fitting lineare dei punti della curva sia ora perfettamente orizzontale.

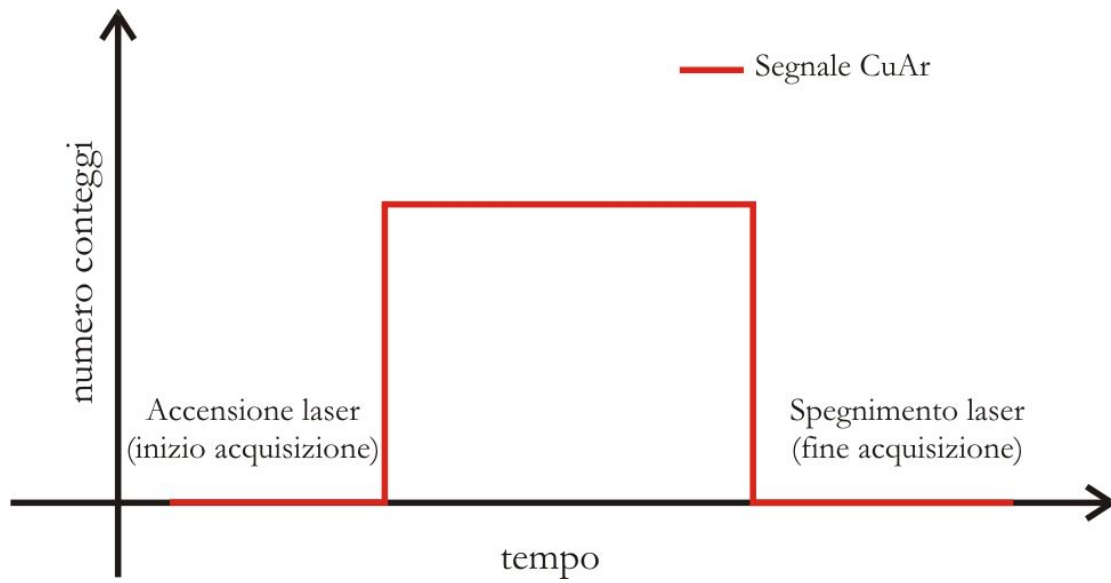


Figura 6.3 Curva ideale numero conteggi Vs. Tempo del segnale $^{63}\text{CuAr}$.

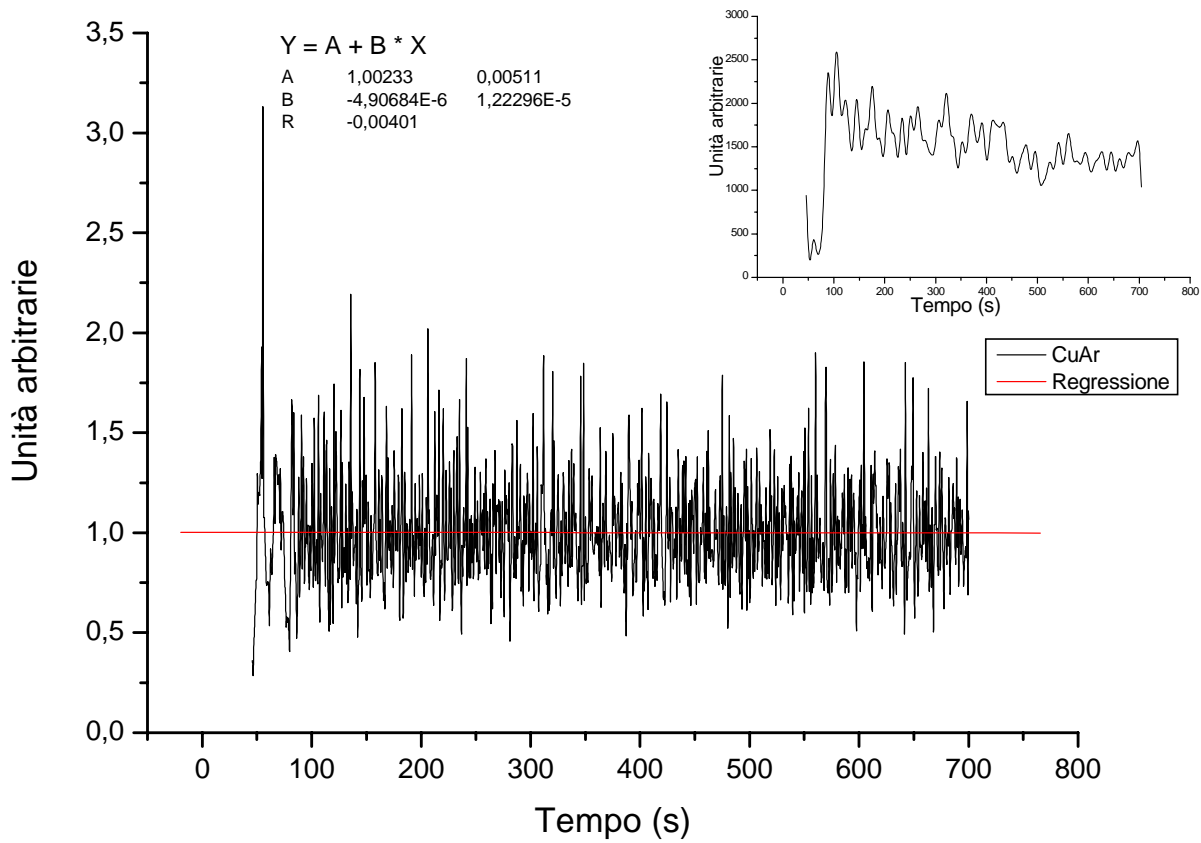


Figura 6.4 Il segnale del CuAr filtrato delle sue componenti in bassa frequenza. Lo stesso risultato si ottiene per tutti e quattro i traccianti. Nel riquadro è riportato il grafico delle componenti a bassa frequenza del segnale.

Anche i tracciati dei vari isotopi dell'Er sono stati divisi per la curva valida per il $^{63}\text{CuAr}$, e per ciascuno il risultato è stato analogo, il che ci permette di affermare che la distribuzione dell'Er segue lo stesso andamento di quella del Cu, e quindi è omogenea, e che effettivamente le oscillazioni visibili in Figura 6.1 e Figura 6.2 sono dovute a un errore strumentale.

Usando la stessa funzione abbiamo quindi corretto anche le acquisizioni di ^{232}Th e ^{238}U .

L'integrazione dei segnali così trattati ha dato i seguenti risultati:

Isotopo	Conteggi
^{166}Er	$614 \pm 10\%$
^{167}Er	$413 \pm 10\%$
^{168}Er	$228 \pm 10\%$
^{232}Th	$436 \pm 10\%$
^{238}U	$0,055 \pm 10\%$

La dose di Er impiantato è di $5 \cdot 10^{14} \pm 10\%$ atomi/cm² (pari a 200 ppb nello spessore di impiantazione di 100 nm), ed è data dalla somma di tutti e tre gli isotopi, Siamo andati a sommare i segnali dei 3 isotopi (1255 conteggi), e calcolando la proporzione fra segnale totale di Er e segnali di Th e U siamo giunti a una concentrazione di:

Isotopo	Concentrazione (at/cm ²)
^{232}Th	$1,74 \cdot 10^{14} \pm 30\%$
^{238}U	$2,2 \cdot 10^{10} \pm 30\%$

Tabella 6.2 La concentrazione superficiale di contaminanti Th e U misurata mediante confronto con standard di Er impiantato sul campione.

L'errore di questi valori è stato calcolato sommando gli errori percentuali dei tre termini della proporzione.

Questi valori sono stati ricavati da una stima preliminare della dose di Er impiantato. Bisogna ancora caratterizzare con precisione lo standard che abbiamo creato direttamente sul campione, poiché l'PRBS non permette di quantificare con la dovuta precisione il segnale dell'Er su una matrice di Cu. E' stata tentata anche un'indagine al SIMS, ma gli esiti sono stati ugualmente deludenti.

Capitolo 7

Strategia di sviluppi futuri finalizzati alla pulizia su larga scala

Verrà illustrata la teoria dei plasmi di tipo ECR, e il funzionamento di una sorgente ECRIS per pulizia in raggio ionico. Sarà inoltre presentata una rassegna dei componenti necessari per la produzione di microonde e il progetto, realizzato e funzionante, di una finestra di quarzo per portare le microonde in camera con tenuta da UHV.

7.1 Plasmi ECR

Un importante sviluppo in plasmi a microonde a bassa pressione e bassa temperatura è la scarica sostenuta tramite *Electron Cyclotron Resonance* (ECR). Questa tecnologia deriva dalle ricerche sulla fusione e sulla propulsione per satelliti artificiali, opportunamente adattate ai requisiti del trattamento in plasma in bassa pressione (10^{-5} mbar).

Come il nome stesso suggerisce, l'energia delle microonde è accoppiata alla naturale frequenza di risonanza del gas di elettroni in presenza di un campo magnetico statico. La condizione di risonanza avviene quando la frequenza di ciclotrone di un elettrone, definita come:

$$\omega_{ce} = \frac{eB}{m_e} \quad \text{Eq. 7.1}$$

eguaglia la frequenza di eccitazione ω . Nella Eq. 7.1, B è il modulo del campo magnetico statico, e m_e è la massa dell'elettrone.

In una scarica questa condizione è soddisfatta in un volume o in uno strato interno al plasma in cui il campo B statico corrisponde a quello della frequenza di risonanza, per cui $\omega = \omega_{ce}$, e una componente del campo elettrico è perpendicolare a B . Gli elettroni vengono accelerati in questo volume ECR e ionizzano ed eccitano il gas neutro. Il risultato è un plasma a bassa pressione, praticamente non collisionale, di cui è possibile variare ampiamente lo stato di ionizzazione cambiando pressione di lavoro, flusso di gas e potenza delle microonde.

7.1.1 Accoppiamento di energia e bilancio energetico.

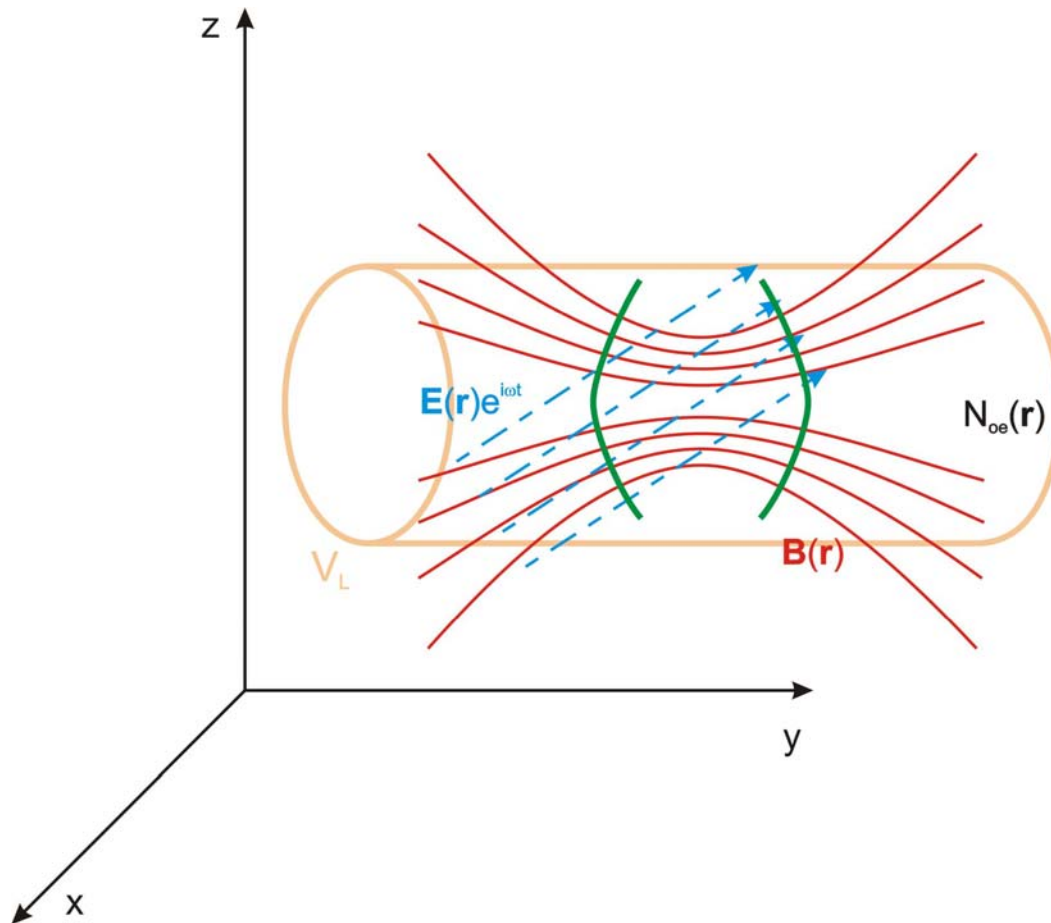


Figura 7.1 Generica scarica a microonde immersa in un campo elettromagnetico (le microonde immerse in camera) e in un campo magnetico statico. Le linee continue gialle rappresentano il contenitore della scarica, le linee continue rosse le linee di campo magnetico, le linee spesse in colore verde rappresentano gli strati ECR, mentre in blu tratteggiato indica il campo elettromagnetico.

La Figura 7.1 mostra il diagramma della configurazione di una generica scarica a microonde. La scarica è contenuta in un volume V_L in un contenitore trasparente alle microonde (allumina o quarzo). La scarica è composta da almeno tre specie gassose interpenetrate (neutri, ioni ed elettroni), e quando essa è a regime, la densità di queste tre specie è indipendente dal tempo, e nella figura è indicata con $N_{oe}(\mathbf{r})$, dove con \mathbf{r} si intende enfatizzare che la densità è funzione della posizione nella scarica.

L'energia delle microonde che sostiene la scarica è indicata con $\mathbf{E}(\mathbf{r})e^{i\omega t}$, ed è rappresentata dalle linee azzurre tratteggiate. Nella camera è anche presente un campo \mathbf{B} , statico ma spazialmente variabile, rappresentato in Figura 7.1 da linee continue rosse. Gli strati ECR, che sono i sottili volumi in cui si ha la condizione di risonanza $\omega = \omega_{ce}$ sono a loro volta rappresentati da linee verdi più spesse delle altre.

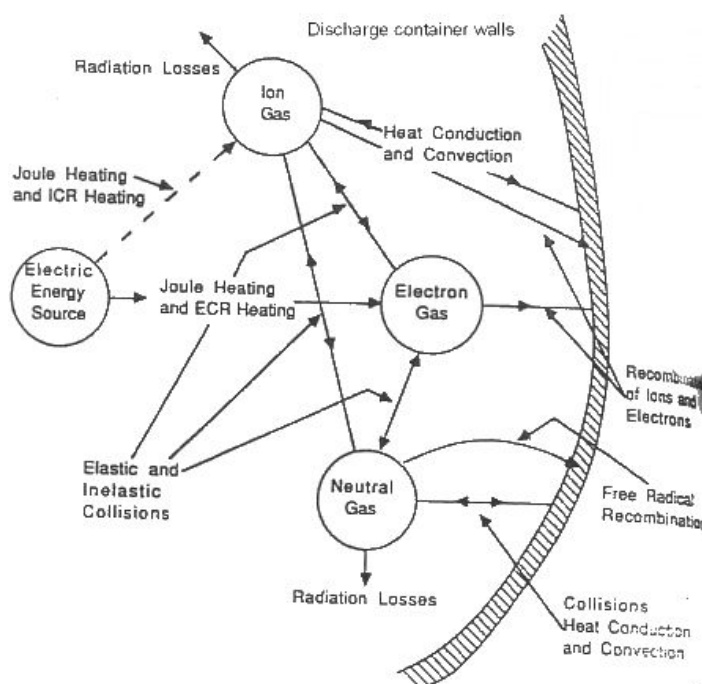


Figura 7.2 Trasferimenti di energia in un gas debolmente ionizzato. I trasferimenti di energia sono mostrati per un arbitrario volume differenziale comprendente una sezione di parete in Figura 7.1.^[13]

In Figura 7.2 sono illustrati i principali processi di trasferimento di energia dall'onda elettromagnetica al gas. Partiamo considerando il lato sinistro della immagine; l'energia delle microonde viene trasferita per accoppiamento con la frequenza di risonanza agli elettroni (ECR) e agli ioni (ICR) presenti nel plasma. La freccia tratteggiata che porta verso gli ioni indica l'inefficienza del processo: siccome il lavoro fatto su una particella carica da un campo elettrico è inversamente proporzionale alla massa, l'energia impartita agli ioni è trascurabile rispetto a quella trasferita agli elettroni.

Il gas di elettroni cui è stata fornita energia dal campo elettromagnetico trasferisce energia al gas di ioni e di neutri tramite processi collisionali elastici e anelatici, e a loro volta essi scambiano energia fra di loro con processi di urto ione-neutro.

Il plasma trasferisce energia all'ambiente esterno tramite fenomeni di conduzione di calore e convezione di ioni e neutri, ricombinazione di ioni ed elettroni alle pareti e perdite di radiazione luminosa dovute alla diseccitazione delle specie eccitate.

In Figura 7.3a è schematizzato l'effetto dell'accoppiamento ECR sul moto dell'elettrone in assenza di campo elettrico: l'elettrone percorre un moto spiraleggiante attorno alla linea di campo, come descritto al paragrafo 2.1.3. In Figura 7.3b è invece mostrato l'effetto delle onde elettromagnetiche presenti nella scarica.

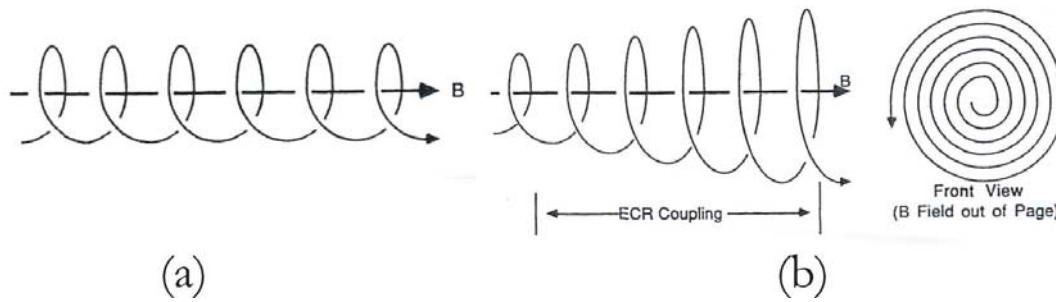


Figura 7.3 Moto dell'elettrone in campo magnetico statico (a) quando il campo elettrico è zero e (b) quando $\omega = \omega_{ce}$ e $\mathbf{E}_0 \perp \mathbf{B}$.^[13]

In condizione di risonanza la velocità elettronica perpendicolare al campo statico aumenta, con la conseguenza di un movimento spiraleggiante con raggio crescente linearmente col tempo.^[13]

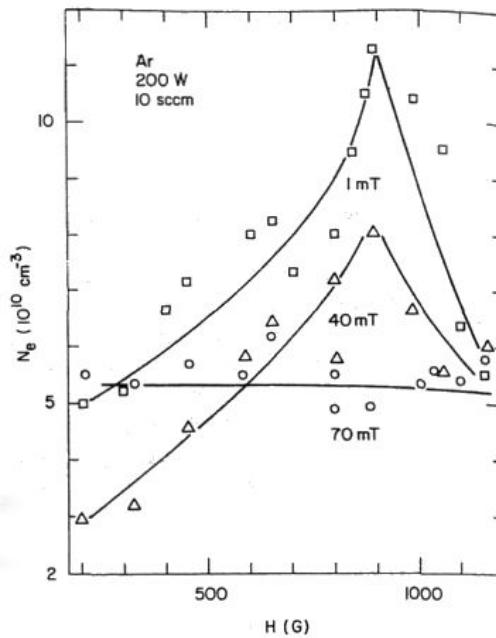


Figura 7.4 Andamento della densità elettronica (in ordinata) di un plasma di Ar sostenuto da 200W di microonde a 2450 MHz al variare della pressione di lavoro e del campo magnetico statico H (in ascissa). La condizione di risonanza teorica si ha attorno a 845G. Si noti che la massima densità elettronica (e quindi efficienza di ionizzazione) si riscontra, come ci si aspetta, per basse pressioni e nell'intorno della frequenza di risonanza. Questo è dovuto al diminuire della frequenza degli urti con le specie del plasma, che permette il trasferimento di una maggiore quantità di energia agli elettroni. A pressioni troppo elevate (70mT, corrispondenti a circa 93 mbar), l'effetto ECR scompare.^[14]

Il massimo quantitativo di energia trasferito all'elettrone (e quindi il massimo raggio della spirale), è funzione della frequenza degli urti degli elettroni nel plasma (ν). A basse pressioni ($\nu_e \ll \omega$), il numero di rivoluzioni che la particella può fare indisturbata è maggiore che a pressioni relativamente alte, di conseguenza è maggiore il tempo che intercorre fra un urto e l'altro, e maggiore è l'energia assorbita dal campo elettromagnetico. Al contrario, ad alte pressioni

la frequenza degli urti è tale che la particella non riesce ad acquisire efficacemente energia da trasmettere alle altre specie (Figura 7.4). L'efficienza con cui viene trasmessa energia al sistema è tanto maggiore quanto più bassa è la pressione di lavoro. In una scarica normale, il raggio dell'orbita è limitato da urti elastici o anelastici, collisioni con le pareti della camera e uscita dallo strato ECR.^[14]

7.1.2 Il confinamento magnetico

Nella pratica si fa uso di campi magnetici statici non uniformi per accendere le scariche ECR. Questi campi sono abitualmente di tipo a specchio (come la bottiglia magnetica vista al paragrafo 2.2.2). In assenza di un campo elettrico accelerante, il moto di un elettrone è noto, ed è la traiettoria in Figura 7.5(a).

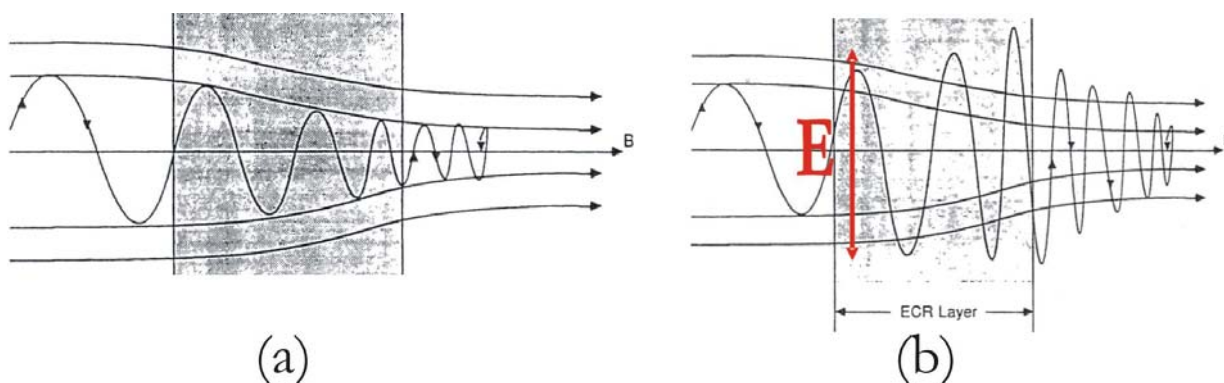


Figura 7.5 Moto di un elettrone in un campo magnetico a specchio (a) senza campo elettrico accelerante (b) con un campo elettrico perpendicolare $E_0 e^{j\omega t}$. La regione ombreggiata rappresenta lo strato ECR.^[13]

Quando una particella carica si muove in un campo magnetico, spiraleggia con orbita sempre decrescente nelle linee di campo convergenti, fino a che non viene riflessa. In quel momento torna indietro ed esce dallo specchio con orbite crescenti. Per un elettrone dotato di 4 eV di energia il raggio in un campo di 845 G è di 0.05 mm.

Se viene applicato un campo elettrico E trasversale e variabile col tempo, ha luogo l'accelerazione ECR dell'elettrone quando passa attraverso la regione in cui $\omega = \omega_{ce}$. Questa regione solitamente non è più spessa di 1 mm e viene chiamata superficie ECR o strato ECR (Figura 7.5b). Siccome un elettrone può sperimentare varie oscillazioni quando passa nello strato, è possibile accoppiare molta energia anche con campi relativamente bassi (10-100 V/cm).

Una volta lasciata la zona accelerante, un elettrone possiede energie tipicamente maggiori di 10 eV e, muovendosi attraverso il volume di scarica esso eccita, dissocia e ionizza gli atomi neutri.

7.1.3 Configurazioni possibili

Il cuore di un sistema ECR è l'indirizzatore (*applicator*), che è la zona in cui si accende la scarica e il plasma viene espulso in forma di fascio. L'*applicator* svolge quattro importanti funzioni che sono:

- 1) Aggiustare l'impedenza e focalizzare l'energia delle microonde nella scarica,
- 2) Produrre efficientemente alte densità di specie cariche ed eccitate,
- 3) Produrre controllabili ed uniformi densità di specie eccitate e specie cariche nell'area di lavoro (solitamente di diametro compreso fra 10 e 30 cm)
- 4) Trattamento (erosione, deposito, ecc.) senza procurare danno al substrato.

In letteratura sono riportate fondamentalmente due categorie di indirizzatori per una frequenza operativa di 2450 MHz:

- 1) a guida d'onda
- 2) a cavità.

Per una rassegna completa, soprattutto per quanto riguarda configurazioni a magneti permanenti e/o diverse frequenze di operazione, si rimanda alla letteratura^[15].

Esempi di indirizzatori ECR a guida d'onda sono mostrati in Figura 7.6.

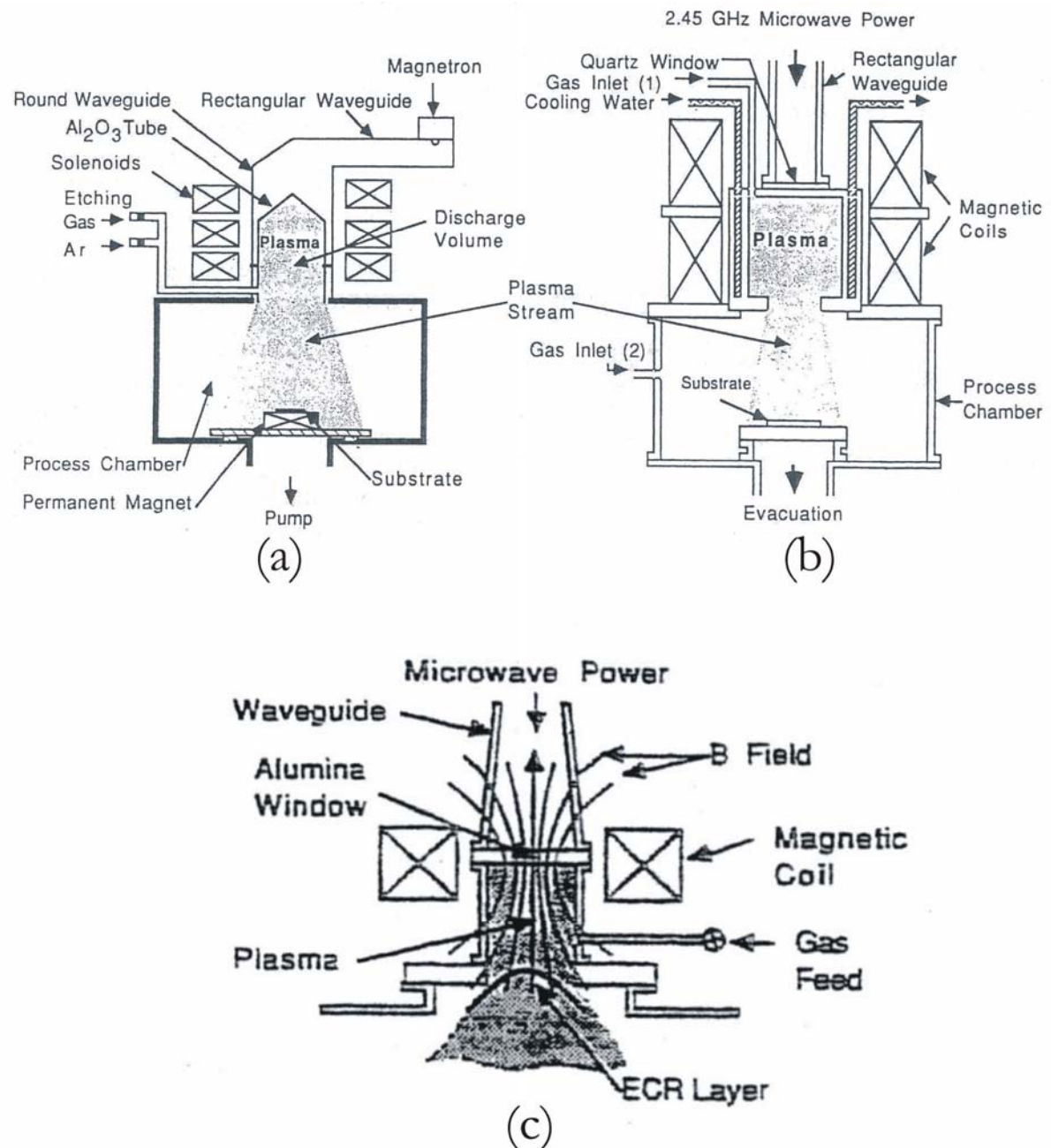


Figura 7.6 Esempi di applicatori ECR a guida d'onda usate per etching e CVD a bassa temperatura.^[13]

In ognuno di questi tre esempi l'energia elettromagnetica è accoppiata nella zona di scarica attraverso una guida d'onda standard e una finestra di quarzo (o allumina, o altro materiale trasparente alle microonde). La finestra può essere piatta (Figura 7.6b,c) e inserita come terminazione della guida, oppure a forma di cilindro di quarzo (Figura 7.6a), che ha anche funzione di impedire alla scarica di venire a contatto col metallo.

Il gas di lavoro viene immesso radialmente nella camera di scarica, e dopo l'eccitazione e la ionizzazione le specie passano attraverso l'apertura verso la zona di processo. Lo strato ECR è chiaramente visibile in Figura 7.6c, ed è sede di intensa accelerazione.

La zona di scarica dell'applicatore è circondata da una o più bobine (o magneti permanenti), che producono un campo magnetico assiale a specchio. Regolando opportunamente l'alimentazione delle bobine e la loro reciproca posizione, è possibile creare uno strato ECR nella posizione voluta. Il campo \mathbf{B} assiale è regolato in modo che il modulo sia maggiore all'ingresso delle microonde, e decresca in direzione della camera di processo. Questa configurazione di campo magnetico, talvolta chiamata *spiaggia magnetica*, posiziona la superficie ECR distante dalla finestra di quarzo e dalle guide d'onda.

Questo tipo di ECR a guida d'onda con specchio magnetico produce un fascio neutralizzato in quanto gli elettroni accelerati dall'ECR, subiscono una forza longitudinale dovuta al campo elettrico divergente. In questo modo un elettrone è spinto fuori dalla zona ad alto \mathbf{B} , e quando passa nella zona a basso campo la sua energia cinetica trasversale è convertita in energia cinetica longitudinale. Allo stato stazionario gli ioni sono attirati da forze coulombiane verso gli elettroni, e vengono a loro volta accelerati fuori dal plasma, e di conseguenza si ottiene un fascio elettricamente neutro. L'energia degli ioni uscenti dal plasma dipende dalla forma del campo magnetico.

In Figura 7.7 e Figura 7.8 è mostrato un esempio di *applicator* a cavità, detto anche *reattore a microonde con plasma a disco* (MPDR).

Viene utilizzata una cavità accordabile (agendo sul pistone 2) per accoppiare energia dalle microonde al plasma. E' progettato per generare un disco cilindrico di plasma in una zona che occupa una piccola frazione del volume della cavità, ma fornisce una grande superficie per l'estrazione degli ioni nel trattamento al plasma. Questo reattore può anche essere configurato per l'utilizzo ad alte pressioni (da 10 mTorr a 500 Torr) senza magneti, ma qui viene descritta la configurazione per basse pressioni.

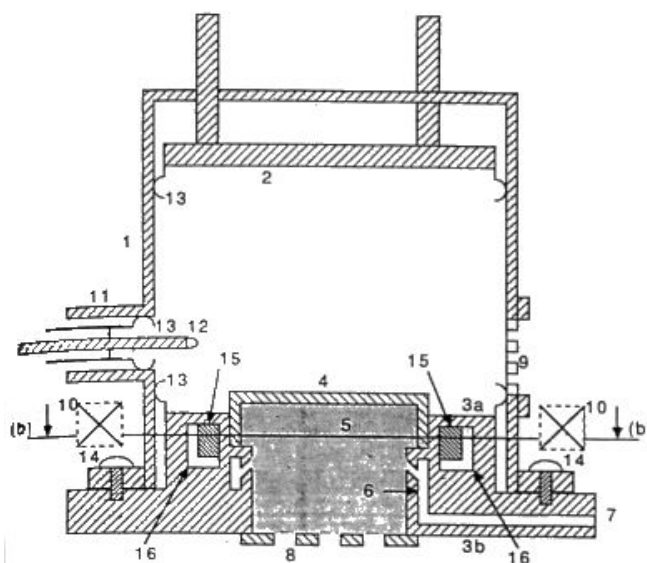


Figura 7.7 Vista in sezione di un applicatore ECR a campo multicuspideale. Per la descrizione delle singole parti numerate si veda il testo. ^[13]

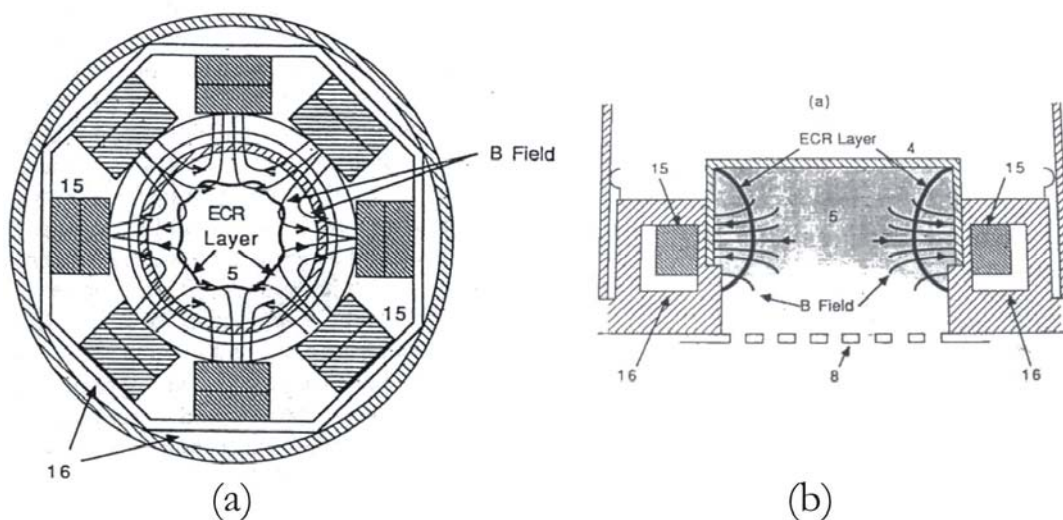


Figura 7.8 Viste in sezione di un applicatore ECR a campo multicuspideale: (a) Vista in sezione dall'alto e (b) vista ingrandita della camera di plasma di figura Figura 7.7. ^[13]

L'applicatore in Figura 7.7 consiste in un cilindro di ottone (1) che forma la parte esterna della cavità. Il pistone (2) è collegato elettricamente al cilindro (13), e serve ad accordare la cavità. Un tubo di quarzo a forma di disco (4) confina il gas di lavoro nella regione (5) in cui il campo elettromagnetico produce un plasma a forma di disco adiacente allo schermo (8). Il gas di lavoro è introdotto nella regione di scarica (5) attraverso otto forellini (non mostrati) nell'anello (6)

collegati al tubo di immissione del gas (7). Una finestra schermata (9) è tagliata nella cavità per poter vedere la scarica. I componenti 11,12 e 13 servono a portare le microonde nella cavità.

Il campo magnetico (Figura 7.8), è fornito da otto paia di magneti (15) disposti in cerchio e adiacenti all'anello di immissione del gas, e sono adagiati, a poli alternati, su un traferro in Fe dolce a formare un campo multicuspidale, ottupolare e statico nella zona di scarica. La configurazione di campo così ottenuta è molto differente da quella dell'applicatore ECR in guida d'onda con campo divergente. In questa geometria gli elettroni si muovono attraverso la scarica seguendo le linee di campo magnetico e riflettendosi verso le cuspidi adiacenti. Quando passano attraverso gli strati ECR essi vengono accelerati dal campo elettromagnetico fino a che non collidono con neutri o ioni, diffondono o si ricombinano sulle pareti.

Una frazione degli elettroni rimane quindi confinata lungo le linee di campo, mentre un'altra (a bassa energia) viene espulsa verso l'esterno lungo l'asse di scarica a causa del debole campo magnetico che esiste al centro della camera e che consente alle particelle di uscire. E' possibile aggiungere al sistema una o più bobine magnetiche (tratteggiate in Figura 7.7) che sviluppano poche centinaia di Gauss e che sono in grado di alterare le superfici ECR modificando l'estrazione del fascio.

Le due configurazioni presentate sono implementate a livello industriale o di ricerca scientifica in diverse varianti. In questo elaborato si è seguita la strada dell'applicatore ECR in guida d'onda con campo magnetico divergente.^[13]

7.2 Componenti per la generazione delle microonde

La generazione e il trasporto della radiazione elettromagnetica della frequenza voluta necessita di due diverse tipologie di apparecchi, attivi e passivi. Quelli attivi comprendono tutte le sorgenti che generano la radiofrequenza (Magnetron, triodi, klystron, ecc), mentre quelli passivi sono dedicati al trasporto (guide d'onda, cavi coassiali), all'adattamento (adattatori di impedenza, carichi, circolatori, ecc.) e alla misura dell'intensità in un determinato punto di interesse (accoppiatori direzionali, sonde, ecc). Qui di seguito sarà presentata solo la componentistica impiegata nel nostro sistema, mentre per una rassegna più completa si rimanda alla bibliografia.^[16]

7.2.1 Magnetron

Il magnetron è il generatore di microonde più usato nel mondo, nel campo dei radar e del riscaldamento industriale (compresa la cucina). I vantaggi di questa configurazione è che non

presenta parti mobili, e che la sua struttura permette un apparato di controllo piuttosto semplice. Rispetto ad altre sorgenti risulta anche compatto, leggero, efficiente e in grado di erogare alte potenze.

Fisicamente il magnetron, che è un diodo, consiste di un catodo cilindrico circondato da un anodo cilindrico; l'anodo presenta segmenti che formano cavità risonanti che si estendono radialmente dal centro. Lo spazio fra anodo e catodo è detto *spazio di interazione* ed è il luogo dove gli elettroni, mossi dall'interazione col campo elettrico e magnetico, girano e oscillano in un processo che libera onde elettromagnetiche. La configurazione geometrica del catodo e dell'anodo permette di definire la frequenza delle microonde.

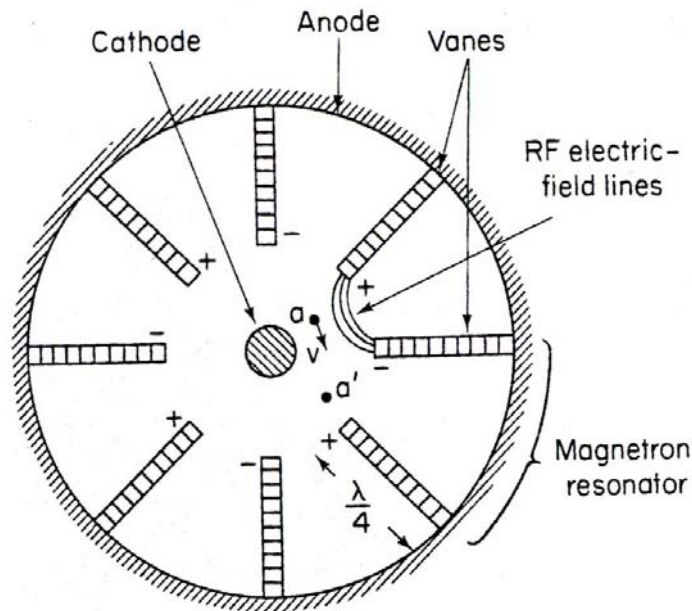


Figura 7.9 Disegno schematico di un magnetron.^[16]

7.2.2 Guide d'onda

Le guide d'onda sono apparecchi passivi che servono a propagare le microonde in uno spazio voluto e a portarle in volumi lontani dalla zona di produzione. Esse sono tubi di alluminio o di ottone a sezione rettangolare o circolare lucidati internamente, in grado di trasportare la radiofrequenza con coefficiente di dispersione inferiori ai cavi coassiali, e questo compensa lo svantaggio di non essere flessibili quando si tratta di trasportare elevate potenze (Figura 7.10).

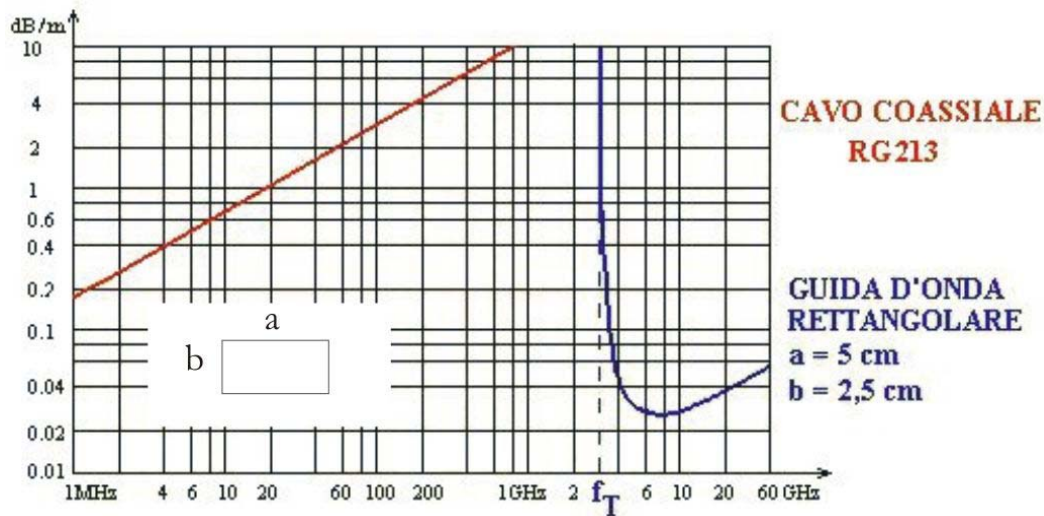


Figura 7.10 Coefficiente di attenuazione (in dB/M) in funzione della frequenza di lavoro per un cavo coassiale e per una guida d'onda rettangolare. La frequenza di taglio f_T , è la minima frequenza di microonde che può essere trasportata in quella guida.

Una guida d'onda è caratterizzata da una frequenza di taglio (*cutoff*), dipendente dalle caratteristiche geometriche della sezione, al di sotto della quale la radiofrequenza non può propagarsi.

Entrambe le componenti di un'onda elettromagnetica viaggiano in una guida a causa delle riflessioni che avvengono contro le pareti metalliche con dispersione minima. All'interno della guida si instaurano modi stazionari, col risultato che l'energia è concentrata in determinate zone.

7.2.3 Circolatore e carico fasullo

In un sistema a microonde, è possibile che una percentuale della potenza prodotta venga riflessa indietro. Più l'impedenza del carico (cioè la parte che assorbe energia, sia esso un plasma o un volume di acqua) è diversa da quella del generatore, maggiore è l'energia riflessa. Questa energia è dannosa per le componenti attive, e di conseguenza viene deviata verso un dissipatore in grado di trasformarla in calore da irradiare nell'ambiente.

Il circolatore è una sezione di guida d'onda a tre o quattro vie progettata in modo che l'energia introdotta da una porta venga indirizzata solo alla seconda, e l'energia introdotta alla seconda, venga indirizzata alla terza. Ecco quindi che se dalla prima porta entra la radiofrequenza generata dal magnetron, essa è libera di propagarsi verso la seconda (alla quale supponiamo di collegare la nostra camera di scarica), ma l'energia riflessa viene deviata verso la terza porta, alla quale è collegato un carico (solitamente raffreddato ad aria e ad acqua) in grado di dissipare la potenza riflessa.

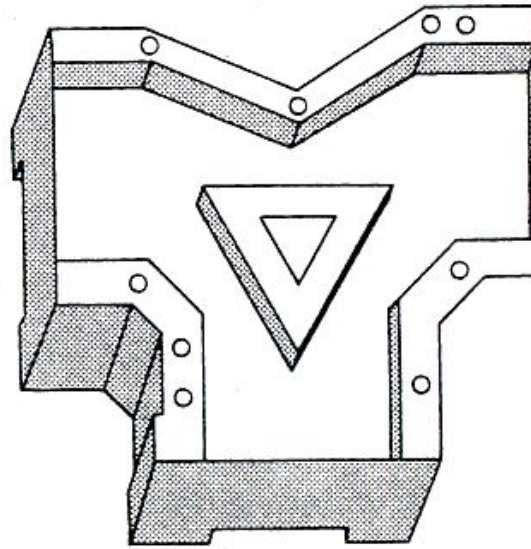


Figura 7.11 Disegno schematico di un circolatore in cui sono evidenziate le tre vie. Il nucleo triangolare interno è di ferrite.^[16]

7.2.4 Adattatore di impedenza

Esiste una categoria di componenti passive in grado di adattare l'impedenza della linea a quella del generatore, e di conseguenza in grado di minimizzare la potenza riflessa. Questi strumenti si chiamano adattatori di impedenza. Ne esistono di varie categorie.

Il più semplice meccanicamente è il cosiddetto *iride* (Figura 7.12), vale a dire una lamina di metallo con una incisione in grado di garantire un'adattamento di impedenza in quanto a seconda della geometria della fessura agiscono come un carico capacitivo o induttivo. Chiaramente questo genere di espediente è possibile solo se si conosce a priori l'entità della correzione da effettuare. Il candidato ha usato un iride per compensare l'impedenza di una finestra di quarzo.

Un altro modo per adattare il carico consiste nell'avvitare nello spazio della guida d'onda una o più viti (Figura 7.13). Lo strumento che permette di fare ciò è detto adattatore a vite (*stub tuner*) e si presenta come una sezione di guida d'onda con 3 perni di metallo la cui profondità di penetrazione nella guida è regolabile attraverso altrettante manopole.

La vite agisce come una capacità o come un'induttanza a seconda della profondità a cui è avvitata.

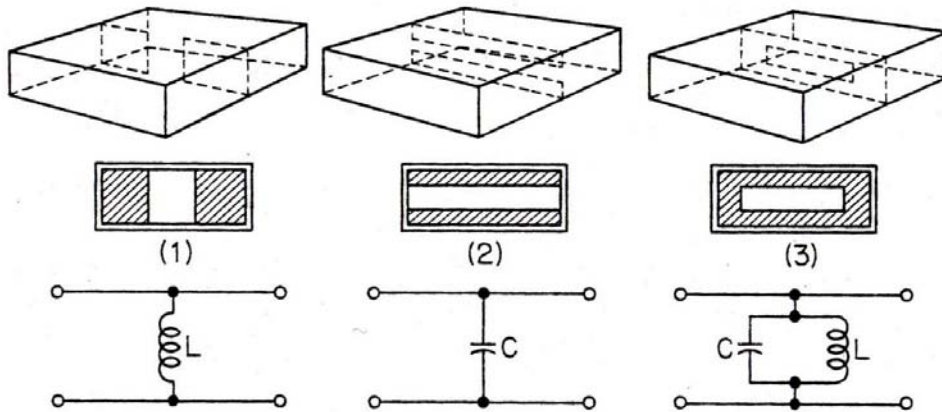


Figura 7.12 Adattatori di impedenza ad iride. Sotto ciascuno di essi il carico equivalente a cui corrispondono.^[16]

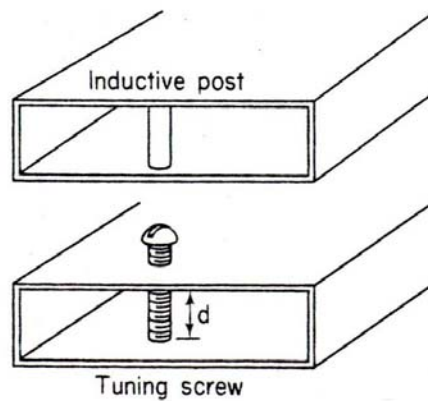


Figura 7.13 Adattatore di impedenza a vite. I modelli in commercio hanno tipicamente tre viti poste lungo l'asse della guida.^[16]

7.2.5 Accoppiatore direzionale

Gli accoppiatori sono strumenti flangiati alla guida d'onda che prelevano segnale dalla guida per misurare o monitorare le prestazioni delle microonde. Essi misurano la potenza trasmessa prelevandone una frazione proporzionale all'intensità della radiofrequenza che transita nella guida.

Tipicamente prelevano il segnale che transita in entrambe le direzioni, e in questo caso vengono chiamati accoppiatori bidirezionali.

Sono costituiti da una sezione di guida d'onda ausiliaria fissata a quella principale e alla quale è messa in comunicazione tramite un foro. Una sonda interna preleva il segnale attenuato proveniente dal foro e lo trasporta all'esterno della guida verso una presa per cavo coassiale. Un opportuno carico impedisce la riflessione della potenza nuovamente all'interno della guida d'onda.

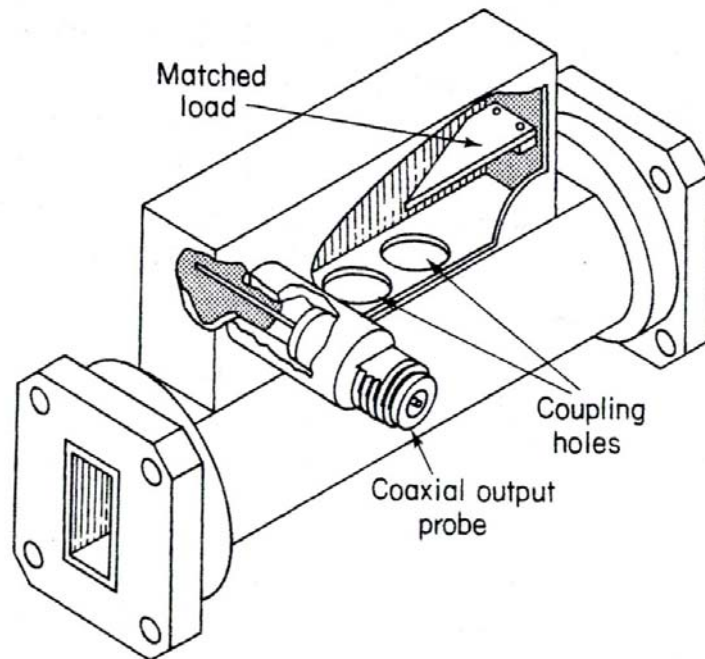


Figura 7.14 Accoppiatore direzionale.

7.2.6 Power meter

Il power meter è lo strumento che permette di leggere l'intensità della potenza che proviene dall'accoppiatore direzionale, a sua volta proporzionale alla potenza che passa nella guida d'onda.^[16]

7.3 Apparato di produzione delle microonde.

Il sistema di generazione delle microonde impiegato in questa tesi è stato pensato favorendo la modularità e la flessibilità del sistema. Esso è costituito fondamentalmente da una parte passiva e da una parte attiva. La parte attiva è costituita dall'alimentatore del magnetron e dal magnetron stesso (detto anche *testa*), mentre la parte passiva comprende le guide d'onda, l'accoppiatore direzionale e il misuratore di potenza riflessa e diretta (*power meter*), l'adattatore di impedenza (*stub tuner*), i cavi di collegamento, il circolatore e il dissipatore (*dummy load*).

Le microonde vengono prodotte dal magnetron Alter TM0, detto anche tubo elettronico a diodo. E' uno strumento del tutto simile a quello presente nei comuni forni a microonde casalinghi, anche se progettato per erogare una potenza di 1200W a 2450 MHz. La scelta di questa frequenza, oltre a esigenze di tipo tecnico quali per esempio la difficoltà nel progettare un sistema

di bobine capace di creare campi magnetici superiori a 845 G, è dovuta alle convenzioni sulle emissioni di onde elettromagnetiche, che lasciano libera questa frequenza per le applicazioni industriali.

L'alimentatore del magnetron è un ALTER SM445G, con alimentazione monofase a 12 A, capace di erogare fino a 1800 W di potenza alla testa.

L'alimentatore e il magnetron sono collegati tramite un set di cavi schermati e opportunamente calibrati dal produttore. Abbiamo scelto questa opportunità per avere meno problemi possibili nel posizionare la testa all'interno della macchina.

Le guide d'onda utilizzate in Europa a queste frequenze sono del tipo WR340, la cui sezione misura 3,4 per 1,7 pollici, e utilizzabili fra 2,1 e 3 GHz. Per venire incontro a piccoli disassamenti nelle componenti del sistema è stata utilizzato anche una sezione di guida corrugata e flessibile.

Il circolatore a tre vie, prodotto dalla tedesca VALVO, è collegato a un carico raffreddato ad acqua, di ridotte dimensioni.

E' presente un adattatore di impedenza a viti in guida.

Infine, il *power meter* Alter RD8400A unitamente all'accoppiatore direzionale permette di monitorare la potenza diretta e riflessa.

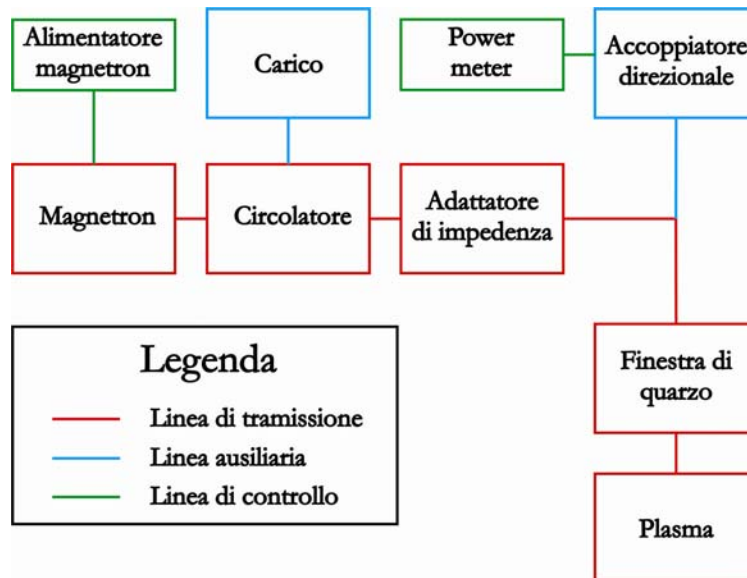


Figura 7.15 Schema funzionale dell'apparato di produzione della radiofrequenza. In rosso sono indicati i componenti attraversati dalla radiofrequenza che serve ad accendere il plasma. In blu sono indicati i componenti attraversati da una frazione delle microonde per motivi diversi dal trasporto verso la camera di processo. In verde sono indicati i componenti di controllo e le relative linee di trasmissione su cavo coassiale.

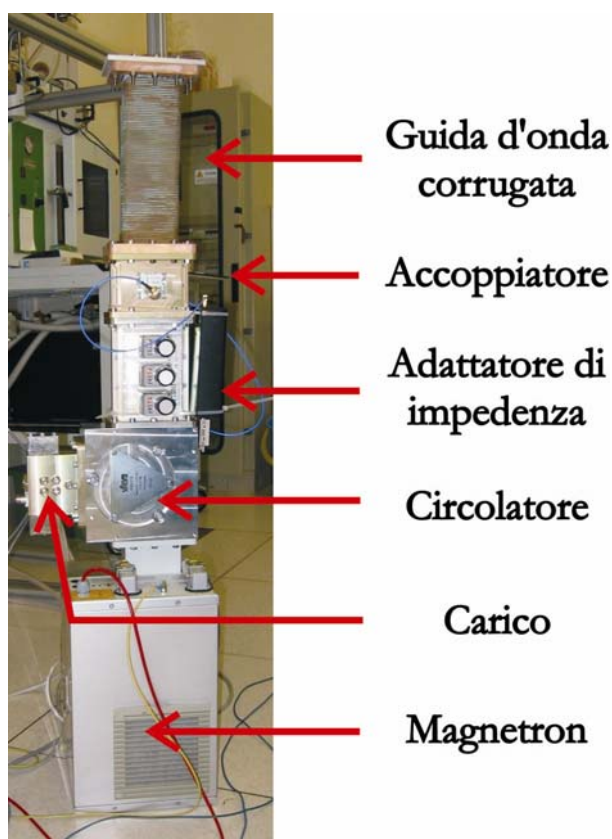


Figura 7.16 L'apparato di produzione delle microonde assemblato.

7.4 La finestra di immissione della radiofrequenza

Per portare le microonde dentro la camera di processo e contemporaneamente garantire una tenuta di ultra-alto vuoto (Figura 7.17), è stata progettata, disegnata e costruita una flangia apposita, dotata di finestra di quarzo o di teflon.

L'iniezione delle microonde in camera avviene attraverso la parte bassa del sistema, costituita dalla camera da 200 mm, di conseguenza si è adattato una flangia cieca CF200 sulla quale è stato praticato un foro rettangolare delle dimensioni della guida d'onda WR340 (3,4×1,7 pollici) tramite l'elettroerosione, ed in seguito è stata effettuata la lavorazione per alloggiare il quarzo, l'Indio e le viti di fissaggio (Figura 7.17).

La flangia per la guida d'onda è stata lavorata da una lastra di alluminio, ed è stata pensata come transizione a lunghezza zero fra una sezione di guida d'onda corrugata lunga 30 cm e la flangia CF200 modificata (Figura 7.18) in modo da poter rimuovere la guida d'onda senza smontare la finestra di quarzo e quindi mantenendo il vuoto nel sistema. Il pezzo è stato

elettrolucidato per rimuovere eventuali spigoli vivi derivanti dalla lavorazione meccanica e potenziale sede di pericolose densità di corrente durante l'esercizio.

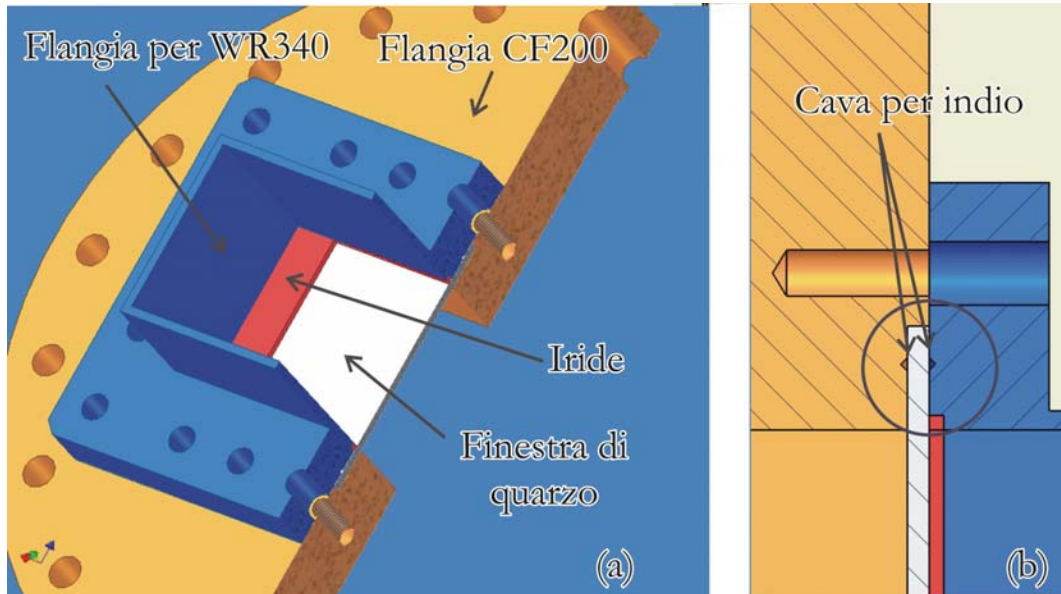


Figura 7.17 Disegno della finestra di quarzo. In figura (b) si nota il dettaglio delle cave per la guarnizione in indio. La tenuta da vuoto è garantita da quella all'interfaccia fra ceramica e flangia CF200. Quella fra quarzo e flangia per WR340 non sarebbe strettamente indispensabile, ma migliora la tenuta del sistema alla fuoriuscita di microonde.

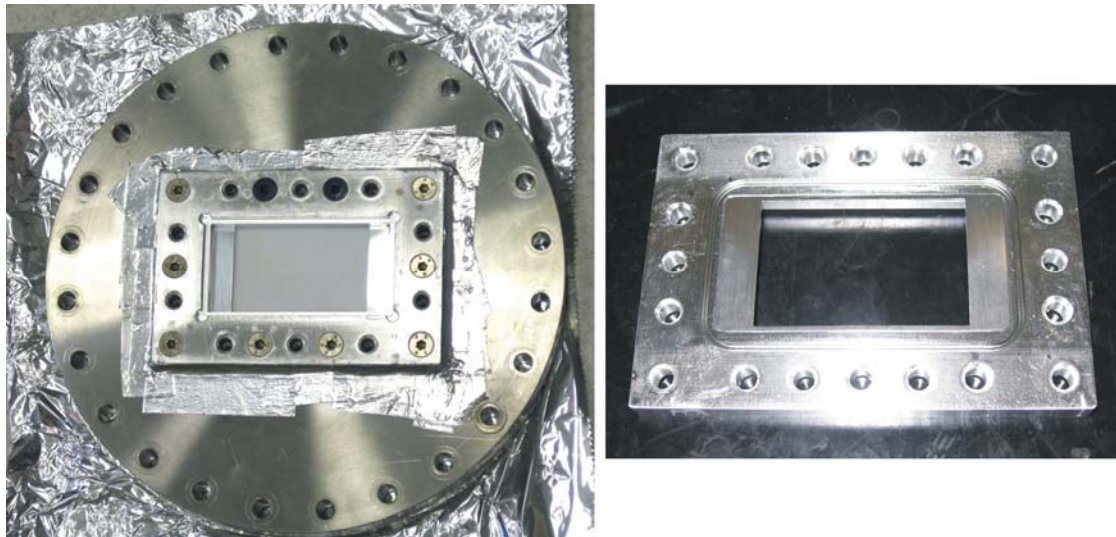


Figura 7.18 LA flangia CF200 modificata per ospitare la finestra per le microonde assemblata. Si nota la finestra di teflon parzialmente ostruita dall'iride. Il nastro adesivo di alluminio è stato posizionato per impedire fughe di microonde all'esterno della guida. A destra, la flangia di transizione per WR340 con l'iride in posizione. Si nota attorno all'iride la cava per l'indio. In queste foto non si è ancora saldato la guida d'onda alla flangia.

Si è prevista la possibilità di cambiare la finestra di quarzo in caso di rottura o eventuale metallizzazione durante l'esercizio. La tenuta da vuoto è mantenuta mediante una guarnizione costituita da un filo di Indio, e un altro filo, posizionato sull'altra faccia del quarzo, funziona da

sigillo elettromagnetico, e contribuisce al contenimento delle microonde in camera oltre a impedire l'instaurarsi di momenti torcenti sul ceramico in fase di serraggio delle viti. E' anche previsto lo spazio per l'inserimento di iridi metallici per un adattamento di impedenza. Nella pratica di laboratorio le finestre di quarzo si sono rivelate troppo fragili, e di conseguenza si è pensato a una provvisoria sostituzione con una finestra in teflon.

Per minimizzare la potenza riflessa dalla finestra è stato inserito un iride in alluminio (componente in rosso della figura Figura 7.17) tagliato tramite elettroerosione. Il dimensionamento di questo componente è stato effettuato con l'aiuto del codice di calcolo HFSS: il risultato finale è mostrato in Figura 7.19. Anche questo posto è stato sottoposto a elettrolucidatura.

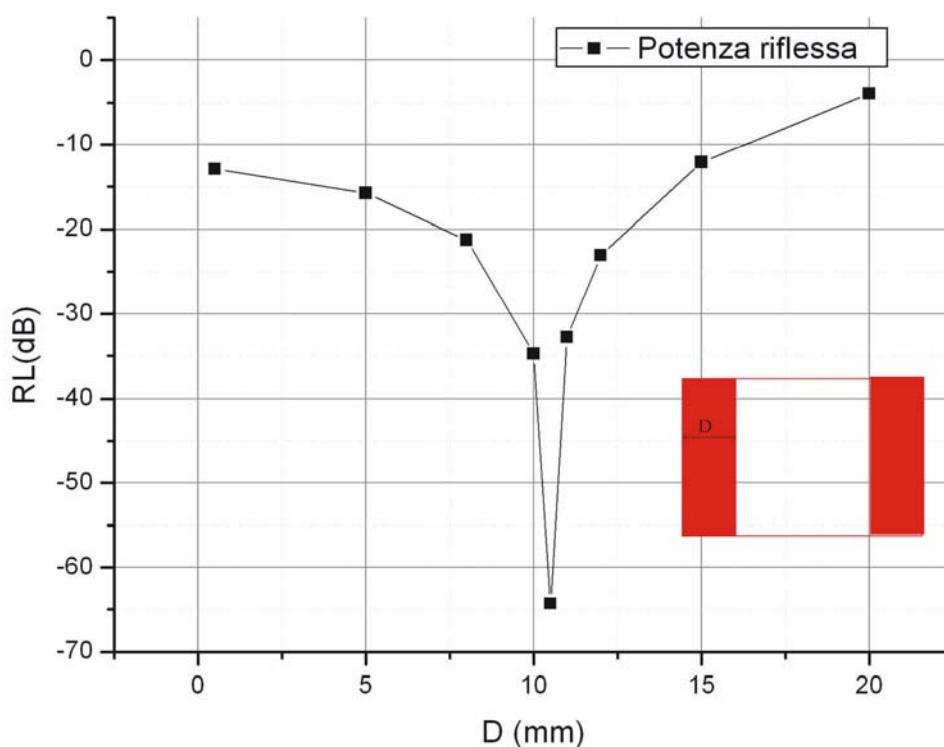


Figura 7.19 Risultato della simulazione col codice HFSS. La curva mette in relazione il livello di potenza riflessa con il parametro D di costruzione dell'iride. Il minimo viene raggiunto per un D pari a 10,5 mm.

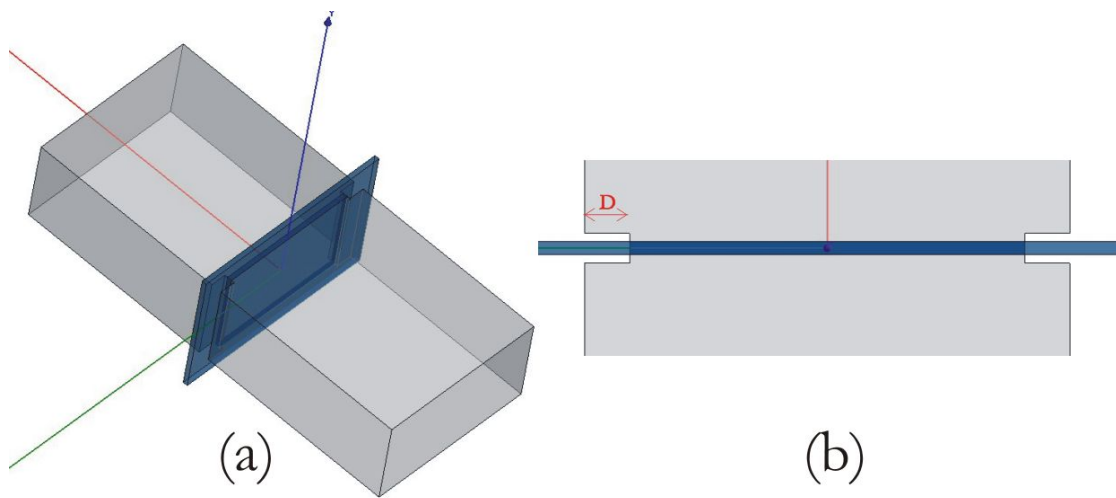


Figura 7.20 La geometria simulata con HFSS. (a) Il parallelepipedo blu scuro è la finestra di quarzo. Il volume riempito in blu chiaro è l'aria all'interno della guida d'onda. (b) Vista in pianta della finestra con l'indicazione del parametro D di cui si vuole ottenere la dimensione ottimale.

Capitolo 8

Conclusioni e sviluppi futuri

Si da qui di seguito un breve riassunto del lavoro svolto. Saranno inoltre presentate le linee guida di eventuali sviluppi futuri.

8.1 Conclusioni

In questo lavoro il candidato ha effettuato uno studio preliminare sullo stato dell'arte delle tecniche di pulizia dei frame di rame impiegati nell'esperimento di rivelazione del decadimento doppio beta CUORE. Tali telai risultano infatti essere superficialmente contaminati da impurezze dell'ordine dei ppb e ppt di ^{238}U e ^{232}Th che danno origine a decadimenti tali da contribuire a un intenso rumore di fondo nella regione del decadimento DB. E' stato sfruttato il know-how acquisito dal gruppo per i trattamenti meccanici (Buratto), chimici ed elettrochimici di pulizia superficiale. E' stata inoltre acquisita la conoscenza di base necessaria per accendere un plasma di tipo ECR alimentato a radiofrequenza. Sono state acquisite le conoscenze riguardanti la tecnica di analisi LA-ICP-MS e le apparecchiature che la rendono possibile.

E' stato quindi proposto un protocollo per la pulizia dei componenti di CUORE tale da permettere un abbattimento di un ordine di grandezza dell'inquinamento superficiale. Tale tecnica prevede, oltre a una finitura meccanica, chimica ed elettrochimica, un trattamento di plasma etching in ultra-alto vuoto e successiva conservazione in un ambiente controllato in grado di prevenire la ricontaminazione.

Il candidato ha progettato, disegnato e costruito un sistema di solenoidi per permettere il confinamento assiale del plasma attorno ai campioni da pulire.. La costruzione di tale sistema ha presentato notevoli difficoltà tecnologiche di produzione e di assemblaggio sia per la massa effettiva dei singoli solenoidi (130 Kg l'uno più le schermature in ferro, per un totale di 500 Kg), sia per le tolleranze meccaniche richieste, sia per la movimentazione e sollevamento. L'alloggiamento del magnete ha richiesto modifiche strutturali al sistema ICD, e ha comportato la apposita progettazione e costruzione di alcune componenti da ultra-alto vuoto. L'analisi dei campioni è stata effettuata con la tecnica della LA-ICP-MS presso i laboratori del CNR di Padova. Gran parte del lavoro di tesi è stato speso per disegnare una curva di calibrazione fra il segnale

Conclusioni e sviluppi futuri

ICP-MS e l'effettivo quantitativo di U e Th presente sulla superficie dei campioni. Questo lavoro è stato diviso in due parti: in un primo tempo abbiamo calibrato il segnale del rame, e in un secondo tempo abbiamo usato questi risultati per rapportare il segnale di U e Th a quello del rame.

La calibrazione del segnale del rame è stata problematica a causa della difficoltà di valutare la quantità di rame eroso dal laser. Anziché un foro cilindrico, caso ideale, si è dovuto affrontare il problema di fori altamente irregolari e praticamente non rilevabili con le comuni tecniche di analisi morfologica (AFM, profilometro). La misura del volume eroso dagli impulsi luminosi è stata trovata misurando al SEM la sezione di fori praticati su speciali campioni appositamente progettati.

Per definire semiquantitativamente il contenuto dei contaminanti sono stati tentati tre approcci: la ricerca di una specie risaputa costante e omogeneamente distribuita su tutto il campione, l'impianto di una dose conosciuta e omogeneamente distribuita di Er su tutto il campione, oppure la misura delle impurezze di Th e U usando la curva di calibrazione per il rame e apportando opportune misure correttive. E' stata inoltre eseguita una mappa della contaminazione da Th su un'area macroscopica.

La contaminazione di U è praticamente assente dai campioni, e l'inquinamento da Th è relegato in superficie e almeno la maggior parte è raccolta in aree, probabilmente dovute a contaminazioni esterne (utensili da taglio, lavorazioni meccaniche, polvere, errori di manipolazione, ecc). oppure a segregazione interstiziale fra i cristalli di Cu.

La stima per il grado di contaminazione superficiale da Th e U è riportato qui di seguito.

Isotopo	Concentrazione (at/cm ²)
²³² Th	$1,74 \cdot 10^{14} \pm 30\%$
²³⁸ U	$2,2 \cdot 10^{10} \pm 30\%$

Dalle misure di radioattività effettuate in CUORICINO, risulta che la contaminazione da Th da noi stimata è quattro ordini di grandezza superiore alle aspettative. In realtà bisogna ricordare che per cuoricino il taglio dei telai è avvenuto tramite elettroerosione, mentre per la preparazione dei nostri campioni è stato utilizzato del Cu OFHC proveniente da laminatoio e tagliato con la taglierina. E' quindi possibile che con la nostra indagine singola abbiamo campionato un'inclusione di Fe, di cui il Th è noto contaminante.

Bisogna inoltre ricordare che non abbiamo ancora eseguito una dettagliata misura dell'impianto ionico effettuato sui campioni, e che l'errore del 10% sulla dose immessa nel campione si è propagato in tutti i passaggi successivi.

Il plasma abbassa di un ordine di grandezza il contenuto di ^{232}Th , ma è necessario effettuare una statistica su un numero maggiore di linee per abbassare l'errore. Non è necessario eseguire serie fino a 512 spot per foro, ma è sufficiente eseguire serie fino a 128 punti.

La scansione superficiale ha evidenziato che almeno in un caso la distribuzione dei contaminanti è localizzata, ma è necessario misurare ulteriori campioni. Si vuole inoltre eseguire una mappatura della superficie T+C+E per vedere se anche in quel caso il Th è disposto a isole o se il fenomeno è dovuto ad esempio a una ricottura del campione con conseguente ricristallizzazione del Th in seguito al trattamento in plasma.

8.2 Sviluppi futuri

In futuro si pensa di produrre e analizzare sistematicamente campioni modificando i parametri di processo per mettere a punto il processo. Si pensa inoltre di progettare e costruire un sistema per il sollevamento dei magneti.

Verrà sperimentata la pulizia in un plasma di tipo ECR alimentato a microonde. Purtroppo alcuni inconvenienti tecnici hanno impedito l'accensione del plasma in tempo per la consegna dell'elaborato.

Gli elettromagneti impiegati per il confinamento assiale sono stati infatti dimensionati con l'intento di produrre all'interno della camera di processo un campo di almeno 845 G, in modo da poterli sfruttare per l'accensione di un plasma di tipo ECR sostenuto da microonde a 2450 MHz. Per immettere le microonde in camera è stata già disegnata e costruita una finestra in ceramica in grado di effettuare tenuta di UHV. L'ottimizzazione è stata effettuata mediante simulazione con HFSS.

Una volta determinato il protocollo ottimale per la pulizia dei campioni, si studierà il modo per scalare il processo in modo da renderlo in grado di pulire in serie i 250 telai di rame e i mille cristalli di TeO_2 che compongono CUORE.

Appendici

A – Il foglio di calcolo di MatCad

Campo magnetico

$r1 := 15\text{cm}$ Raggio interno della bobina

$N_s := 250\text{cm}^{-1}$ Densità di spire

$L := 10\text{cm}$ Lunghezza della bobina

$i := 1\text{amp}$ Corrente

$\mu := 1.26 \times 10^{-4} \frac{\text{T} \cdot \text{cm}}{\text{A}}$

$npts := 50$

$xmin := -30\text{cm}$

$xmax := 30\text{cm}$

$x01 := \frac{L}{2}$

$x02 := -\frac{L}{2}$

$r2 := r1 + s$ Raggio esterno della bobina

$r2 = 25\text{cm}$

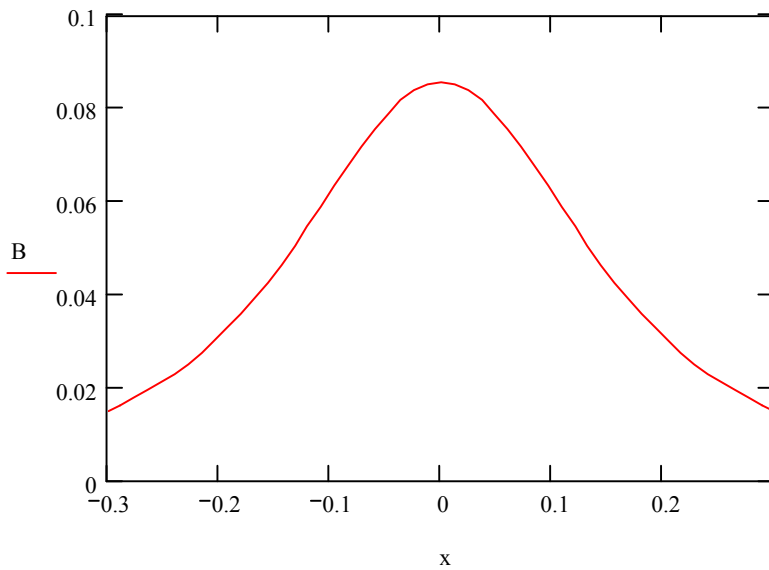
$j := 0..npts$

$x_j := \frac{xmax - xmin}{npts} \cdot j + xmin$

$x1 := x - x01$

$x2 := x - x02$

$$B_j := \frac{\mu \cdot i \cdot N}{2 \cdot (r2 - r1)} \left[x2_j \cdot \ln \left[\frac{\sqrt{r2^2 + (x2_j)^2} + r2}{\sqrt{r1^2 + (x2_j)^2} + r1} \right] - x1_j \cdot \ln \left[\frac{\sqrt{r2^2 + (x1_j)^2} + r2}{\sqrt{r1^2 + (x1_j)^2} + r1} \right] \right]$$



Campo al centro del solenoide $B_{25} = 0.086\text{T}$

Caratteristiche fisiche filo

$$d := 2\text{mm}$$

Lato del filo

$$\rho := 0.017 \cdot 10^{-6} \text{ ohm}\cdot\text{m}$$

$$D := 2 \cdot r1$$

Diametro interno della bobina

$$F := \frac{N}{\frac{1}{d}}$$

Numero di avvolgimenti $F = 50$

$$s := F \cdot d$$

$$s = 10\text{cm}$$

spessore della bobina minimo teorico (senza intercapedini)

$$l := L \cdot \left(D + \frac{s}{2} \right) \cdot 3.14 \text{ N}$$

$$l = 2.748 \times 10^3 \text{ m}$$

lunghezza totale del filo

$$R := \rho \cdot \frac{1}{d^2}$$

$$l := L \cdot \left(D + \frac{s}{2} \right) \cdot 3.14 \text{ N}$$

$$l = 2.748 \times 10^3 \text{ m}$$

lunghezza totale del filo

$$\delta_c := \frac{i}{A_s}$$

$$\delta_c = 2.75 \frac{A}{mm^2}$$

Densità di corrente

$$R := \rho \cdot \frac{l}{d^2}$$

resistenza totale del filo

$$R = 11.677 \Omega$$

$$V := R \cdot i$$

$$V = 128.446 V$$

D.d.P alimentatore

$$\delta := 8.92 \frac{gm}{cm^3}$$

$$A_s = 4 mm^2$$

Sezione del filo

$$W := R \cdot i^2$$

$$W = 1.413 kW$$

Potenza dissipata

$$m_{ass} := A_s \cdot l \cdot \delta$$

$$m_{ass} = 98.031 kg$$

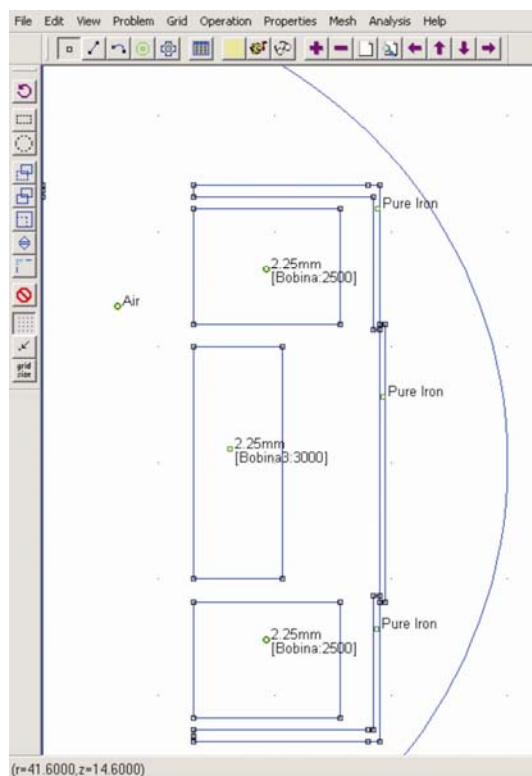
massa della bobina

B- Simulazioni al FEMMe

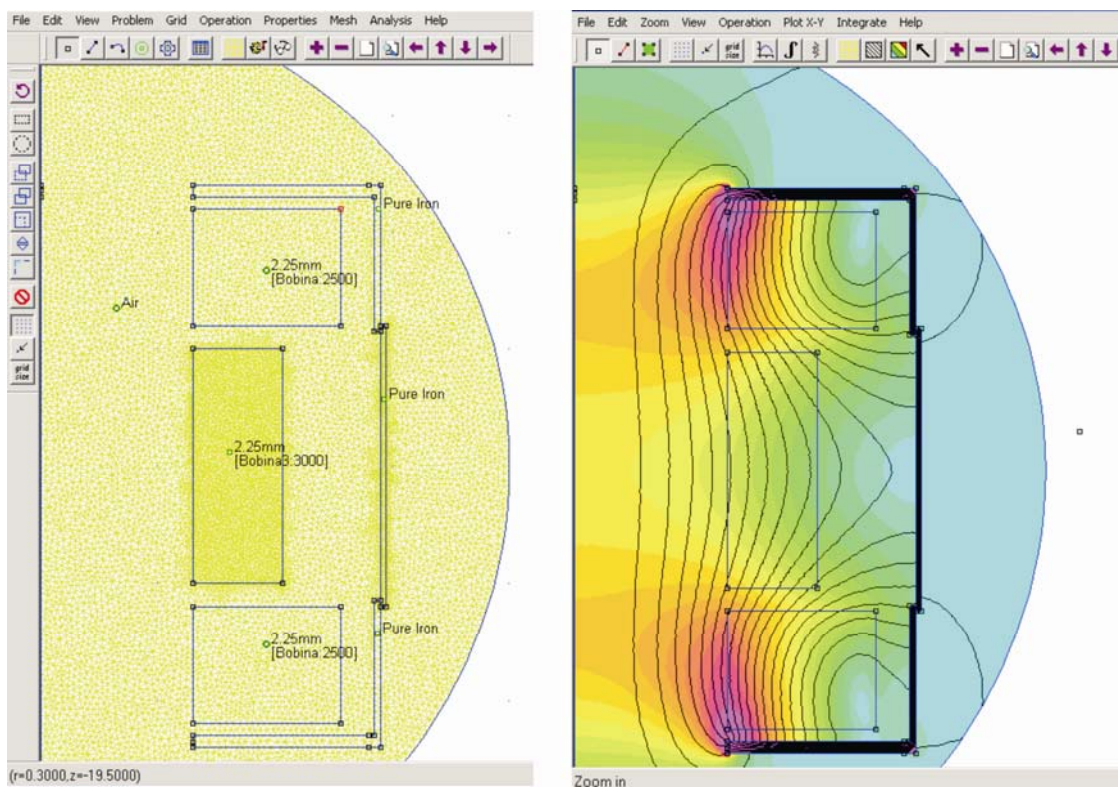
Verranno presentati i passaggi attraverso cui si è ottenuto una simulazione campo magnetico generato dalle bobine.

Il programma utilizzato è il FEMMe. Questo programma presenta molti vantaggi rispetto al più tradizionale Superfish, tra cui: un ausilio di CAD per la tracciatura dei profili, un'interfaccia grafica che copre la gestione di ogni aspetto della simulazione (materiali impiegati, simmetrie, condizioni al contorno, ecc.), un comodo editor grafico per la creazione delle proprie librerie di materiali e un sottoprogramma (FEMMView) che permette di gestire graficamente il risultato della simulazione.

Il primo passo nell'impostazione del problema consiste nella definizione della simmetria del problema (assisimmetrica nel nostro caso, in quanto i solenoidi hanno simmetria cilindrica) e nel disegno delle sezioni delle bobine. nel disegno qui sotto si notano gli avvolgimenti (rappresentati da 3 rettangoli) e le schermature di ferro. All'interno di ogni sagoma c'è un simbolo verde che denota il tipo di materiale. La linea curva indica il limite della simulazione e ad essa vengono applicate le condizioni al contorno.



La fase successiva consiste nell'analisi del problema: il programma genera una maglia (si noti come le dimensioni dei triangoli sono minori laddove si necessita di più risoluzione, in modo da spezzettare il problema, complesso, in molti problemi (uno per ogni triangolo), molto meno complesso, e quindi affrontabile dal codice di calcolo.



Una volta che il calcolatore ha eseguito i calcoli (questione di una trentina di secondi), si passa all'applicativo (FEMMEView) che permette di visualizzare i risultati.

-
- ¹ C.Brofferio, *Il doppio decadimento beta e la massa del neutrino* - Notiziario INFN
- ² E. Fiorini, *CUORE: a cryogenic underground observatory for rare events, A proposal submitted to the INFN, the US NSF by the international CUORE collaboration*
- ³ A.Pascolini, *Piombo degli antichi romani per esperimenti a "Radioattività zero"* - Notiziario INFN
- ⁴ V.Palmieri, *fundamentals of electrochemistry: the electrolytic polishing of metals, application to Copper and Niobium*
- ⁵ B.Chapman, *Glow Discharge Processes: Sputtering and Plasma Etching, 1980*, John Wiley & Sons, Inc.
- ⁶ Bernhard Wolf, *Handbook of Ion Sources*, 1995, CRC press
- ⁷ P.J. Martin, *Handbook of Thin Film Process Technology, 1997*, Noyes ed.
- ⁸ P. Mazzoldi, R. Nigro e R. Voci "Fisica" Vol. 2 , EdiSES
- ⁹ H.E.Taylor, *Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry, 2000*, Academic Press
- ¹⁰ Ferrario, *Tecniche di Vuoto*
- ¹¹ Leybold, *Vacuum Vademecum*
- ¹² www.merchantek.com, sito del produttore della Laser Ablation presente al CNR-IENI.
- ¹³ J.Asmussen: *Electron Cyclotron Resonance microwave discharges for etching and thin-film deposition*, J. Vac. Sci. Technol. A 7 (3), May/June 1989
- ¹⁴ Lee, Heidreich, III, Fortuno: *Plasma characterization of an ECR-rf hybrid plasma reactor*, Vac. Sci. Technol. A 7 (3), May/June 1989.
- ¹⁵ R.Geller: *Electron Cyclotron Resonance Ion Sources & ECR Plasmas*, 1996 IOP publishing
- ¹⁶ E.thomas: *Handbook of Microwave Techniques and Equipment*, 1972 Prentice-Hall