

INDICE

Introduzione	3
Capitolo 1	5
<i>CUORE: un osservatorio criogenica sotterraneo per la rilevazione di eventi rari</i>	
1.1 Il decadimento doppio beta e la massa del neutrino	5
1.2 Il progetto CUORE	6
1.3 Radioattività e schermatura	12
1.4 Giustificazione della possibile contaminazione in CUORE	15
Bibliografia	21
Capitolo 2	23
<i>Panoramica delle attuali tecniche di pulizia superficiale</i>	
2.1 Introduzione	23
2.2 Stato dell'arte dei materiali da utilizzare in CUORE	24
2.3 Tecniche di pulizia superficiale	28
2.4 Protocollo di pulizia proposto	51
Bibliografia	53
Capitolo 3	55
<i>Le sorgenti ioniche</i>	

3.1	Introduzione	55
3.2	Principi di produzione degli ioni positivi	55
3.3	Sorgenti di ioni positivi	59
3.4	Estrazione del fascio da una sorgente di plasma	66
	Bibliografia	69

Capitolo 4 **71**

Costruzione della facility per la pulizia fisica della componentistica

4.1	Progettazione e costruzione del sistema da vuoto	71
4.2	Procedura di accensione e mantenimento del sistema	91
4.3	Design e progettazione della sorgente ionica	93
	Bibliografia	115

Capitolo 5 **117**

Preparazione di campioni di rame secondo il protocollo di pulizia e loro caratterizzazione

5.1	Introduzione	117
5.2	Preparazione dei campioni	118
5.3	Analisi effettuate	125

Conclusioni **139**

Introduzione

In questo lavoro di tesi si cerca di affrontare un problema che sembra essere una sfida per la Scienza dei Materiali: riuscire a diminuire la contaminazione superficiale di impurezze radioattive presenti sui materiali che andranno a costituire il rivelatore di neutrini denominato CUORE all'interno dei laboratori del Gran Sasso.

Lasciando la descrizione più approfondita della struttura e del funzionamento del rivelatore al capitolo 1, qui basta dire che la diminuzione del fondo indotto dalla radioattività residua di impurezze presenti in parti per miliardo è diventata la condizione essenziale per la rilevazione del segnale che potrebbe aiutare a comprendere se il neutrino sia o meno dotato di massa. La risoluzione di questa diatriba potrebbe introdurre una rivoluzione copernicana nello scenario delle attuali conoscenze della natura ultima della materia.

Più prosaicamente, è assolutamente necessario abbassare di due ordini di grandezza il fondo delle misurazioni per poter ottenere dei risultati significativi e competitivi con gli altri rilevatori di neutrini nel mondo. Chiaramente con questo elaborato si cerca definire e di attuare un possibile protocollo di pulizia che continui nel miglioramento della pulizia superficiale della componentistica.

Effettivamente nei Laboratori di Superconduttività di Legnaro mediante i soli processi di pulizia meccanica e chimica si è riusciti ad abbassare il fondo delle misurazioni dell'esperimento pilota di CUORE, denominato CUORICINO, di 1/3.

Partendo dal presupposto che le tecniche di *wet-etching* sono intrinsecamente sporche, sembra quindi la scelta più naturale rivolgersi alle tecniche di *dry-etching* per cercare di costruire una facility capace di operare pulizia su 5000 pezzi, tra rivelatori e relativi sostegni.

Basti pensare solamente ad una vasca di pulizia chimica: dalle valvole di sigillo ai residui dei precedenti lavaggi, dai portelloni in movimentazione alla polvere che si deposita ovunque in un ambiente non opportunamente controllato, tutto, insomma, farebbe supporre che le tecniche di dry etching in UHV siano quanto di meglio la tecnica possa offrire.

A questo punto rimane solamente scegliere la più idonea, tra le molteplici possibili, a tentare di risolvere questo problema.

La struttura di questo elaborato si pone proprio in questa ottica. Nel capitolo 1 viene definito lo stato dell'arte della contaminazione presente sul rivelatore, cercando di specificare del perché essa sia soprattutto superficiale.

Nel capitolo 2 viene data un'ampia panoramica di gran parte delle tecniche di pulizia presenti, siano esse meccaniche, chimiche o fisiche, cercando di declinarne la descrizione riguardo alla problematica considerata.

Il capitolo 3 è dedicato allo studio delle sorgenti ioniche, cioè degli strumenti mediante i quali si intende svolgere la procedura di pulizia.

Conseguentemente, alla luce di quanto ideato e progettato, nel capitolo 4 viene data un'ampia descrizione della *facility* costruita e della sua ottimizzazione.

Infine nel capitolo 5 viene descritta la procedura di pulizia, la preparazione e conseguente caratterizzazione di alcuni campioni per valutare e discriminare se il lavoro svolto può inserirsi all'interno dell'ampio processo di R&D che porterà entro 5 anni il rivelatore CUORE ad appurare se il neutrino sia o meno dotato di massa.

Capitolo 1

CUORE: un osservatorio criogenico sotterraneo per la rilevazione di eventi rari

1.5 Il decadimento doppio beta e la massa del neutrino

Stiamo vivendo anni decisivi per la fisica del neutrino. Un elemento nuovo e cruciale si è aggiunto ai molti accumulati in decenni di sperimentazioni: sappiamo, attraverso l'evidenza indiretta fornita dalle oscillazioni (cioè le trasformazioni di neutrini di una specie in neutrini di specie differenti), che le tre specie esistenti di neutrini hanno massa, anche se siamo ancora lontani dal fissarne il valore, in quanto le oscillazioni per loro natura non possono dirci quanto le masse valgono realmente. Per questo dobbiamo rivolgerci ad altre indagini sperimentali, quale la ricerca del decadimento doppio beta senza emissione di neutrini.

Il decadimento doppio beta senza emissione di neutrini è un processo in cui due neutroni all'interno di un nucleo sono sottoposti a decadimento beta mediante lo scambio di un neutrino di Majorana virtuale con la conseguente emissione di un elettrone ciascuno. La massa efficace del neutrino è direttamente ottenibile dalle misure del tempo di dimezzamento del decadimento mediante la relazione:

$$\langle m_\nu \rangle \propto 1/\sqrt{\tau} \quad (1)$$

Attualmente, il limite sperimentale su $\langle m_\nu \rangle$, proveniente dalla mancata osservazione del decadimento doppio beta senza neutrini, è pari a 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 $\langle m_\nu \rangle$ a 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 $\langle M \rangle$ limiti dell'ordine di 1 eV: per migliorare

di un fattore 10 la sensibilità a questo parametro, il numero di nuclidi sotto osservazione deve aumentare, a parità di condizioni, di un fattore 10^4 .

Per questo motivo, ci sono molte proposte volte a realizzare esperimenti sul decadimento doppio beta di nuova generazione. Il punto più critico in questo approccio sta nella necessità di arricchire isotopicamente il germanio nel nuclide di interesse, operazione che rischia di portare a livelli proibitivi il costo complessivo dell'esperimento (dell'ordine dei 100,000 euro).

Decisamente più abbordabile (circa un fattore 10 meno costoso) è l'esperimento CUORE (Cryogenic Underground Observatory for Rare Events) ai Laboratori del Gran Sasso. Per studiare con alta sensibilità il decadimento doppio beta, una tecnica potente consiste nello sviluppare un rivelatore che includa nella sua composizione chimica il nucleo di interesse, in modo che esso sia anche la sorgente del fenomeno. Il rivelatore va poi operato per tempi lunghi (almeno dell'ordine di anni) in condizioni di basso fondo radioattivo e cosmico in un laboratorio sotterraneo. L'energia deposta dai due elettroni emessi nel decadimento, ben determinata e pari al valore dell'energia di transizione del processo, formerebbe un picco nello spettro di energia raccolto dal rivelatore e costituirebbe la firma inequivocabile del fenomeno.

1.6 Il progetto CUORE

Le sezioni di Milano ed i Laboratori del Gran Sasso dell'INFN collaborano da anni nello studio del decadimento doppio beta del ^{130}Te (che ha una elevata abbondanza isotopica, circa il 30%, rendendo quindi non indispensabili le costose operazioni di arricchimento), effettuato tramite bolometri di TeO_2 in forma cristallina. Un bolometro è un rivelatore nucleare funzionante a temperature ultrabasse che misura l'energia di una particella mediante l'innalzamento di temperatura da essa provocato.

L'esperimento finora eseguito (denominato MI-DBD ^{130}Te), uno dei più sensibili al mondo, presenta una massa sensibile di 6.8 kg mantenuta ad una temperatura di appena 15 mK in un refrigeratore installato al Gran Sasso. CUORE rappresenta una grande estensione di questo esperimento, nel quadro di una vasta collaborazione internazionale, che unisce gruppi di Milano, Como, Firenze, Gran Sasso e Legnaro, ma anche istituti di Berkeley e South Carolina (USA), Leida (Olanda) e Saragozza (Spagna). CUORE conterà di 1000 bolometri di TeO_2 per una massa totale di circa 800 kg, operanti a

circa 10 mK. Test preliminari e studi sul fondo radioattivo mostrano che questo esperimento potrebbe spingere il limite su fino a 30 meV.

I bolometri saranno disposti in 25 torri da 40 cristalli ciascuno secondo una configurazione a base quadrata (fig.1).

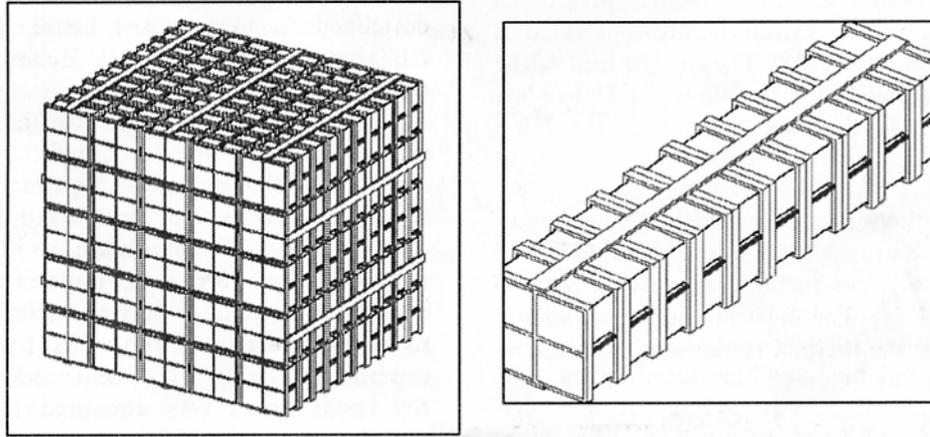


Fig.1 struttura modulare del rivelatore

Il principio di funzionamento di questi bolometri è ormai ben compreso L'ossido di Tellurio è un materiale dielettrico e diamagnetico, la cui capacità termica a bassa temperatura è proporzionale al rapporto $(T/T_\theta)^3$, essendo T_θ la temperatura di Debye. A temperature sufficientemente basse, la cessione al reticolo del cristallo di una piccola quantità di energia risulta in un aumento misurabile della sua temperatura. La variazione termica viene rilevata da un termistore al Germanio sviluppato e realizzato presso il Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL) e il dipartimento di Scienza dei Materiali dell'Università della California a Berkeley (UCB) [6].

Ogni singolo modulo di CUORE è costituito da un cristallo singolo di TeO_2 delle dimensioni di $5 \times 5 \times 5 \text{ cm}^3$ e del peso di 760 g (cresciuto e tagliato presso la Shanghai Quinhua Materials Company di Shanghai, Cina) che funge sia da sorgente che da rivelatore del segnale. I cristalli sono alloggiati all'interno di una intelaiatura di rame in modo da costruire una singola torre, come mostrato in fig.1. L'intelaiatura e il criostato a cui essa è collegata fungono da pozzo di calore, mentre i distanziatori in TEFLON forniscono la sufficiente inerzia termica al sistema per ritardare il raffreddamento di ogni cristallo dopo l'impulso termico. La temperatura di lavoro dei cristalli è di circa 10 mK.

Una singola torre di CUORE è al momento in costruzione: essa verrà collegata alla camera di miscelamento dello stesso criostato a diluizione utilizzato per

l'esperimento MI-DBD. La torre non fungerà solo da banco di prova per CUORE, ma servirà anche per un esperimento autoconsistente denominato CUORICINO, che permetterà di verificare la fattibilità dell'approccio e di portare il limite su $\langle m_\nu \rangle$ fino a 300 meV.

In ultima analisi, quindi, il rivelatore CUORE risulterà essere l'evoluzione ultima di un più ampio progetto, iniziato con MI-DBD e che prosegue con CUORICINO. Tutto ciò, insieme al fatto che CUORE non necessita di alcun arricchimento isotopico, essendo l'abbondanza isotopica dell'emettitore doppio beta ^{130}Te pari al 33.8%, pone CUORE come la principale tra le alternative per i rivelatori di decadimento doppio beta senza emissione di neutrino di prossima generazione.

1.2.1 I principi di funzionamento dei bolometri

Un bolometro è sostanzialmente un calorimetro molto sensibile che misura l'energia deposta da una singola particella interagente sfruttando il corrispondente aumento di temperatura.

Questo tipo di misura è possibile solo usando materiali appropriati (cristalli dielettrici, superconduttori al di sotto della temperatura critica, ecc.) e operando il rivelatore a temperature molto basse (generalmente al di sotto dei 100 mK) in un criostato adeguato, quale un refrigeratore a diluizione. Secondo la legge di Debye, infatti, la capacità termica di un singolo cristallo dielettrico e diamagnetico a bassa temperatura è proporzionale al rapporto $(T/T_\theta)^3$ (T_θ la temperatura di Debye) così che, se la temperatura è sufficientemente bassa, un piccolo rilascio di energia nel cristallo risulti in un aumento misurabile della temperatura. Questa variazione di temperatura può essere misurata per mezzo di un sensore termico appropriato. Un bolometro consiste quindi di tre componenti (Fig2.):

- **Assorbitore di particelle:** è la massa sensibile del dispositivo, dove le particelle depositano la loro energia. Il materiale assorbente può essere scelto abbastanza liberamente, gli unici requisiti sono una bassa capacità termica e la capacità di resistere al raffreddamento in vuoto. L'assorbitore può quindi essere facilmente realizzato con materiali contenenti qualunque tipo di isotopi instabili. La massa necessaria dipende dall'applicazione.

- **Sensore termico:** rappresenta l'elemento cruciale del rivelatore termico necessario a misurare l'aumento di temperatura indotto dall'interazione della particella con l'assorbitore. Tra i diversi tipi di sensori finora sviluppati, i termistori a semiconduttori drogati sono i migliori, per la loro facilità d'uso e per la riproducibilità con la quale possono essere prodotti in grandi quantità.
 - **Collegamento termico:** dipende principalmente dal modo in cui il cristallo massivo è legato alla struttura (pozzo di calore). Influenza il tempo di risposta del

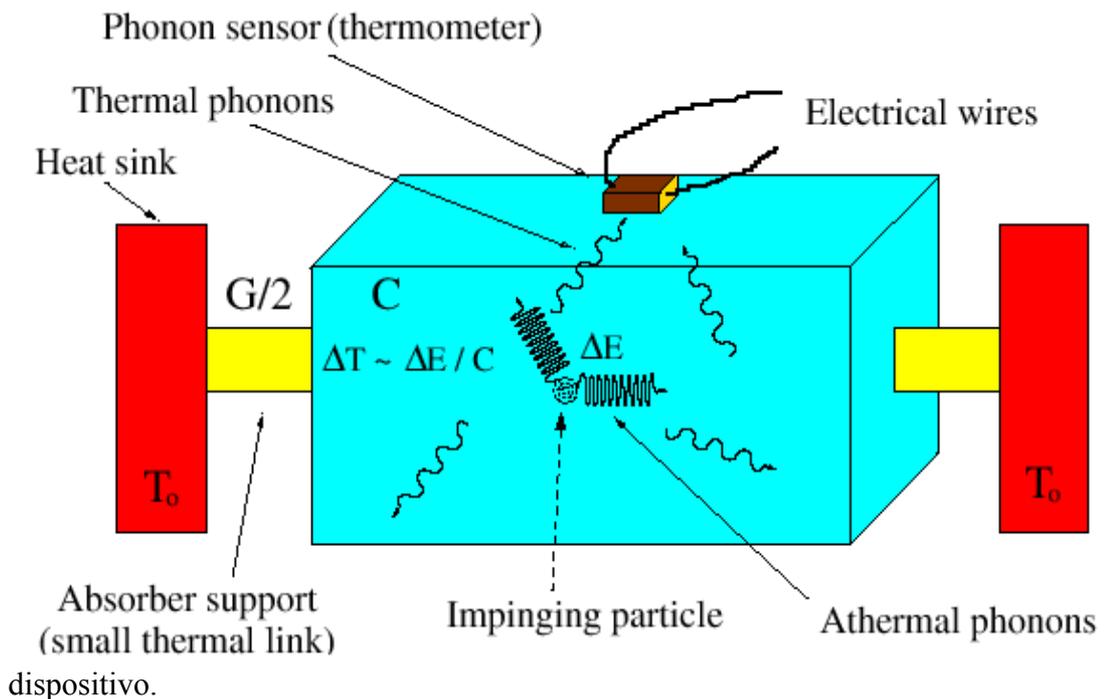


Fig.2 Struttura di un bolometro

In un modello molto semplificato, in cui tutti i fononi primari subiscono un processo di termalizzazione, si può ottenere una stima della risoluzione in energia del rivelatore. In questo caso infatti la risoluzione in energia è limitata soltanto dalle fluttuazioni termodinamiche nel numero di fononi termici scambiati con il pozzo di calore, che produce fluttuazioni casuali nel contenuto di energia dell'assorbitore.

Un cristallo di TeO_2 con una massa di 1 kg operante a 10 mK potrebbe teoricamente rivelare deposizioni di energia dell'ordine di qualche MeV con una risoluzione di circa 20 eV.

A tutt'oggi i bolometri sono ancora lontani dai limiti teorici imposti dalle fluttuazioni termodinamiche. I valori reali della risoluzione in energia si situano nell'intervallo 1÷10 keV (FWHM) e non sembrano scalare con la massa del rivelatore,

mentre mostrano una dipendenza quasi lineare dall'energia. La risoluzione in energia è quindi ancora limitata da altri contributi (come il rumore elettronico, le vibrazioni del sistema, ecc.) e una buona progettazione del rivelatore (scelta del termistore, sistema di montaggio, ecc.), un'elettronica a basso rumore e un sistema di acquisizione dati efficace sono di importanza cruciale per le prestazioni.

Sebbene la risoluzione in energia non sembri scalare con la massa del rivelatore, c'è un limite alla massa di un singolo rivelatore (imposto non solo dall'aumento della capacità termica, ma anche dalla possibilità di crescere monocristalli perfetti). Nel caso del TeO_2 , questo limite corrisponde per ora a circa 1 kg, ma è possibile che lo si superi nel futuro prossimo. In ogni caso, l'unica possibilità per ottenere una massa totale dell'ordine delle tonnellate (necessaria per la misura della massa del neutrino) è la costruzione di grandi array di bolometri, e il problema principale diventa quindi la riproducibilità. Questo problema è stato affrontato e risolto anni fa dal gruppo di Milano con l'esperimento MI-DBD, e più recentemente con l'esperimento CUORICINO.

1.2.2 Il singolo rivelatore di CUORE

Come si è già detto, il singolo rivelatore di CUORE è costituito da un cristallo singolo di ossido di Tellurio delle dimensioni di $5 \times 5 \times 5 \text{ cm}^3$ cresciuto a partire da polveri ultra pure dell'ossido stesso.

I cristalli, che appartengono al sistema cristallino tetragonale, vengono fatti crescere lungo l'asse cristallografico c . È stato dimostrato che ripetuti cicli termici non danneggiano i cristalli di TeO_2 , come avviene per i cristalli degli altri composti di Tellurio o per il Tellurio metallico. La temperatura di Debye dell'ossido di Tellurio, misurata appositamente per il progetto CUORE, è pari a 232 K, valore che differisce da quello riportato in letteratura, pari a 272 K. Inoltre si è verificato che il calore specifico dei cristalli segue la legge di Debye fino a 60 mK, mentre la capacità termica estrapolata a 10 mK di una massa di 760 g di TeO_2 cristallino è pari a $2.3 \times 10^{-9} \text{ J/K}$.

Il parametro più rilevante per descrivere la risposta termica dei termistori è la sensibilità, definita come

$$A = \left| \frac{d \log R}{d \log T} \right| = \gamma \left(\frac{T_0}{T} \right)^\gamma. \quad (4)$$

essendo R la resistenza del sensore e T la temperatura di lavoro. Per i termistori da utilizzare in CUORE A varia tra 7 e 10.

Il germanio viene drogato esponendolo a radiazione di neutroni termici in reattore nucleare che induce una reazione (n, γ) sugli isotopi $^{70,72,73,74,76}\text{Ge}$, a cui seguono un decadimento β^- o una cattura elettronica. Tali reazioni producono i seguenti isotopi stabili, per campioni di Ge naturale: ^{71}Ga (18%), ^{73}Ge (8,3%), ^{74}Ge (36%), ^{75}As (12%) e ^{77}Se (0.8%). Il decadimento β^- e la cattura elettronica danno luogo a drogaggio n e p rispettivamente. Giacché il parametro di sensibilità A dipende dalla dose di neutroni irradiata, ogni termistore deve essere calibrato e stabilizzato alla temperatura di esercizio.

Dopo l'esposizione al flusso di neutroni, il Germanio drogato viene riscaldato, in modo da ricristallizzare, e tagliato in strisce delle dimensioni di $3 \times 3 \times 1 \text{ mm}^3$. I termistori vengono incollati sui cristalli di Tellurite mediante nove spot di Araldite rapida depositata sulla superficie del cristallo attraverso degli spilli. Il procedimento è stato sviluppato e ottimizzato per l'esperimento MI-DBD.

La stabilizzazione della risposta termica dei bolometri è di cruciale importanza, giacché le inevitabili, per quanto piccole, variazioni di temperatura del bagno termico modificano il guadagno del rivelatore, diminuendo di conseguenza la risoluzione in energia. Tale problema viene affrontato incollando su ogni cristallo un riscaldatore per calibrare e stabilizzare il guadagno dei bolometri.

Il montaggio dei cristalli di TeO_2 deve soddisfare una serie di criteri, a volte contraddittori, per garantire la piena efficienza del rivelatore:

1. i cristalli devono essere saldamente assicurati al telaio in rame per evitare dissipazioni di potenza prodotte dalle inevitabili vibrazioni, che impediscono ai singoli rivelatori di raggiungere la temperatura di lavoro;
2. la conducibilità termica del pozzo di calore (telaio di rame) deve essere sufficientemente bassa da ritardare il raffreddamento che segue ad ogni impulso di calore in modo che il tempo di discesa del segnale (tempo di raffreddamento) sia molto più lungo del tempo di tempo di salita;
3. tuttavia la conduttanza termica del telaio deve essere sufficientemente alta da garantire un efficiente raffreddamento;
4. il telaio deve compensare i differenti coefficienti di espansione termica dei vari materiali utilizzati

5. e infine, tutti i materiali utilizzati devono avere un basso livello di radioattività residua

Per CUORE vengono utilizzati solo due materiali: rame e TEFLON, entrambi ottenibili con bassi livelli di radioattività. Il Rame presenta valori di conducibilità termica e calore specifico ideali per un bagno termico, ed eccellenti valori di sforzo tensile, di compressione e di torsione che lo rendono facilmente lavorabile.

Il TEFLON viene inserito tra il telaio e i cristalli, giacché presenta un coefficiente di espansione termica più basso di quelli di rame e TeO_2 e una bassa conducibilità termica. Risulta evidente come misure di dipendenza dalla temperatura di calore specifico e di conducibilità termica siano di fondamentale importanza per lo sviluppo di un modello capace non solo di descrivere la performance di un rivelatore ma anche di perfezionarla.

1.2.3 Struttura modulare del rivelatore CUORE

Il rivelatore CUORE è costituito da un array di 1000 bolometri di Tellurite, raggruppati in 250 moduli elementari contenenti 4 cristalli ciascuno. Tali moduli sono impilati a formare 25 torri di 10 moduli ciascuna. Infine le torri sono assemblate in matrici 5×5 , come mostrato in fig. 1.

Come mostrato in fig. 3, i quattro cristalli costituenti il singolo modulo sono inseriti tra due maschere di rame tenute assieme da 4 colonne, anch'esse di rame. I distanziali di TEFLON sono inseriti tra i cristalli e il rame, con la funzione di garantire la necessaria impedenza termica e di mantenere un interstizio largo 6 mm e privo di alcun materiale tra i cristalli. Inoltre i 4 rivelatori risultano accoppiati meccanicamente in quanto alcuni martelletti di TEFLON agiscono simultaneamente su due cristalli

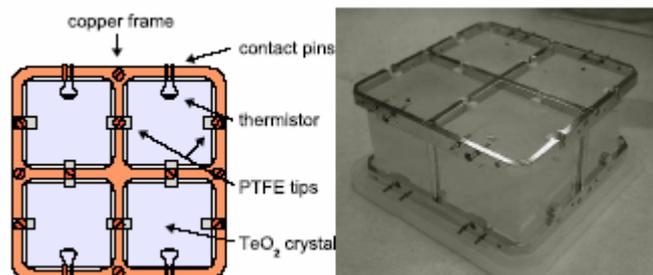


Fig3Struttura modulare in Cuore

La riproducibilità delle misure ottenute dai termistori può considerarsi soddisfacente come mostrato. Essa viene verificata sull'array di rivelatori di MI-DBD, giacché questi sono in numero significativo e operano simultaneamente. Anche i moduli elementari sono stati testati con ottimi risultati, ottenendo valori di ampiezza dell'impulso in uscita in accordo con il TM. L'ampiezza a mezza altezza FWHM dei picchi dei raggi gamma, considerati una misura attendibile del fondo di conteggio del segnale misurato, è circa 1 keV a basse energie, e circa 5-10 keV all'energia di transizione $0\nu\beta\beta$, a 2.6 MeV. Un insieme di 10 moduli da 4 rivelatori sarà tenuto assieme mediante due barre verticali per formare una torre.

L'intero rivelatore sarà sostenuto da una struttura in rame in una configurazione da 25 torri. Le torri superiori saranno ancorate meccanicamente a un piatto superiore di rame OFHC sospeso in modo elastico alla camera di miscelamento (punto più freddo) del criostato a diluizione. In questo modo i risultati dei test effettuati su CUORICINO rimangono validi e significativi anche per CUORE. La struttura verrà quindi sospesa dalla camera di miscelamento mediante una molla per disaccoppiare il rivelatore dalle vibrazioni del criostato.

La pesante schermatura assolutamente necessaria per CUORE comporterà la risoluzione di problemi non banali nella calibrazione energetica mediante sorgenti radioattive. L'opzione più plausibile in questo momento sembra quella di utilizzare fili metallici radioattivi incapsulati all'interno di tubi di TEFLON, che vengono posizionati verticalmente tra le torri e quindi lasciati liberi di scivolare lungo un tubo fissato fino all'opportuno punto di calibrazione. Un giunto a tenuta da vuoto permette alla parte di tubo contenente il filo di essere inserita ed estratta dal criostato.

1.7 Radioattività e schermatura

Gli esperimenti di rilevazione del decadimento doppio beta, così come quelli per la ricerca di materia oscura o eventi rari in genere, necessitano di una allocazione sotterranea, all'interno di ambienti che presentino livelli bassissimi di radioattività. Questo ultimo requisito viene di solito soddisfatto scegliendo accuratamente i materiali utilizzati nell'esperimento e realizzando un appropriato apparato di schermatura attorno al rivelatore. Tuttavia nel presente caso, in cui la struttura del criostato a diluizione risulta particolarmente complicata, il problema della schermatura così come quello della scelta dei materiali risulta di non facile risoluzione.

1.7.1 Schermatura

Per CUORE, parte della schermatura di piombo sarà montata internamente al criostato e parte esternamente, in modo da consentire di schermare il dewar dal rivelatore e da ridurre la quantità di piombo necessaria. Una schermatura di antico piombo romano a bassissima contaminazione (meno di 4 mBq/kg) dello spessore di 3 cm circonda tutta la struttura cubica del rivelatore.

Sebbene il DR sarà costruito con materiali selezionati a bassa contaminazione radioattiva, per garantire la sensibilità che ci si pone di raggiungere la parte superiore del rivelatore sarà comunque protetta con due strati di piombo, dotati entrambi di un foro centrale utilizzato per inserire il dito freddo di rame che sostiene il rivelatore e il collo dei due schermi di radiazione del refrigeratore a 50 mK e 600 mK.

Lo strato più vicino ai rivelatori sarà spesso 10 cm e costituito da piombo di elevata qualità con una contaminazione di 16 Bq/kg di ^{210}Pb , mentre lo strato inferiore, anch'esso dello spessore di 10 cm, sarà costituito da piombo moderno con una contaminazione di 150 Bq/kg di ^{210}Pb . Inoltre un ulteriore strato dello spessore di 17 cm, costituito da piombo a bassa attività dotato di una contaminazione di 16 Bq/kg di ^{210}Pb , sarà posizionato direttamente sulla faccia superiore del rivelatore.

Questa configurazione è progettata in modo che il cammino minimo dal rivelatore alla IVC e al DR sia pari a 20 cm di piombo. Infine, fuori dal dewar, saranno posti due strati, ciascuno dello spessore di 10 cm, di piombo con contaminazione pari a 16 Bq/kg di ^{210}Pb per lo strato interno e 150 Bq/kg di ^{210}Pb per lo strato esterno. La schermatura di piombo sarà circondata da una struttura in polietilene borato dallo spessore di 10 cm, la quale oltre a chiudere ermeticamente tutto il sistema escluderà il radon. Al suo interno sarà lasciato fluire costantemente azoto a secco.

Infine, il dewar, i rivelatori e le schermature saranno racchiusi all'interno di una gabbia di Faraday per escludere i disturbi elettromagnetici che costituiscono una importante sorgente di fondo, anche se solo alle basse energie, per la rilevazione di materia oscura e di assioni solari. In futuro, ci si propone di studiare e progettare una più esterna schermatura per i muoni atmosferici.

1.7.2 Selezione e trattamento dei materiali

Si sta già operando una approfondita ricerca per quanto riguarda la selezione dei materiali da utilizzare per costruire i rivelatori, la relativa struttura di sostegno, il criostato e gli schermi in modo da garantirne una bassa contaminazione residua.

Particolare attenzione verrà riservata ai cristalli, i quali verranno cresciuti a partire da polveri ultrapure di TeO_2 in modo da minimizzare la loro esposizione ai raggi cosmici (i limiti attuali raggiunti di contaminazione superficiale di U e Th sono dell'ordine di circa 10^{-13} g/g). Effettivamente durante le prime prove di fattibilità sulla crescita dei cristalli, effettuate dalla SQM in Cina, è stato utilizzato un trattamento a base di ossido di cerio per levigare la superficie, il quale ha introdotto una tale contaminazione superficiale di ^{238}U e ^{232}Th per cui il segnale del decadimento $0\nu\beta\beta$ rilevabile durante la prima scansione dell'esperimento MI-DBD era completamente coperto dal rumore di fondo. Una ulteriore pulizia dei cristalli effettuata in Italia utilizzando polveri meno contaminate, ha invece ridotto il livello del segnale di fondo nella seconda scansione dell'esperimento. In base a questi risultati, per i cristalli utilizzati in CUORICINO è stato messo a punto un trattamento di pulizia semiautomatico presso i LNBL, che si svolge solo parzialmente in Cina.

Il rivelatore CUORE sarà posto nelle sale sotterranee dei Laboratori Nazionali del Gran Sasso presso L'Aquila, a una profondità di circa 3400 m ove il flusso di muoni è ridotto a circa 3×10^{-8} particelle/cm²/s e il flusso di neutroni a circa 10^{-6} particelle/cm²/s. Inoltre tutto il rivelatore sarà assemblato all'interno di una stanza bianca a bassa contaminazione di Rd.

1.8 Giustificazione della possibile contaminazione in CUORE

Lo scopo ultimo di CUORE è di ottenere un conteggio di fondo all'interno dell'intervallo $0.001 \div 0.01$ conteggi/(keV×kg×anno) nell'intorno della transizione corrispondente al decadimento $0\nu\beta\beta$ dell'isotopo ^{130}Te (2528 keV).

In questa sezione viene presentata una valutazione assai cauta riguardo alla misura del segnale di fondo ottenibile con CUORE, giacché questa si basa solamente sull'attuale stato dell'arte del disegno del detector e sulla radioattività dei materiali non

sottoposti ad alcun trattamento di superficie. Un tale approccio pessimistico al problema sembra essere l'unico capace di garantire una previsione attendibile.

Il lavoro svolto in questa tesi chiaramente pone la valutazione della contaminazione data di seguito come ipotesi preliminare e si inserisce all'interno del processo di sviluppo e ricerca sulla tematica di riduzione della contaminazione superficiale che durerà per tutto il tempo necessario alla costruzione del rivelatore, cioè i prossimi 5 anni.

1.8.1 Contaminazioni di volume

I maggiori contributi al conteggio di fondo provenienti dalla contaminazione di volume possono essere localizzati nella struttura del criostato (in particolare gli schermi di protezione), nelle strutture pesanti attorno al rivelatore (l'intelaiatura in rame, la schermatura in piombo Romano), e nei singoli cristalli di TeO₂. I livelli di radioattività utilizzati nella simulazione sono riportati in Tab. 1.

Contaminant	²³² Th	²³⁸ U	⁴⁰ K	⁶⁰ Pb	⁶⁰ Co
TeO ₂	0.5	0.1	1	10 μBq/kg	0.2 μBq/kg
copper	4	2	1	0	10 μBq/kg
Roman lead	2	1	1	4 mBq/kg	0
16 Bq/kg lead	2	1	1	16 Bq/kg	0

Tab1 Valori in letteratura delle contaminazioni dei materiali

In tabella 1 sono riportati sono riportate invece le migliori misure presenti in letteratura delle contaminazioni radioattive di TeO₂, piombo e rame: esse vengono fornite come limiti superiori con un livello di confidenza del 90%. In particolare i livelli di radioattività riportati per TeO₂ sono ottenuti dai dati raccolti dal primo turno di misura di CUORICINO con cristalli delle dimensioni di 5×5×5 cm³, mentre le misure per il piombo e il rame sono state ottenute mediante spettroscopia a diodi di germanio.

Confrontando le due tabelle, si nota come, con buona approssimazione, i livelli di radioattività assunti per CUORE siano assolutamente compatibili con quanto riportato in letteratura. L'unica eccezione sembra essere la contaminazione di ⁶⁰Co cosmogenico presente nei cristalli, come si dirà in seguito.

Mediante la simulazione Monte Carlo che utilizza i livelli di radioattività di cui discusso sopra, è possibile ottenere uno spettro del segnale di fondo a seconda della sorgente di radioattività residua. In particolare in tabella 3 si riportano i valori calcolati di conteggio di fondo sia nella regione del decadimento 0νββ che nella regione delle

basse energie (10-50 keV), nell'ipotesi che la soglia sia posta a 10 keV e che si imponga l'anticoincidenza tra i singoli rivelatori.

Contaminant	method	^{232}Tl	^{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 [181]	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 [182]	Ge diodes	3.4	2.7	1.7 \pm 0.3	23.4 \pm 2.4 Bq/kg	18 \pm 1 $\mu\text{Bq/kg}$

Tab2 Contaminazione dei materiali utilizzati in CUORE

Questi valori, che devono essere considerati ancora una volta come limiti superiori, mettono in evidenza che già con i materiali ora disponibili possono essere raggiunti dei livelli di conteggi di fondo pari a circa 4×10^{-3} conteggi/(keV \times kg \times anno) nella regione del decadimento e a circa 3×10^{-2} conteggi/(keV \times kg \times anno) nella regione delle basse energie.

1.8.2 Contaminazioni di superficie

La contaminazione superficiale contribuisce al conteggio di fondo solo quando essa viene a localizzarsi sui cristalli o sulle porzioni della struttura in rame che si affacciano direttamente su di essi. Come già osservato direttamente da Mi-DBD e da CUORICINO, la presenza di seppur basse concentrazioni di impurezze radioattive sulla superficie dei rivelatori può produrre un contributo non trascurabile al conteggio di fondo nella regione di decadimento $0\nu\beta\beta$. Purtroppo questa tipologia di contaminazione risulta essere scarsamente studiata in letteratura, anche se risulta di fondamentale importanza per rivelatori, quali i bolometri, che mancano di uno strato superficiale inattivo. Conseguentemente, la mancanza di misure dirette sulla contaminazione superficiale tipiche di TeO₂ e rame, rende indispensabile l'utilizzo dei dati raccolti nei precedenti esperimenti Mi-DBD e CUORICINO.

Infatti, la contaminazione superficiale dei cristalli alloggiati nella torre di CUORICINO produce un conteggio di fondo nella regione del decadimento pari a $(4\pm 3) \times 10^{-2}$ conteggi/(keV \times kg \times anno), largamente dovuta a impurezze di ^{238}U , introdotte durante il trattamento di pulizia superficiale a cui sono stati sottoposti i cristalli in Cina.

Per quanto riguarda le strutture in rame, tali dati non permettono di distinguere tra contributi provenienti da differenti sorgenti di radiazione: risulta quindi possibile fornire solamente una valutazione del conteggio di fondo complessiva nella regione del decadimento pari a $(0.1\pm 0.05) \times 10^{-2}$ conteggi/(keV \times kg \times anno).

Le simulazioni Monte Carlo effettuate per determinare le performance del rivelatore CUORE, basandosi sui livelli di contaminazione misurati da CUORICINO, forniscono un conteggio di fondo nella regione del decadimento (dopo aver effettuato la misura di anticoincidenza) di 2×10^{-2} conteggi/(keV×kg×anno) per i cristalli di TeO₂ e di 5×10^{-2} conteggi/(keV×kg×anno) per il rame. Alla luce di questi risultati, lo scopo principale del progetto CUORE è quello di ridurre di un fattore 20 questa valutazione del contributo di superficie del conteggio di fondo, ottenendo un valore di 3×10^{-3} conteggi/(keV×kg×anno). Si tenga presente che è già possibile abbassarla di un fattore di circa 1.5÷2 riducendo la superficie della struttura in rame che si affaccia sui cristalli (la simulazione Monte Carlo utilizzata ipotizza che la struttura meccanica della singola torre di CUORE sia identica a quella di CUORICINO).

Quindi il primo obiettivo da raggiungere entro i prossimi 5 anni è la riduzione almeno di un fattore 10 della contaminazione superficiale del rame e dei cristalli di ossido di tellurio.

Una prova empirica del fatto che la riduzione del conteggio di fondo sia ottenibile mediante l'ottimizzazione di una opportuna procedura di pulizia superficiale, viene dal confronto dei risultati ottenuti da MI-DBD, in cui come detto utilizzava cristalli contaminati da polveri radioattive, e quelli che si continuano a ottenere con CUORICINO.

In CUORICINO inoltre si è pure applicata un trattamento di etching chimico sul rame atto a ridurre le contaminazioni superficiali. Tuttavia tale trattamento, tipicamente utilizzato prima dei processi di deposizione per sputtering, non è stato ottimizzato per garantire una bassa concentrazione di contaminanti radioattivi nei reagenti e nell'ambiente di laboratorio.

Risulta evidente come il processo di abbassamento del conteggio del fondo si articoli in una struttura a livelli successivi, che può iniziare dall'utilizzo nel sopra citato trattamento chimico di reagenti che presentino una concentrazione di contaminanti più bassa di 0.1 pg/g fino per terminare con l'implementazione di tecniche di pulizia più raffinate, che verranno descritte in seguito.

Tuttavia rimane ancora da identificare un metodo diagnostico rapido capace di misurare i livelli di contaminazione superficiale del rame in modo da verificare l'efficacia delle tecniche di pulizia utilizzate. Studi preliminari sembrano indicare che la tecnica ICPMS ad alta risoluzione possa soddisfare a queste richieste, giacché presenta una sensibilità rispetto alle contaminazioni del soluto (il rame) dell'ordine di 1÷10 ppt

per ^{238}U e ^{232}Th . Dalla discussione fatta sopra, la contaminazione misurata, assumendo che lo spessore del layer contaminato sia $1\ \mu\text{m}$, è dell'ordine di circa $1\div 10$ ppb di ^{238}U e ^{232}Th . Chiaramente si richiede che l'acqua e gli acidi utilizzati nella preparazione delle soluzioni presentino livelli di contaminazione comparabili con quelli strumentali.

1.4.3 Ricerca e sviluppo sulla diminuzione del fondo in CUORE

Il tempo necessario alla costruzione di CUORE, circa 5 anni, sarà largamente speso a studiare e sviluppare le opportune tecnologie per abbassare il fondo.

Per quanto riguarda i cristalli, il loro contributo al conteggio di fondo nella regione del decadimento $0\nu\beta\beta$ pari a circa 1.8×10^{-3} conteggi/(keV \times kg \times anno) può essere abbassato producendo i cristalli entro un laboratorio sotterraneo, essendo la contaminazione dovuta prevalentemente alla attivazione cosmogenica di ^{60}Co . Inoltre il limite superiore della concentrazione di U e Th può essere abbassato di un ordine di grandezza fino a 10^{-14} g/g scegliendo le polveri di TeO_2 a minore contaminazione e riducendo le impurezze mediante cristallizzazione multipla.

Invece per il rame, non solo è possibile selezionare il materiale che presenti la più bassa contaminazione, ma anche ridurre la quantità di materiale necessaria alla costruzione dell'intelaiatura del rivelatore. In particolare le maschere in rame che trattengono i cristalli nel modulo a quattro rivelatori risultano essere, sia in CUORICINO che nelle simulazioni di CUORE, molto più massive rispetto a quanto richiesto dalle proprietà meccaniche e termiche.

Tuttavia questo approccio macroscopico al problema della riduzione del fondo può essere sostituito da un approccio microscopico che si pone lo scopo di studiare e ottimizzare tecniche di pulizia opportune per rimuovere lo strato contaminato dei materiali senza introdurre ulteriore contaminazione. Il lavoro svolto in questa tesi vorrebbe avvicinarsi al problema dell'abbassamento del fondo fino a valori sopra indicati seguendo questo secondo approccio.

BIBLIOGRAFIA

C.Arnaboldi,et al, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 518(2004)
775-798

Ettore Fiorini, CUORE: a cryogenic underground observatory for rare events, A
proposal submitted to the INFN, the US NSF by the international CUORE
collaboration

Capitolo 2

PANORAMICA DELLE ATTUALI TECNICHE DI PULIZIA SUPERFICIALE

2.1 Introduzione

La proprietà peculiare dei rivelatori termici è quella di essere attivi su tutto il volume e comporta che la presenza di contaminazioni superficiali possa degradare la loro efficienza. Effettivamente, in CUORICINO il conteggio di fondo nell'intervallo di energie del decadimento è dominato dalla radioattività residua di tali contaminazioni superficiali. Per diminuire l'entità di questo effetto indesiderato in CUORE, risulta evidente la necessità di ottimizzare un'adeguata procedura di pulizia. Già l'utilizzo di tecniche standard di pulizia in CUORICINO rispetto a Mi-DBD sugli elementi del rivelatore e sulle strutture di montaggio ha conseguito un notevole miglioramento. Tuttavia, per poter raggiungere il conteggio di fondo più basso di 0.01 conteggi/(keV×kg×anno) richiesto da CUORE, è iniziato un processo di R&D capace di definire e implementare le tecniche più appropriate. Inoltre, bisogna vagliare e sviluppare le opportune tecniche di caratterizzazione per verificare la diminuzione della contaminazione superficiale in relazione alla procedura di pulizia utilizzata.

Cercando di descrivere al meglio il processo di R&D in atto sulla selezione e trattamento dei materiali da utilizzare in CUORE, questo capitolo viene suddiviso in tre parti. Nella prima vengono studiati i processi e le lavorazioni utilizzate per ottenere i materiali di CUORICINO, nella seconda descritte e confrontate tra loro le attuali tecniche di pulizia e nella terza stilato un possibile protocollo di pulizia ottimizzato in questo elaborato di tesi allo scopo di abbassare la contaminazione superficiale dei materiali di un fattore 10, valore minimo necessario per ottenere un conteggio di fondo nella zona del decadimento di 0.01 conteggi/(keV×kg×anno).

2.2 Stato dell'arte dei materiali da utilizzare in CUORE

Il criterio guida nella selezione dei materiali è che un'elevata purezza rispetto a contaminanti radioattivi garantisca già un basso contributo al segnale di fondo da parte del materiale.

I materiali necessari alla costruzione di CUORE vengono divisi in tre categorie:

- materiali per la crescita dei cristalli
- materiali per la struttura del rivelatore
- materiali per le schermature.

Tuttavia, su quest'ultima categoria i limiti di base della contaminazione radioattiva si fanno meno stringenti.

2.2.1 Materiali per la crescita dei cristalli

Per produrre ossido di tellurio stechiometrico, l'ossidazione del tellurio metallico deve essere realizzata in pochi stadi ben definiti, nei quali la scelta del materiale utilizzato diventa assolutamente critica. Il tellurio metallico analizzato mediante spettrometro a diodi di Ge installato presso i LNGS mostra dei livelli di radioattività residua al di sotto dei limiti di rilevabilità della tecnica, mentre le polveri di TeO_2 risultano essere debolmente attive come indicato dalla tabella 1. La concentrazione di ^{210}Pb può corrispondere all'abbondanza naturale dell'isotopo, ma anche essere dovuta alla presenza ^{210}Pb . Giacché la contaminazione da Pb deve essere assolutamente controllabile in CUORE, è necessario analizzare più accuratamente le possibili sorgenti di tale contaminazione. Per ossidare 1 kg di Te metallico sono necessari 1.3 kg di HCl e 2.5 kg di HNO_3 : è possibile misurare con la medesima accuratezza i livelli di contaminazione dei 2 acidi utilizzando la tecnica ICPMS. Risulta quindi che l'acido cloridrico mostra una contaminazione pari a 1.3 ppt di ^{238}U e inferiore a 1 ppt di ^{232}Th , mentre l'acido nitrico 13.1 ppt di ^{238}U e 112.3 ppt di ^{232}Th . Risulta tuttavia problematico, anche se di fondamentale importanza, riuscire a misurare i livelli di contaminazione durante tutte le fasi della crescita dei cristalli.

Dopo lo stadio di nucleazione delle polveri si procede alla loro pulizia mediante un flusso d'acqua (alcuni litri per kg). Questa operazione può risultare alquanto critica

poiché i contaminanti presenti nell'acqua possono trasferirsi alle polveri a causa del violento impatto. Si suppone, infatti, che possa essere spiegata in questo modo la maggiore contaminazione dell'ossido rispetto a quella del tellurio metallico.

Lo stadio di crescita riduce i livelli di contaminazione dei cristalli a valori comparabili a quelli del tellurio metallico, sebbene non sia sempre possibile quantificare tale riduzione. Inoltre, aumentare il numero di cicli di crescita dei cristalli, sebbene si riveli assolutamente utile, risulta essere troppo dispendioso.

L'ultimo punto critico nella preparazione dei cristalli è il trattamento di levigatura delle superfici che si effettua per assicurare un buon contatto elettrico tra i chip semiconduttori (i termistori e le resistenze in silicio). Nella produzione dei primi cristalli di TeO_2 dalle dimensioni di $3 \times 3 \times 6 \text{ cm}^3$, le polveri utilizzate erano molto radioattive, per cui risultava che, come indicato dai dati ottenuti da Mi-DBD, un contributo rilevante al conteggio di fondo nella regione del decadimento fosse imputabile alla presenza di contaminazioni sulla superficie dei cristalli.

In CUORICINO, invece, il trattamento di levigatura viene effettuato per mezzo di speciali polveri di Al_2O_3 , la contaminazione delle quali risulta essere alcuni ordini di grandezza inferiore a quella delle polveri utilizzate precedentemente (tabella 1). Tuttavia, le dimensioni variabili dei grani in queste polveri non garantiscono una efficiente levigatura. Risulta necessaria l'adozione di altri approcci, quali attacchi acidi o sputtering mediante ion beam, oltre che di potenti tecniche diagnostiche, come indicato dal processo di R&D in CUORE.

2.2.2 Materiali per la struttura del detector

Le esperienze di Mi-DBD e di CUORICINO indicano che la struttura del rivelatore CUORE deve essere costituita principalmente da rame, non solo per le note proprietà meccaniche e termiche, ma anche perché mediante selezionate procedure di produzione si possono raggiungere livelli di contaminazione da U e Th molto bassi.

Si decide di utilizzare rame policristallino, giacché presenta basso infragilimento se sottoposto a stress, nonostante le dimensioni dei grani siano influenzate da tutti i processi meccanici e termici a cui viene sottoposto il materiale fino alla rifusione.

Ad esempio, gli annealing ad alte temperature devono essere effettuati con cura per evitare che la crescita anisotropa dei grani introduca dei vuoti tra di essi, permettendo così ai bordi di grano di diventare il ricettacolo ideale per la diffusione dei contaminanti.

Risulta evidente come le proprietà elettriche, termiche e meccaniche del rame dipendano dalle dimensioni dei grani.

Per diminuire l'alto grado di microporosità tra i grani, s'impiega la tecnica denominata Hot Isostatic Pressure (HIP) che consiste nell'esposizione del rame ad un flusso di gas, preferibilmente Ar, isostatico ad alta temperatura capace di indurre deformazioni plastiche e attivare la diffusione senza variare la composizione chimica del metallo.

Dopo aver effettuato prove di fattibilità per CUORICINO, si ritiene più idoneo utilizzare rame ad alta conduttività con bassa concentrazione di ossigeno (OFHC, Oxygen Free High Conductivity) piuttosto che il rame ottenuto per via elettrolitica.

Il rame OFHC è ottenuto mediante un processo di rifusione e colatura in atmosfera riducente di monossido di carbonio e azoto. Di seguito viene riportata la tabella contenente la composizione chimica tipica del rame OFHC.

Elemento	ppm
Ag	10
Al	<1
As	<2
Bi	<1.0
Cd	<1
Co	<5
Cr	<1
Fe	<2
H	2.02
Mg	<0.5
Mn	<1
Ni	<3
O	490
P	<1
Pb	<1.0
S	3
Sb	<2
Se	<1
Si	<1
Sn	<2
Te	<2
Zn	<1
Zr	<2

Tabella 1. La composizione chimica tipica del rame OFHC

Mediante spettroscopia per emissione di campo, si può rilevare che il contaminante principale risulta essere lo zolfo (18 ppm) capace di formare aggregati con diametro di 0.5 μm . Supponendo che i cluster di zolfo presentino la stessa densità del rame

metallico, si evince facilmente che in 1 cm^3 di rame sono presenti 2.8×10^8 cluster di zolfo. Quindi entro un layer dello spessore di $0.5 \mu\text{m}$ a partire dalla superficie del cubo di rame vengono a trovarsi 1.4×10^4 cluster di rame. Sottoporre la superficie del rame al solo trattamento di etching chimico senza un precedente trattamento di abrasione meccanica, significherebbe quindi esporre ulteriormente i cluster di contaminanti oltre che diminuire le asperità della superficie.

Da questo esempio, per quanto troppo semplificato, risulta chiaro che per ottimizzare una procedura di pulizia è assolutamente indispensabile una profonda conoscenza della microstruttura del materiale, essendo questa strettamente correlata alle lavorazioni macroscopiche da esso subite.

Turely e Samuels [1] descrivono la microstruttura della superficie di rame OFHC dopo un trattamento meccanico di abrasione mediante carburo di silicio (figura 1). Il layer più esterno fino a una profondità di 1500 \AA è costituito da micrograni equiassiali, dotati di bordi molto netti. Parte di questi micrograni ricristallizzano in seguito a riscaldamento locale o a deformazione plastica come dimostra la presenza di geminati.

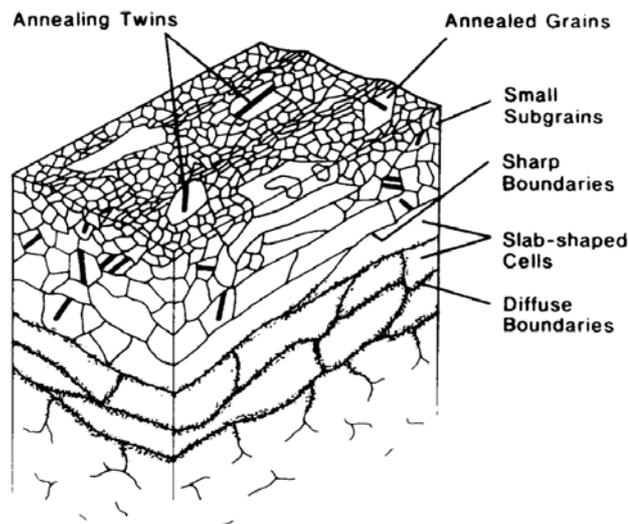


Fig. 1 Microstruttura della superficie di rame OFHC dopo un trattamento meccanico di abrasione mediante carburo di silicio

Quindi non c'è evidenza che l'azione di levigatura meccanica abbia reso amorfo il layer superficiale. A profondità maggiori di 1500 \AA , i micrograni iniziano a crescere fino a formare delle celle dotate di morfologia a zolle e bordi netti, che tendono tuttavia a diventare diffusi aumentando la profondità. Infine il layer deformato plasticamente, il cui spessore dipende dal grado di abrasione effettuata, incontra la struttura del rame

vergine. Risulta evidente che tale layer deve essere rimosso, sia per diminuire il grado di contaminazione superficiale, che per preservare le proprietà termiche del rame, giacché le dislocazione indotte dalle deformazioni plastiche diminuiscono la conduttività termica fino a un ordine di grandezza.

Un altro importante materiale nella costruzione del rivelatore è il Teflon, utilizzato come spaziatore tra i cristalli e il telaio. Per i materiali organici è necessario risolvere due problemi di natura diversa: in primo luogo abbassare i livelli di radioattività intrinseca, in secondo luogo controllare l'esposizione di questi materiali rispetto ai contaminati radioattivi (tipicamente radon) presenti nell'atmosfera. In generale, comunque, la contaminazione intrinseca di composti organici, quali PTFE, Nylon etc, può essere molto bassa, come dimostrato da altri apparati di rilevazione [2].

Per quanto riguarda la diffusione del radon, è necessario mantenere i materiali selezionati in un ambiente molto pulito e rimuovere meccanicamente alcuni layer superficiali più esposti a una possibile contaminazione prima di realizzare i distanziatori.

Gli altri materiali utilizzati nella costruzione del rivelatore sono caratterizzati da masse piccole, per cui la condizione di bassa contaminazione rispetto a elementi radioattivi, seppure necessaria, diventa meno stringente.

2.3 Tecniche di pulizia superficiale

Un contaminante superficiale è definito come un qualunque materiale che depositato su di un substrato interferisca con un qualunque processo che interessi uno strato superficiale di un dato spessore o che modifichi le proprietà della superficie in un modo indesiderato. Le contaminazioni possono ricoprire interamente tutta la superficie disponibile, come nel caso dei ricoprimenti dovuti a ossidi o a idrocarburi adsorbiti, o essere limitate a un'area ristretta, come nel caso di particelle adsorbite o delle impronte digitali, o ancora essere disperse entro uno strato superficiale di un determinato spessore, come si osserva per le inclusioni di materiale proveniente dall'esterno o per le impurezze diffuse dal bulk. Di cruciale importanza per CUORE risulta essere il controllo della ricontaminazione per adsorbimento sulle superfici appena sottoposte al processo di pulizia di agenti estranei provenienti dall'ambiente del laboratorio.

Secondo le richieste dei proponenti il progetto CUORE, una superficie può definirsi sufficientemente pulita qualora contribuisca a determinare un fondo di conteggio minore

di 0.01 conteggi/(keV×kg×anno). Tuttavia, dato che un processo di pulizia tende a essere altamente selettivo rispetto al contaminante superficiali da eliminare, il mancato controllo dei contaminanti presenti sui materiali utilizzati nella realizzazione di CUORE significa non riuscire a rendere univoco ed efficiente il processo di pulizia. Per cui la strategia adottata è quella di passare in rassegna tutti i trattamenti di pulizia che possono essere utilizzati sui componenti del rivelatore, con particolare attenzione ai frame di rame e ai cristalli di TeO₂, per poi stilare opportuni protocolli di pulizia sulla base della conoscenza di vantaggi e svantaggi delle singole tecniche.

In questo modo, inoltre, si conta di ottenere informazioni utili sul controllo dei contaminanti. Infatti, anche semplici operazioni considerate trascurabili all'interno del processo di pulizia possono rivelarsi nocive, se non portatrici di ulteriori contaminazioni. Ad esempio, lo sgrassaggio effettuato prima dei trattamenti mediante saponi alcalini può introdurre all'interno della microrugosità superficiale impurezze quali silicati, borati, carbonati, etc.

Pulizia mediante abrasivi

Con il termine *abrasione* s'intende la rimozione meccanica delle contaminazioni più grossolane dalla superficie di un materiale mediante l'interazione con un altro materiale solido.

In particolare si possono utilizzare fogli abrasivi, come carta vetrata, carta smerigliata, lana di acciaio, scotch-brite, o polveri abrasive disperse in una pasta o trasportate da un fluido, come SiC, Al₂O₃, diamante, CaCO₃ precipitato, talco, caolino, amido di frumento. Si noti che proprio la pulizia dei cristalli di TeO₂ mediante polveri abrasive contenenti ossido di cerio, largamente utilizzate nell'industria degli occhiali, ha comportato un grave aumento del fondo di conteggio in Mi-DBD. Un'altra modalità di sabbiatura prevede che agenti abrasivi di forma sferoidale trasportati da un fluido (liquido, gas, vapore) urtino ad alta velocità contro la superficie del materiale da trattare. Tipicamente gli agenti utilizzati possono essere particelle di vetro, di materiale ceramico e plastico, o aghi metallici o anche gusci di noci.

Inoltre il fluido di trasporto può anche fungere da solvente chimico in modo da combinare insieme abrasione meccanica e pulizia chimica.

L'abrasione rimuove efficacemente layer superficiali contenenti ossidi e inclusioni, ma risulta incapace di eliminare i liquidi adsorbiti.

Oltre alla rimozione di materiale, il processo di pulizia meccanica può introdurre all'interno del materiale particelle degli abrasivi utilizzati per una profondità di un centinaio di micron: questo comporta la necessità di applicare un trattamento di etching chimico di seguito a quello meccanico. Tipicamente, inoltre viene aumentata la rugosità superficiale del materiale, con distorsione della struttura cristallina e generazione di microcricche nel caso esso sia molto fragile.

Il processo può essere controllato e modificato secondo materiale da trattare variando la pressione del fluido, il flusso degli agenti abrasivi, le dimensioni e il materiale degli agenti abrasivi, il diametro e l'angolo di apertura dell'ugello da cui fuoriesce il getto.

Giacché CUORE esige che le tecniche di pulizia stesse introducano la più bassa contaminazione superficiale possibile, un'eventuale tecnica utilizzabile è la sabbiatura con abrasivo in micro perle di CO₂ trasportate da un flusso di azoto ad alta pressione. Tale tecnica è tuttavia in fase di sperimentazione per la pulizia delle cavità risonanti, risultando ancora allo stadio di prototipo.

Etching chimico

L'attacco chimico rimuove il materiale superficiale, ma anche i contaminanti più fortemente adesi ad esso. Chiaramente le soluzioni da utilizzare su di un dato materiale sono studiate sulle sue proprietà chimico-fisiche e ottimizzate mediante innumerevoli prove empiriche, rendendo pressoché impossibile applicare la stessa procedura di pulizia chimica a più di un materiale. Tuttavia è possibile dare alcune indicazioni generali per rendere il processo il più efficiente possibile: lavaggio mediante saponi alcalini per rendere la superficie uniformemente bagnabile per l'attacco chimico, rimozione della maggior parte di ossido formatosi durante la fabbricazione, a cui segue il processo di decappaggio che consiste nella rimozione della rugosità microscopica mediante bagni acidi.

Si noti che il trattamento dei metalli con acidi può indurre l'assorbimento di idrogeno da parte della superficie esposta, con conseguente apertura di cricche microscopiche sulla superficie (infragilimento macroscopico del materiale) le quali aumentano la probabilità di ricontaminazione. Per evitare questo effetto indesiderato è sufficiente sottoporre il metallo a un trattamento termico in vuoto.

Frequentemente l'attacco chimico non riesce a rimuovere completamente tutti i contaminanti presenti, giacché lascia visibili sulla superficie una contaminazione che deve essere rimossa da un ulteriore attacco. Nel caso debbano essere trattati altri materiali oltre alle maschere di rame, è possibile utilizzare un trattamento chimico in fase vapore.

Pulizia elettrochimica

Ponendo in una cella elettrolitica un conduttore metallico come anodo, la sua superficie viene rimossa, poiché interessata dalla reazione di ossidazione che porta gli ioni metallici in soluzione (*de-plating*). Maggiore è la rugosità superficiale del metallo, maggiore è la densità di corrente ionica che passa dall'anodo alla soluzione. La contemporanea evoluzione d'ossigeno all'anodo permette l'ossidazione dei contaminanti superficiali, e il successivo rilascio in soluzione, a potenziali anodici sufficientemente bassi. Si ricorda che l'elettrolita scelto nel processo deve contenere ioni complessati capaci di portare e mantenere in soluzione il metallo, dotati di un grande raggio molecolare e bassa carica.

Il processo di elettropulizia risulta molto più facilmente controllabile, se la densità di corrente viene scelta accuratamente. Nel caso del rame che viene disciolto in una soluzione di H_3PO_4 , in prima approssimazione la diminuzione della rugosità è dovuta alla formazione in prossimità dell'anodo di un film viscoso bluastrò di un complesso dello ione ramico che coordina anioni dell'acido fosforico, che può considerarsi un isolante ionico. Infatti le valli delle asperità superficiali, data la loro morfologia, favoriscono la crescita di uno spesso film protettivo, mentre i picchi più esposti possono considerarsi siti maggiormente attivati alla diffusione superficiale degli anioni, e quindi in ultima analisi alla corrosione.

Il processo di elettropulitura lascia dei residui del sale fosfato sulla superficie del metallo che devono essere eliminati mantenendo il campione nella soluzione senza applicare potenziale oppure sottoponendolo ad un bagno in acido cloridrico diluito.

In figura 2 viene riportata la curva caratteristica I-V per il sistema elettrolitico in cui:

- 1- gli elettrodi presentino facce piane e parallele ed infinitamente estese
- 2- l'anodo sia in rame
- 3- l'elettrolita sia una soluzione di acido ortofosforico.

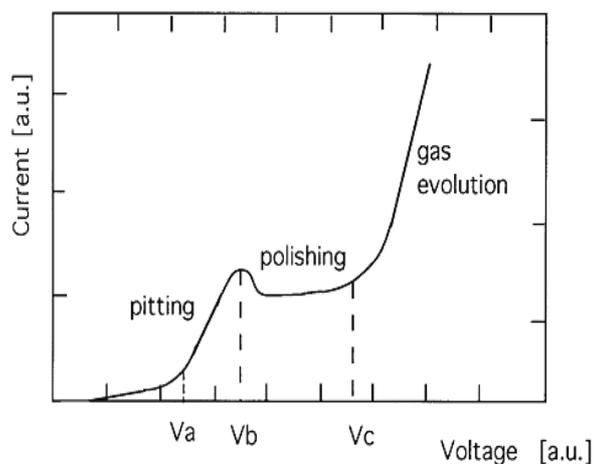


Fig. 2 Curva caratteristica I-V per il sistema elettrolitico

Entro l'intervallo tra V_a e V_b , ove la corrente aumenta linearmente con la tensione applicata, ha luogo una lente reazione di corrosione localizzata del metallo per vaiolatura (*pitting*), dovuta molto probabilmente alla crescita ancora iniziale e disuniforme del film viscoso.

A tensioni maggiori di V_b , la corrente misurata, dopo un iniziale fluttuazione, diminuisce bruscamente raggiungendo un plateau che termina intorno a V_c . Microscopicamente questo comportamento può essere spiegato considerando che per tensioni nell'intorno di V_b lo spessore del film viscoso, che pure continua a crescere, non permette un'efficiente diffusione degli anioni fino alla superficie dell'anodo. Tuttavia aumentando la tensione applicata fino V_c , la velocità di diffusione degli anioni aumenta e lo spessore del film raggiunge un valore limite: la situazione di quasi equilibrio dinamico tra questi due fenomeni in competizione comporta una corrente misurata pressoché costante.

L'effettivo processo di elettropulitura, in cui la struttura dei grani viene portata in evidenza, avviene proprio nell'intervallo di tensioni V_c - V_b . Tuttavia tale processo risulta ottimizzato per tensioni prossime a V_c in cui la formazione delle bolle di ossigeno all'anodo è minima, e di conseguenza anche la loro capacità di striare la superficie del metallo migrando verticalmente, mentre la resistività del film viscoso è massima.

A potenziali maggiori di V_c , invece, la corrosione è accompagnata da *pitting*, giacché la crescente evoluzione di gas all'anodo aumenta la probabilità che le bolle di ossigeno rimangano lungamente adese alla superficie. Una superficie più levigata può essere ottenuta a potenziali molto maggiori poiché gli anioni diffondono facilmente

attraverso il film e l'evoluzione del gas è così intensa che le bolle non riescono più ad aderire alla superficie.

Chiaramente per rendere l'elettropulitura un processo che permetta l'asportazione uniforme di materiale da un metallo diminuendo la rugosità superficiale, per diminuirne la probabilità di ricontaminazione, è necessario mantenersi nella regione del plateau della curva caratteristica I-V. Per fare ciò risulta indispensabile riuscire a controllare i seguenti parametri: la temperatura dell'elettrolita, la concentrazione degli acidi, la viscosità e l'agitazione. I valori di tensione che descrivono il plateau non dipendono sensibilmente né dalla temperatura né dalla concentrazione degli acidi. La corrente misurata aumenta all'aumentare di temperatura, concentrazione e agitazione, mentre diminuisce all'aumentare della viscosità del film.

Un metodo già implementato presso i Laboratori Nazionali di Legnaro per controllare il processo di elettropulitura consiste nel monitorare il minimo della conduttanza differenziale per mezzo di una derivazione numerica della curva di Polarizzazione misurata. Infatti, giacché il film viscoso presenta maggiore viscosità e resistività elettrica che l'elettrolita, determinare in tempo reale il minimo della conduttività differenziale della curva caratteristica I-V, che corrisponde al massimo della resistenza del film viscoso, significa ottenere automaticamente il valore di tensione da applicare tra gli elettrodi per trovarsi entro il plateau. In figura 3 sono riportate le curve (V, I) e $(V, dI/dV)$. Questa tecnica rende possibile riuscire a determinare le migliori condizioni operative a seconda della soluzione elettrolitica utilizzata.

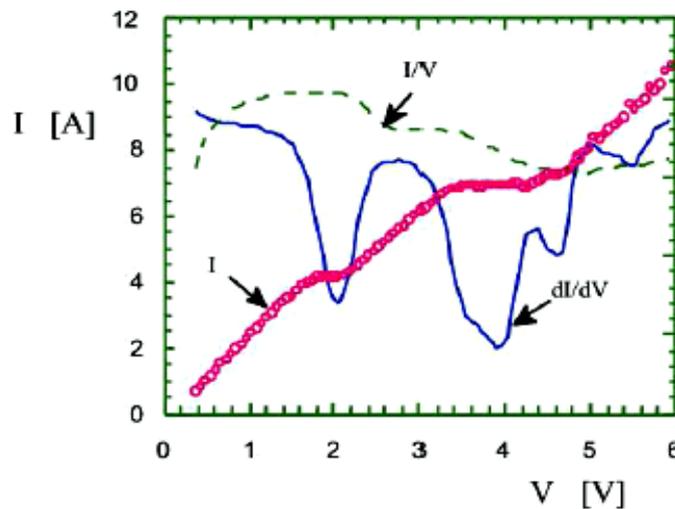


Fig. 3 Curva caratteristica I-V per un processo standard di elettropulizia

Pulizia mediante solventi

I solventi vengono utilizzati nei trattamenti di pulizia superficiale per la loro capacità di dissolvere i contaminanti portandoli in soluzione. Applicando la regola empirica che “il simile scioglie il simile”, solventi polari, come l’acqua o le miscele di acqua e alcool, sono impiegati per dissolvere sali ionici, mentre i solventi non polari, come quelli a base di idrocarburi clorurati, rimuovono in particolar modo contaminanti organici. L’efficacia di un solvente rispetto a un contaminante è misurata dalla solubilità di quel contaminante nel solvente utilizzato, cioè dalla massima quantità di contaminante che può essere disciolta in una data quantità di solvente a una data temperatura, prima che inizi ad essere presente un corpo di fondo.

Tuttavia in seguito a pulizia mediante solventi, sulla superficie del materiale rimane un layer residuo che deve essere eliminato mediante risciacquo in acqua per i solventi polari, o mediante un trattamento termico o ancora mediante l’utilizzo di altri solventi capaci di rimuoverlo senza rimanere adesi alla superficie del materiale.

Per i cristalli di ossido di tellurio, per le strutture in rame ma anche per i distanziatori in rame, si propone di utilizzare in sequenza tricloroetilene, acetone, metanolo e quindi isopropanolo non solo per l’efficienza dimostrata nella pulizia di materiali per il vuoto, ma anche perché è possibile ottenere tali liquidi con concentrazioni di contaminati radioattivi molto basse (ppb). La procedura di pulizia può terminare utilizzando una soluzione 1:1 di acqua e alcool in cui l’alcool riesce ad abbassare l’energia superficiale dell’acqua aumentandone la bagnabilità nei confronti della superficie da trattare.

I solventi a base di idrocarburi clorurati, come il tricloroetilene, sono preferibili ai solventi di idrocarburi per la loro bassa infiammabilità, anche se presentano un alto grado di tossicità e proprietà cancerogene. Si preferisce quindi utilizzare clorofluorocarburi che se pure non sono efficienti come i solventi clorurati, garantiscono un basso livello di tossicità. Tipicamente si utilizza 1,1,1-tricloroetano (TCA) come sgrassante in fase vapore, capace di garantire bassa volatilità e tossicità, anche se deve essere mantenuto entro un circuito chiuso giacché altamente dannoso per l’ozonofera.

In alternativa al TCA è possibile utilizzare il diclorometano (MEC), essendo un agente meno aggressivo per l’ozono. Inoltre, dato che presenta un basso punto di ebollizione (39.8°C), esso viene impiegato nella pulizia di materiali sensibili alle alte

temperature del processo di sgrassamento in fase vapore. Tuttavia esso può danneggiare gomme e plastiche essendo un solvente molto aggressivo.

Il percloroetilene (PCE o PERC) è particolarmente indicato per la pulizia dei frame di rame dopo la lavorazione meccanica, dato che essendo altobollente (121.1°C) è molto efficiente nella rimozione di composti organici con alto peso molecolare. Inoltre può essere mescolato con grandi quantità d'acqua senza che il suo potere di solvente venga diminuito.

Bisogna porre attenzione a che i solventi non reagiscano chimicamente con la superficie da trattare: Ad esempio i solventi clorurati reagiscono chimicamente con molti metalli, tra cui il rame, ma anche con i composti del tellurio per dare acido cloridrico e sali inorganici.

Le miscele di solventi vengono studiate e implementate per utilizzare in modo sinergico le proprietà dei singoli costituenti. Tipicamente nello sgrassaggio in fase vapore di metalli si usa una miscela azeotropica di freon con diclorometano o con etanolo.

Le miscele di solventi organici o sintetici immiscibili in acqua, quali esteri ad alto peso molecolare, terpeni o idrocarburi del petrolio, surfattanti che fungono da emulsionanti e acqua sono denominate agenti semiacquosi. I terpeni, degli idrocarburi naturali come il d-limonene o α,β -pinene estraibili dall'olio di agrumi e di pino il cui scheletro consiste nella ripetizione di unità isopreniche, risultano efficaci quanto i clorofluorocarburi nella rimozione di oli da taglio, refrigeranti, grassi pur dimostrando una maggiore tendenza a lasciare residui difficili da rimuovere mediante asciugatura. Anche i composti organici come alcoli, chetoni esteri o ammine, dotati di basso peso molecolare, vengono utilizzati, ma in soluzioni acquose per diminuire la loro volatilità.

In generale, comunque, per i composti più complessi appartenenti a questa categoria, in special modo per quelli estratti da piante, risulta più difficile garantire un basso grado di impurezze radioattive.

Pulizia mediante saponificatori, saponi e detergenti

In genere vengono definiti come saponi i sali alcalini degli acidi grassi, cioè molecole organiche dotate di lunghe catene idrocarburiche che terminano con gruppi fortemente polari capaci di dare in acqua soluzioni colloidali le cui particelle dette micelle sono costituite da aggregati di molecole. Quando queste soluzioni vengono poste a contatto di sostanze insolubili in acqua, come ad esempio oli e grassi (esteri di

acidi grassi insaturi e saturi, rispettivamente), le molecole si dispongono all'interfaccia tra le due fasi (disponendosi con l'estremità polare rivolta verso la fase acquosa), provocando in tal modo una notevole diminuzione della tensione interfacciale tra di esse, e permettendo di conseguenza una più facile dispersione della fase liofoba (olio o grasso).

I saponificatori alcalini, in genere a base di fosfati e silicati, disciolti in acqua danno luogo a una reazione di idrolisi degli esteri degli acidi grassi in ambiente basico dando come prodotti di reazioni sali solubili di acidi carbossilici, cioè saponi. Blandi saponificatori alcalini (pH pari a 8-10) contenenti silicati, carbonati, borati e citrati dovrebbero essere utilizzati per pulire materiali sensibili ad un ambiente basico, quali Al e Mg.

Saponificatori alcalini più aggressivi (pH pari a 12) contengono silicati di sodio, molibdenati di sodio e fluoroborati di sodio.

Per aumentare l'efficienza del trattamento, vengono introdotti in soluzione degli agenti chelanti capaci di complessare opportunamente gli ioni fosfato altrimenti poco solubili in soluzioni acquose.

Il silicato di sodio sviluppa un campo di forze elettrostatiche capaci di rimuovere i contaminanti, depositando nel contempo un film vetroso che impedisce ulteriori ricontaminazioni. Tale film vetroso, così come i sali alcalini prodotti nelle reazioni di saponificazione che aderiscono alla superficie trattata, viene eliminato mediante immersione in un bagno acido prima di operare un risciacquo in acqua deionizzata.

Le superfici trattate degli ossidi, e quindi anche dei cristalli di TeO_2 , adsorbono fortemente idrocarburi dall'ambiente circostante, che solo agenti alcalini od ossidanti riescono a rimuovere completamente, al contrario di solventi o detergenti.

Il trattamento di pulizia mediante detergenti risulta molto più blando, in quanto, come detto, le molecole del detergente semplicemente circondano i contaminanti non polari, che vengono così emulsionati entro la soluzione acquosa e quindi facilmente eliminati. L'azione emulsionante viene coadiuvata dall'utilizzo di opportuni surfattanti capaci di liberare i contaminanti dalla superficie da pulire. Quantità note di basi forti quali ammoniaca o idrossido d'ammonio vengono aggiunte alla soluzione utilizzata per il trattamento, giacché risulta preferibile mantenerne il pH basico se non si desidera applicare una procedura di corrosione chimica.

Pulizia mediante ultrasuoni e megasoni

La cavitazione ultrasonora è il fenomeno mediante il quale è possibile comprendere il principio del lavaggio ad ultrasuoni. In un mezzo liquido, le onde ultrasonore generate da un apposito generatore elettronico ultrasonoro e da un particolare trasduttore montato opportunamente sotto il fondo di una vasca in acciaio inox, generano onde di compressione e depressione ad altissima velocità. Questa velocità è dipendente dalla frequenza di lavoro del generatore ad ultrasuoni. Generalmente essi lavorano ad una frequenza compresa tra i 28 e i 50 KHz.

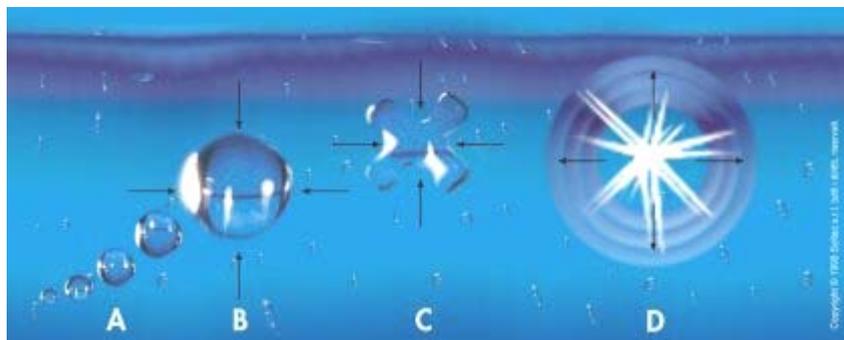


Fig.4 Generazione e implosione di bolle di cavitazione in un liquido

Le onde di pressione e depressione nel liquido originano il fenomeno chiamato *cavitazione ultrasonora*.

Con il termine cavitazione si intende la formazione di bolle di vapore e/o gas all'interno della massa liquida per effetto della riduzione della pressione locale al di sotto di un certo valore critico. La distinzione tra il fenomeno dell'ebollizione e quello della cavitazione consiste nel fatto che nel primo la formazione e l'ingrossamento delle bolle sono causati da un aumento della temperatura o da una diminuzione della pressione statica, mentre nel secondo caso da una diminuzione della pressione dinamica a temperatura pressoché costante.

Durante la fase di decompressione del liquido (pressione negativa), localmente la pressione del liquido diventa inferiore alla sua tensione di vapore con conseguente nucleazione e crescita di milioni di bolle di vapore (stadio A della figura 4). Questa formazione di bollicine microscopiche è l'inizio della cavitazione

Durante la fase di compressione del liquido (pressione positiva), l'enorme pressione esercitata sulla bollicina appena espansa dal liquido circostante (stadio B della figura 4), comprime la stessa aumentando drasticamente la temperatura del gas ivi contenuta

(stadio C della figura 4) fino a che la bollicina collassa su se stessa implodendo con conseguente rilascio di energia d'urto sulla superficie dell'oggetto da pulire (stadio D della figura 4).

Quindi si ottiene un fenomeno di "microspazzolatura" ad altissima frequenza (circa 50.000 volte al secondo per una macchina che funziona a 50 KHz) generato da getti ad altissime velocità che seguono all'implosione delle bolle, congiuntamente con l'azione detergente della sostanza chimica presente nel bagno ad ultrasuoni.

Chiaramente, un processo così intrinsecamente complesso richiede l'ottimizzazione di molteplici parametri. Ad esempio la sostanza chimica (detergente) utilizzata per poter cavitare con efficienza, deve essere una soluzione acquosa dotata di alta pressione di vapore e bassa tensione superficiale che possa essere utilizzata ad una temperatura di lavoro intorno ai 50°- 60°. Infatti l'intensità di cavitazione aumenta all'aumentare della temperatura, fino a circa 70°C per poi diminuire e cessare completamente alla temperatura di ebollizione del liquido.

Un altro importante parametro da considerare è la tensione di vapore della soluzione detergente alla temperatura di utilizzo, giacché l'energia richiesta per formare una bolla di cavitazione è proporzionale sia alla tensione di vapore del liquido, oltre che alla sua tensione superficiale. La cavitazione è difficoltosa quando la pressione di vapore del liquido è bassa (acqua fredda). Risulta necessario aumentare notevolmente la potenza applicata per raggiungere il livello di soglia minimo di cavitazione. Di conseguenza si forma un minor numero di bolle di cavitazione che tuttavia implodono con un maggiore rilascio di energia.

Di contro un aumento della temperatura del liquido, ne innalza la tensione di vapore che a sua volta abbassa l'energia di attivazione del processo di cavitazione vaporosa. Di conseguenza vengono create molte più bolle che implodono però rilasciando una minore quantità di energia, in quanto la differenza tra la pressione del gas entro la bolla e quella esterna è più piccola.

Anche la viscosità della soluzione modifica notevolmente l'efficienza del processo. Infatti alti valori di viscosità impediscono la cavitazione, mentre bassi valori permettono la diffusione delle onde ultrasoniche e quindi la formazione di bolle di cavitazione. Analogamente liquidi con alti e bassi valori di tensione superficiale si comportano allo stesso modo di quelli con alto o basso valore di viscosità sopra descritti. L'utilizzo di surfattanti è consigliato per diminuire la tensione superficiale per diminuire le dimensioni massime raggiungibili dalle bolle di cavitazione.

Anche l'aumento della frequenza dell'onda ultrasonica (>60 kHz) comporta la diminuzione delle dimensioni delle bolle, oltre che un aumento della loro densità.

L'onda ultrasonica viene prodotta mediante trasduttori che operano per magnetostrizione o elettrostrizione, solidali alle pareti della vasca contenente il fluido o immersi nel fluido stesso in modo da costituire una sonda capace di concentrare l'energia degli ultrasuoni entro una piccola area. Tipicamente i trasduttori operano a 18-120 kHz applicando una potenza di circa 20 W per ogni litro di soluzione.

I getti ultrasonici generati dall'implosione delle bolle risultano essere ottimali per l'asportazione di contaminanti di grandi dimensioni dalle superfici di un materiale, ma del tutto inefficienti per contaminanti di dimensioni sub-micrometriche.

Inoltre, se le pressioni sono sostenute, i getti possono produrre localmente delle pressioni altissime capaci di operare una vera e propria erosione accompagnata da fratture e fessurazioni sui materiali più fragili, come possono essere i cristalli di TeO₂.

Sistemi di pulizia ad onde megasoniche utilizzano cristalli piezoelettrici ceramici capaci di contrarsi ed espandersi a una frequenza tra 700 e 1200 KHz se eccitati da un alimentatore AC ad alta frequenza.

Le bolle generate dalla cavitazione megasonica presentano dimensioni molto minori rispetto a quelle generate dalla cavitazione ultrasonica, per cui localmente rilasciano minore energia sulla superficie del substrato alla loro implosione. Chiaramente poiché viene a diminuire il rischio di danneggiamento della superficie, il trattamento mediante megasoni è consigliabile per materiali particolarmente delicati come possono essere i cristalli di TeO₂. Tuttavia, data la minore interazione con la superficie, tale trattamento non è indicato per la rimozione di particelle con dimensioni maggiori di 0.15 µm.

Inoltre è possibile utilizzare le proprietà di bagnabilità del solvente e quelle disperdenti dell'additivo per evitare la rideposizione di particelle di contaminanti sulla superficie. L'efficienza del trattamento viene notevolmente aumentata aumentando il tempo di immersione e la potenza dell'alimentazione e mantenendo la superficie da pulire di fronte al trasduttore. Tempi tipici del lavaggio sono compresi tra 10 e 30 minuti.

Il trattamento di pulizia mediante megasoni non è indicata per superfici porose in quanto viene applicato sulla superficie uno sforzo prevalentemente di taglio dal fronte d'onda incidente.

Risciacquo, asciugatura e degasamento

Dopo ogni processo di pulizia umido, la superficie trattata deve essere risciacquata mediante un liquido puro o ultrapuro, di solito acqua deionizzata, prima di procedere alla fase di asciugatura in modo da evitare che residui, anche introdotti dal processo stesso permangano sulla superficie.

Tipicamente l'oggetto viene risciacquato in successione in più vasche contenenti acqua ultrapura fino a che la misura di resistività del liquido non si mantiene maggiore di 12 MΩ. Durante la fase di estrazione dalle vasche di risciacquo, aderisce alla superficie dell'oggetto un film dell'acqua contenuta nelle vasche. Per evitare che tale strato di liquido ricco di contaminanti possa contaminare l'acqua delle successive vasche, si introduce nella prima vasca un agente capace di diminuire la tensione superficiale dell'acqua.

In alternativa è possibile risciacquare mediante spruzzatura piuttosto che immersione, in modo che risulti trascurabile la ricontaminazione, oltre che aumentata la rimozione di materiale grazie al rilascio di energia sulla superficie da parte del getto.

Se si appura che nelle precedenti fasi di pulizia vengono depositati sali residui sulla superficie del materiale (come nel caso dei sali fosfati presenti sulla superficie del rame dopo l'elettropulitura) è consigliabile aumentare l'acidità dell'acqua in almeno un passaggio della fase di risciacquatura.

Fondamentale dopo la fase di risciacquo, procedere velocemente ad asciugare la superficie per evitare che il film di acqua sulla superficie inglobi particelle di contaminanti altrimenti difficili da rimuovere.

Durante l'asciugatura, si utilizzano liquidi come l'isopropanolo, l'etanolo anidro denaturato con acetone o metanolo, o altri agenti asciuganti in commercio, per rimuovere i residui del film adeso. Una delle migliori tecniche è quella dell'asciugatura mediante vapore nella quale il materiale da trattare viene immersa in flusso di vapori provenienti da un catino riscaldato contenente alcool anidro. La superficie fredda condensa i vapori di alcol che rifluiscono con l'acqua e il particolato all'interno del catino. Una volta che anche la superficie si riscalda, e quindi cessa anche la condensazione, il materiale viene rimosso dal flusso e lasciato asciugare velocemente.

Solitamente le superfici vengono asciugate mediante un flusso di gas a basse velocità, ottenuto facendo evaporare le gocce di alcool anidro provenienti da un sistema di spruzzatura dotato di un ugello con un filtro poroso da 0.2 µm.

Quando si utilizza il gas per asciugare una superficie isolante, esso deve essere ionizzato per prevenire il caricamento superficiale. La ionizzazione avviene solitamente mediante un ionizzatore a corona o un ionizzatore laser, anche se questo ultimo è sconsigliabile giacché può produrre archi che danno luogo a particolato.

Infine facendo fluire dell'aria calda e filtrata sopra una superficie da trattare è possibile stimolando l'evaporazione del film liquido ad essa adesivo. Tuttavia questo metodo può danneggiare la superficie causando una vaiolatura, se il liquido non è ultrapuro.

Inoltre trattando i frame in rame, risulta necessario operare un degasamento, cioè la rimozione di composti volatili intrappolati all'interno del materiale o adsorbiti sulla superficie mediante un trattamento termico. Il tempo necessario alla specie volatile per diffondere fino alla superficie dipende dalla velocità di diffusione della specie alla temperatura di lavoro e dalla profondità a cui si trova all'interno del materiale. È consigliabile operare il ciclo termico all'interno di un sistema da vuoto per diminuire la ricontaminazione durante il raffreddamento. In genere il primo gas a degassare nei metalli è l'idrogeno, intrappolato durante il processo di etching chimico o quello di elettroerosione.

Chiaramente in seguito al processo di asciugatura, il materiale viene immagazzinato e trasportato in modo tale da evitare la ricontaminazione. Le precauzioni da adottare dipendono essenzialmente dalla tipologia di contaminante che si vuole evitare: si può chiudere il materiale all'interno di contenitori ermetici in cui è stato fatto fluire del gas inerte per eliminare la contaminazione da parte del particolato atmosferico o depositare i materiali all'interno di una *clean-room* di classe 10.000 nei laboratori altamente schermati del Gran Sasso.

Pulizia reattiva

Il termine pulizia reattiva indica l'utilizzo di liquidi, gas, vapori o plasmi che reagiscono con i contaminanti per dare come prodotti delle specie volatili o solubili.

Tipicamente nel caso di agenti reattivi liquidi, si utilizzano delle soluzioni ossidanti. Ad esempio, soluzioni di HNO₃/HF o soluzioni di H₂O₂ risultano essere degli eccellenti agenti ossidanti. Inoltre l'acqua ossigenata viene posta in soluzione con idrossido d'ammonio, per aumentare la capacità di complessare le molecole di contaminanti

portate in soluzione. Tuttavia in tale soluzione l'acqua ossigenata si decompone velocemente, con conseguente diminuzione del rilascio di ossigeno in soluzione.

Anche molti composti chimici contenenti ioni cloruro vengono utilizzati come agenti ossidanti. Per esempio un amalgama di acqua e dicloroisocianurato di sodio, contenente cloro al 63% in peso, viene utilizzato durante la fase di spazzolatura meccanica della superficie di un ossido per rimuovere la contaminazione da idrocarburi aumentando l'efficienza del processo.

Viene considerata pulizia reattiva anche l'ossidazione anodica entro una cella elettrolitica in cui viene fatto crescere sulla superficie di un metallo posto come anodo uno strato di ossido, in seguito rimosso insieme al layer di contaminanti sul quale era cresciuto.

Invece agenti ossidanti gassosi vengono utilizzati in molti casi per crescere un film di ossido protettivo sulle superfici che in seguito non viene rimosso. Tipicamente si impiegano ossigeno, cloro, fluoro, ozono i quali creano come prodotti di reazione composti volatili, come CO e CO₂.

Una metodologia di ossidazione senza deposizione di uno strato di ossido sulla superficie da trattare utilizza luce ultravioletta e ozono (UV/O₃). Tale tecnica trova maggiore applicazione nella rimozione di contaminanti organici.

L'ozono viene fatto soffiare sulla superficie del substrato, che contemporaneamente viene illuminato da una sorgente di luce UV. La lunghezza d'onda della radiazione incidente è tale da permettere la fotodissociazione di una molecola di ozono in una molecola di ossigeno e in un radicale ossigeno. I radicali ossigeno, molto reattivi, possono sia combinarsi tra loro a dare molecole di ossigeno gassoso, sia invece reagire con i composti idrocarburici presenti sulla superficie, dissociandoli e producendo composti volatili come CO e CO₂. In caso sia presente sulla superficie un layer molto spesso di contaminanti, è consigliabile pre-trattare le superfici per rimuovere sali e composti inorganici.

Il processo risulta già efficiente a temperatura ambiente e a pressione atmosferica, anche se l'ossidazione fotocatalitica può avvenire anche in assenza di ossigeno, ossia anche all'interno di un sistema da vuoto. Tipicamente i tempi necessari alla procedura UV/O₃ corrispondono a pochi minuti per la rimozione di alcuni monolayer di contaminanti e ad alcuni giorni per l'immagazzinamento di superfici pulite. Tuttavia la reazione risulta catalizzata se l'ambiente è basico, giacché la velocità di decomposizione aumenta e viene favorita la formazione del radicale ossidrilico.

Anche l'idrogeno (o una miscela 90%N₂ e 10%H₂) ad alte temperature può essere utilizzato per rimuovere contaminanti organici da una superficie, producendo composti più volatili per idrogenazione. Tuttavia tale tecnica di pulizia può risultare dannosa non solo per i metalli, in special modo per il rame, giacché ne favorisce l'infragilimento da idrogeno, ma anche per gli ossidi come i cristalli di TeO₂, essendo l'idrogeno gassoso caldo un ottimo riducente capace di produrre tellurio metallico sulla superficie del cristallo.

Ablazione da laser

Ablazione, nella sua accezione più larga, significa rimozione di materiale mediante un intenso campo elettromagnetico incidente. Nella maggior parte dei metalli e degli ossidi tale rimozione avviene per evaporazione del materiale in seguito al riscaldamento localizzato prodotto dal fascio. Essendo la rimozione per evaporazione, particolare importanza presenta lo studio del cosiddetto *plume*, cioè del plasma che circonda la zona di ablazione sul substrato, formato da frammenti molecolari, particelle neutre, elettroni liberi e ioni, e prodotti di reazioni chimiche. Il plume risulta quindi responsabile dell'assorbimento ottico e dello scattering del fascio incidente sul substrato e dà luogo a deposizione sulle pareti della camera o sulle ottiche di focalizzazione. Solitamente è preferibile trattare preventivamente mediante gas inerte, come argon o azoto, il sito di ablazione. Se il materiale da rimuovere presenta un basso coefficiente di assorbimento rispetto alla radiazione incidente, come ad esempio il diamante, ove possibile si procede a ricoprire la zona di ablazione con un'altra fase dello stesso materiale ottenibile mediante un trattamento termico ma dotata di migliori proprietà di assorbimento. Ad esempio, l'ablazione laser di un layer di grafite depositato sulla superficie del diamante induce la transizione di fase del diamante sottostante in grafite, permettendone la seguente rimozione.

La profondità fino a cui può avvenire l'ablazione dipende dalla profondità fino a cui il materiale riesce ad assorbire la radiazione incidente e dal calore di vaporizzazione del materiale stesso. La profondità di ablazione è inoltre anche funzione della densità di energia del fascio, della durata dell'impulso laser, e della lunghezza d'onda della radiazione. Normalmente i laser utilizzati per rimuovere materiale da una superficie sono laser impulsati ad eccimeri dotati di un basso duty cycle (cioè l'ampiezza

temporale dell'impulso è minore del tempo che intercorre tra un impulso e il successivo), ma dotati di una potenza di picco sufficientemente alta.

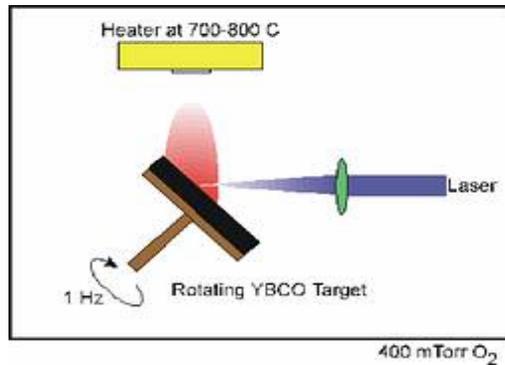


Fig. 5 Schema di un processo di ablazione laser

La scelta della lunghezza d'onda del laser risulta fondamentale nell'ottimizzazione del processo di ablazione, giacché la lunghezza d'onda a cui si accompagna la minima profondità di assorbimento assicura la cessione di una grande quantità di energia in un piccolo volume del materiale, garantendone così l'immediata evaporazione e ablazione.

Inoltre bisogna diminuire l'ampiezza temporale dell'impulso per massimizzare la potenza di picco e minimizzare di conseguenza la trasmissione di calore mediante conduzione al materiale circostante la zona di ablazione. Sempre con l'intento di minimizzare la conduzione di calore e rendere più efficiente il processo di ablazione, la velocità di ripetizione dell'impulso viene mantenuta molto alta. Infine si cerca di controllare la qualità del fascio, misurandone brillantezza, focalizzazione e omogeneità, giacché un fascio molto energetico è pressoché inutile se l'energia trasportata non viene rilasciata efficacemente sulla superficie da trattare.

Uno svantaggio di questa tecnica è rappresentato dalla possibilità che, una volta effettuata l'ablazione, la zona interessata dal riscaldamento subisca un veloce raffreddamento capace di provocarne un infragilimento. Quindi le alterate proprietà del materiale possono modificare le performance di un successivo trattamento di ablazione laser, ameno che non venga utilizzato una sorgente laser ad eccimeri in cui l'ampiezza temporale dell'impulso sia sufficientemente piccola da evitare il trasferimento di calore al di fuori della zona di ablazione.

Generalmente, migliori sono le proprietà termomeccaniche del materiale, maggiore risulta essere la zona interessata dal riscaldamento, e quindi maggiormente dannosi gli effetti che tale riscaldamento ha sul materiale. Inoltre in seguito al processo di ablazione, l'azione compressiva del getto di plasma del plume sul materiale fuso che

rimane al di sotto dello spot del laser provoca la deposizione forzata di tale materiale sulle regioni circostanti con conseguente ricontaminazione delle superfici. Per evitare questo inconveniente viene utilizzato un laser con maggiore potenza capace di convertire più velocemente materiale fuso in fase vapore accoppiato a impulsi di bassa durata capaci di perturbare il meno possibile la massa liquida.

Un altro fattore che riduce la qualità della superficie trattata, aumentando il fenomeno della ricontaminazione, è la rideposizione sulla superficie di particolato proveniente dalla regione di plume. Esso è costituito in larga parte da materiale eroso ricondensato se l'ablazione è sufficientemente profonda, ma anche da ossidi, nitruri e altri contaminanti, e da prodotti ottenuti dall'interazione del plume con il materiale eroso. Chiaramente questa tecnica risulta sconsigliabile se non perfettamente controllata per la rimozione di layer superficiali dei cristalli di TeO_2 , giacché fungendo da misuratori bolometrici devono presentare una struttura cristallina in prossimità della superficie altamente ordinata e un'abbondanza relativa dell'isotopo ^{130}Te pari a quella naturale.

Pulizia ed erosione mediante plasma reattivo

Il processo di pulizia mediante specie reattive utilizza speci reattive nel plasma capaci di reagire con la superficie a dare specie volatili senza che la superficie del substrato raggiunga le alte temperature dei processi di pulizia mediante gas reattivi e senza che vengano lasciati residui di contaminanti sulla superficie.

Generalmente ossigeno e idrogeno e specie contenenti fluoro, come SF_6 , CF_4 , CHF_3 o C_2F_6 , o cloro, come HCl , CCl_4 o BCl_3 , vengono utilizzate per produrre i plasmi reattivi.

Tipicamente questa tipologia di processo di pulizia viene specificamente utilizzata per rimuovere lo strato di ossido formatosi sulla superficie, giacché la velocità di etching rispetto al materiale del substrato è da considerarsi troppo bassa. Ad esempio, plasmi di ossigeno o aria sono molto efficienti nella rimozione le molecole di idrocarburi e di acqua adsorbite sulla superficie. Le molecole di ossigeno dopo essere state dissociate nel plasma mediante bombardamento elettronico, si ionizzano e bombardano la superficie distruggendo i legami chimici e creando dei siti attivi. Inoltre le reazioni chimiche e il conseguente desorbimento delle specie prodotte sono energeticamente assistite dal plasma in prossimità della superficie.

In genere in un sistema di *plasma etching* viene utilizzata una sorgente di potenza in RF alla frequenza di circa 10 MHz e si pone a massa il substrato da trattare al di fuori della regione di generazione del plasma. In questa configurazione asimmetrica, la superficie, caricandosi negativamente rispetto al plasma (potenziale di *sheath*), riesce a estrarre un flusso di ioni dal plasma. Aumentando la potenza del generatore, il potenziale dello strato di fronte al substrato passa da alcuni volt alle decine di volt.

Conseguentemente, mentre nel primo caso l'energia degli ioni incidenti è bassa, nel secondo il substrato viene bombardato non solo da ioni ma anche da specie eccitate, specie termicamente attivate, fotoni ad alta energia (UV e in opportune condizioni raggi X leggeri) che rilasciano efficacemente la loro energia quando colpiscono la superficie.

I sistemi che operano plasma reattivo, devono essere costruiti per sopportare la corrosione, giacché fanno uso di gas particolarmente aggressivi, ed essere dotati di un sistema di pompaggio capace di eliminare il particolato formatosi durante il processo. Inoltre le pressioni di lavoro si attestano intorno a 1 mtorr, dato che nelle scariche RF la ionizzazione per impatto elettronico è un processo molto efficiente.

Generalmente per rimuovere il layer superficiale contenente Cu_2O , CuO , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ e CuCO_3 formatosi sulla superficie di rame che entra in contatto con l'atmosfera si utilizza un plasma a idrogeno coadiuvato da un trattamento termico in vuoto [3]. Tale processo risulta essere efficiente se la temperatura del substrato è maggiore di 150°C , giacché gli atomi di idrogeno possiedono sufficiente energia di attivazione per ridurre l'ossido di rame. Come prodotti secondari della riduzione dell'ossido di rame vengono a formarsi molecole d'acqua e di anidride carbonica, in seguito eliminate mediante il trattamento termico. Inoltre è consigliabile mantenere la densità e la temperatura elettronica bassa in modo che le molecole contenenti le impurezze siano facilmente evacuate senza dissociarsi, ionizzarsi o ridepositarsi sul substrato.

Nel caso si voglia trattare il rame mediante un gas reattivo contenente cloro, è necessario rimuovere mediante un trattamento termico al di sopra di 200°C i residui di CuCl_2 presenti sulla superficie. Inoltre per aumentare la velocità di erosione del plasma, viene mescolato al gas contenente cloro dell'ossigeno che promuove la formazione di cloro atomico e ossida la superficie del substrato. Si consiglia anche di diluire la miscela di gas con elio per aumentare la conduttività termica del plasma, diminuendo così la temperatura del substrato durante il processo di etching.

Recenti studi [4] dimostrano che il plasma reattivo a pressione ambiente rimuove selettivamente grosse contaminazioni di elementi transuranici dalla superficie di metalli.

Si genera un plasma applicando una scarica RF tra due elettrodi cilindrici concentrici tra i quali viene precedentemente fatta fluire una miscela di gas reattivi e inerti (in genere CF_4 e O_2 con Ar o He). La diagnostica rivela che il gas è debolmente ionizzato (densità di particelle cariche 10^{11} cm^{-3} , la temperatura elettronica è intorno a 2 eV e la temperatura dei neutri cade nell'intervallo tra 300 e 450 K. Tuttavia modulando la frazione di gas reattivo nella miscela è possibile ottenere un flusso di atomi di O e F dell'ordine di 10^{15} cm^{-3} che incide sulla superficie da trattare, promuovendo un rapido processo di etching (4 nm/min).

Questa metodologia, anche se applicata specificatamente per la rimozione di contaminanti radioattivi presenti in concentrazioni due o tre ordini di grandezza superiori a quelle presenti nella componentistica di CUORE, mette in evidenza che il processo di R&D del progetto CUORE deve verificare la fattibilità della pulizia mediante plasma reattivo.

Pulizia mediante plasma

I plasmi vengono utilizzati per pulire le superfici di un substrato nella stessa maniera in cui vengono utilizzati per trattare le pareti di un sistema di deposizione o da vuoto in generale. Ad esempio, in alcuni sistemi di deposizione PVD che normalmente non utilizzano il plasma, viene inserito una barra o un piatto metallico che deve fungere da anodo o catodo di una *glow-discharge*. Più è estesa la superficie dell'elettrodo, migliore risulta la distribuzione di plasma nel sistema e di conseguenza più uniforme risulta il processo di pulizia.

Per generare il plasma possono essere utilizzati sia gas inerti che gas contenenti specie reattive capaci di formare specie volatili interagendo con i contaminanti presenti sulla superficie.

In questa configurazione, su di una superficie posta in contatto con il plasma ottenuto da un gas inerte si sviluppa uno strato catodico capace di accelerare gli ioni dal plasma. Tali ioni attraversando lo strato acquistano energia sufficiente solamente ad attivare il processo di desorbimento delle specie contaminanti, quali acqua o idrocarburi (*ion scrubbing*).

La descrizione del processo di erosione o pulizia mediante un plasma reattivo è del tutto simile a quella fatta al punto precedente. Ancora la superficie in contatto con il plasma acquista un potenziale negativo rispetto al plasma (polarizzazione indotta). Gli

ioni, insieme ai neutri e ad altre specie attivate, delle specie del gas reattivo (in genere ossigeno o aria) bombardano la superficie producendo delle specie volatili reagendo con i contaminanti (pulizia) o con il materiale del substrato (etching).

Il parametro da ottimizzare utilizzando queste tecniche è l'uniformità del plasma che interagisce con la superficie. In genere la configurazione a magnetron presenta un'alta anisotropia della distribuzione del plasma, a meno che non si utilizzino magnetron planari rettangolari in cui il substrato viene fatto muovere. Per il progetto CUORE sarebbe opportuno adottare una configurazione a magnetron in cui siano ai campi elettromagnetici a muoversi per garantire etching uniforme, senza danneggiamento, del substrato.

Il materiale eroso dal substrato può depositarsi su altre zone del sistema di deposizione ove siano presenti differenti parametri che descrivono il plasma. Questo può avere un effetto dannoso sul sistema di manipolazione del gas e di pompaggio con conseguente aumento della probabilità di rideposizione di particolato contaminante sul substrato.

Erosione mediante sputtering

L'erosione mediante *sputtering* utilizza la rimozione fisica ("sputtering" in italiano prende il nome di polverizzazione catodica) del materiale del substrato, e quindi dei contaminanti in esso contenuti, per mezzo del trasferimento di energia e di quantità di moto da parte degli ioni incidenti provenienti dal plasma.

Sebbene sembri essere una tecnica di erosione universalmente impiegabile, alcuni tipi di contaminanti superficiali, come ad esempio particelle e inclusioni di composti inorganici, risultano difficili da rimuovere proprio a causa della loro natura.

Questo tipo di processo viene facilmente implementato nei sistemi di deposizione di film sottili, giacché generalmente prima di depositare si procede a rimuovere lo strato contaminato del target in genere alimentato negativamente. Questa procedura risulta essere ideale per la pulizia dei target di rame, che vengono posti come catodo di un sistema di sputtering in dc. Invece i cristalli di TeO₂ vengono posti come target a massa di un sistema alimentato in rf cosicché vengano alternativamente bombardati da ioni ed elettroni in modo da evitare il caricamento superficiale del dielettrico. Tuttavia per evitare che i cristalli vengano danneggiati, è indispensabile accendere un plasma di bassa energia e densità di portatori di carica, tipicamente plasmi di elio.

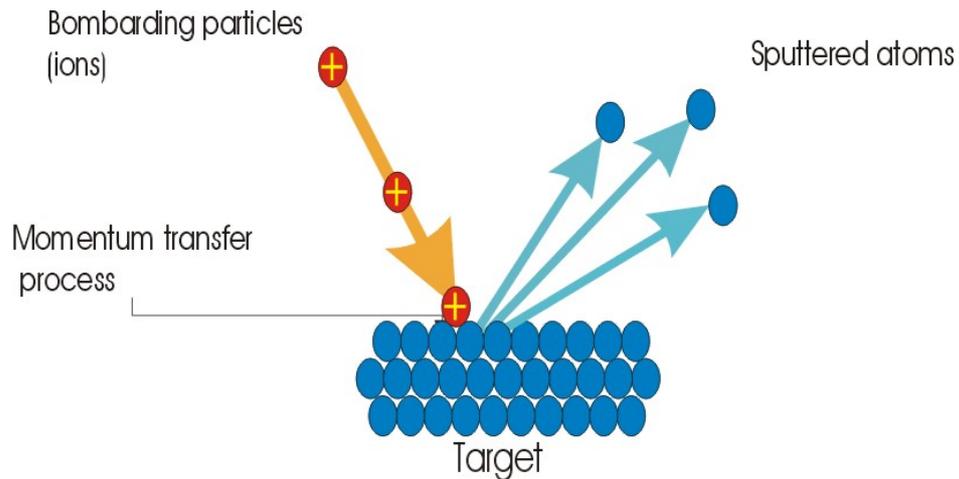


Fig. 6 Processo di sputtering etching.

Il gas incorporato dalla superficie durante il processo di sputtering, viene rilasciato mediante un trattamento termico.

Come detto altrove, un grave svantaggio della tecnica di pulizia mediante sputtering è l'interazione chimica dei contaminanti presenti nel gas, una volta attivati nel plasma, con le superfici appena trattate. Inoltre anche le specie che subiscono sputtering ritornano sulla superficie mediante rideposizione, mentre specie di contaminanti adsorbite sulla superficie vengono impiantate mediante "knock-on implantation".

Inoltre la resa di sputtering risulta fortemente dipendente dall'angolo di incidenza degli ioni sulla superficie del target: aumentare l'angolo di incidenza significa aumentare la resa di sputtering e di conseguenza rendere pronunciata la distribuzione angolare del materiale rimosso lungo la direzione speculare alla riflessione. Si può dimostrare che la resa assume un massimo per un angolo incidente rispetto la normale compreso tra 0° e 90° , dipendente dal materiale, dalla natura e dall'energia dello ione incidente.

Per evitare tutte queste problematiche legate alla tecnica dello sputtering, si preferisce rimuovere materiale superficiale mediante un fascio ionico in vuoto, giacché viene garantita la ridotta rideposizione del materiale eroso dal substrato e le contaminazioni gassose sono facilmente eliminate dal pompaggio.

Pulizia mediante fascio ionico

Con lo scopo di operare erosione (o deposizione) mediante sputtering da una sorgente ionica, si estrae fascio ionico di un gas inerte per bombardare un target, come mostrato in figura 6.

Per ottenere la densità di corrente necessaria per operare sputtering, solitamente viene utilizzata la ionizzazione per impatto elettronico in un plasma ottenuto da una scarica catodica a una pressione maggiore di 10^{-4} torr. Generalmente sono presenti delle griglie che permettono l'accelerazione degli ioni. Dalla teoria dei processi di generazione del plasma [5], la massima densità di corrente che può essere estratta tra due elettrodi posti a una distanza d è data da $jaV^{3/2}/d^2$, equazione di Child-Langmuir per strati in cui non avvengono collisioni. Inserendo un valore ragionevole per la distanza tra gli elettrodi, si può ottenere una densità di corrente di circa 1 mA/cm^2 applicando un potenziale di 1000 V.

Le griglie di estrazione vengono utilizzate anche per modificare le conduttanze del pompaggio, in modo che nella camera di processo possa mantenersi una pressione minore di 10^{-5} torr, che garantisce le condizioni per un flusso molecolare. Dopo l'estrazione, il fascio di ioni carichi positivamente tende a divergere a causa della repulsione coulombiana. Questo inconveniente può essere evitato ponendo in prossimità della sorgente un *filamento di neutralizzazione*, capace di emettere elettroni per effetto termoionico, una volta riscaldato, neutralizzando parzialmente il fascio. In questo modo è possibile bombardare anche isolanti senza che si carichino superficialmente, come i cristalli di ossido di tellurio.

Utilizzare un fascio ionico per operare etching invece che una sorgente di sputtering comporta sostanzialmente un miglior controllo dei parametri del processo. Infatti è possibile controllare l'angolo di incidenza, la corrente e l'energia del fascio indipendentemente dal target da erodere. Inoltre la bassa pressione di processo in camera minimizza la rideposizione del materiale eroso per scattering con la fase gassosa e la presenza di un fascio monocromatico permette lo studio dei processi di impatto ionico, resa di sputtering, etc.

2.4 Protocollo di pulizia proposto

In base allo studio della letteratura sopra riportato e all'esperienza acquisita dai laboratori LNL-INFN sui trattamenti superficiali, si procede a definire un protocollo di pulizia contenente le metodologie che sembrano più indicate ad abbassare il livello dei contaminanti radioattivi superficiali della componentistica del rivelatore CUORE entro un valore che permetta misurare un conteggio di fondo inferiore a 0.01 conteggi/(keV×kg×anno).

In particolare per i frame in rame si propone la seguente procedura da applicare immediatamente dopo la loro fabbricazione

- Sgrassamento con saponi
- Burattatura con abrasivi a basso contenuto di contaminanti radioattivi
- Risciacquo in acqua deionizzata
- Bright dipping
- Risciacquo in acqua deionizzata
- Elettropulitura
- Risciacquo in acqua deionizzata
- Risciacquo mediante ultrasuoni
- Etching chimico
- Passivazione del rame
- Risciacquo in acqua deionizzata
- Risciacquo mediante ultrasuoni
- Asciugatura
- Degassamento in vuoto
- Sputtering mediante plasma o fascio ionico
- Immagazzinamento in un ambiente con atmosfera controllata
-

Per la pulizia dei cristalli di TeO₂ si propone la seguente procedura da applicare dopo la loro fabbricazione

- Burattatura mediante abrasivi a basso contenuto di contaminanti radioattivi
- Risciacquo mediante soluzione contenente alcool

- Erosione mediante sputtering rf a bassa potenza in atmosfera a bassa pressione di elio
- Erosione mediante ion-beam
- Immagazzinamento in un ambiente con atmosfera controllata

Durante questo lavoro di tesi, si è deciso di studiare approfonditamente alcuni passi delle procedure sopra elencate per verificarne l'effettiva validità. In particolare si è deciso di costruire una facility in cui poter operare i processi di plasma etching, plasma sputtering e ion-beam sputtering in condizioni di atmosfera controllata. Specificatamente, dato il basso grado di ricontaminazione indotto, la facile controllabilità e la possibilità di applicazione a prescindere dal target del metodo di erosione per fascio ionico, si è operato per lo studio, progettazione e costruzione di sorgenti ioniche da implementare nel processo di pulizia.

BIBLIOGRAFIA

- [1] D.M. Turley, L.E. Samuels *Metallography* 14, 275 (1981) and Turley and Samuels; *J Iron and Steel Inst*, 186 (1957) 211.
- [2] Borexino collaboration, *Nucl. Instr. And Meth. In Phys. Res. A* 406 (1998), 411.
- [3] M. R. Baklanov, D. G. Shamiryan, Zs. Tokei, G. P. Beyer, T. Conard, S. Vanhaelemeersch, and K. Maex, *Characterization of Cu surface cleaning by hydrogen plasma*, *J. Vac. Sci. Technol. B* 19 (A), Jul/Aug 2001.
- [4] Robert F. Hicks, Hans W. Herrmann, Final report *Atmospheric-Pressure Plasma Cleaning of Contaminated Surfaces*.
- [5] F. F. Chen, *Introduction to Plasma Physics and Controlled Fusion, Volume 1: Plasma Physics*, 2nd edition (Plenum Press, New York, 1984).

Capitolo 3

Le sorgenti ioniche

3.1 Introduzione

Le sorgenti ioniche mostrano un'ampia gamma di applicazioni nei più disparati campi della ricerca: separazione di massa, impiantazione ionica, trattamenti superficiali, propulsione spaziale, acceleratori per la fisica nucleare e delle particelle. Chiaramente quelli che vengono modificati sono i parametri di utilizzo e le performance delle varie sorgenti ioniche utilizzate: ad esempio, gli acceleratori di particelle necessitano di fasci focalizzati dotati di una corrente dell'ordine delle centinaia di mA, mentre la deposizione ionica assistita richiede fasci non focalizzati che presentino una corrente inferiore al centinaio di mA.

Questo capitolo cerca di dare offrire al lettore una panoramica non esaustiva delle molteplici sorgenti ioniche utilizzate, specificandone le peculiarità, in modo da rendere esplicite le ragioni che hanno portato lo scrivente alla costruzione di una specifica sorgente.

3.2 Principi di produzione di ioni positivi

Ioni positivi possono essere prodotti utilizzando fotoni, elettroni o una superficie di contatto calda per fornire l'opportuna energia di ionizzazione. Per semplicità, ma anche in visione del lavoro svolto in seguito, si considera solamente la ionizzazione mediante elettroni. Il tipico processo di ionizzazione:



o per gli ioni dotati di carica multipla



assumendo che la ionizzazione avvenga a discapito solamente della shell più esterna e che vengano trascurati altri processi, come l'emissione di elettroni Auger, etc.

Giacché in un plasma specie cariche positivamente e negativamente sussistono pressoché nelle stesse proporzioni, insieme a neutri non ionizzati, estrarre e accelerare specie cariche da un plasma sembra essere la modalità più semplice per ottenere una sorgente ionica. Tuttavia, essendo necessario per la maggior parte delle applicazioni ottenere un fascio dotato di una buona qualità ottica e di una appropriata intensità di corrente, il *design* e l'ottimizzazione di una sorgente ionica sono indispensabili.

Come detto la ionizzazione di neutri mediante bombardamento elettronico risulta essere metodo più generale per aumentare la densità del plasma. Elettroni altamente energetici avvicinandosi entro una certa distanza, o semplicemente collidendoci contro, ad elettroni appartenenti a shell di atomi, riescono a dotarli dell'energia necessaria per farli transire ad orbite superiori metastabili o perfino per espellerli completamente dall'atomo, se l'elettrone incidente è dotato di un'energia pari ad almeno l'energia di ionizzazione. Notoriamente, rimuovere ulteriori elettroni dallo ione diventa sempre più difficoltoso, giacché aumenta parimenti con la progressiva ionizzazione anche l'energia di legame tra gli elettroni rimasti nello ione e il nucleo positivo.

In Fig.1 vengono riportate le energie di ionizzazione in funzione della carica nucleare per diversi stati di ionizzazione. In Fig.2 vengono riportate le sezioni d'urto di ionizzazione in funzione dell'energia degli elettroni incidenti per differenti stati di carica dell'argon. Come si può notare dopo un rapido aumento, la sezione d'urto per un determinato stato di carica raggiunge il suo massimo intorno a valore pari a tre volte il potenziale di ionizzazione, per decrescere quindi lentamente con l'aumentare dell'energia degli elettroni incidenti. Inoltre essa decresce con l'aumentare dello stato di carica. Quindi la maggiore probabilità di ottenere ioni con uno specifico stato di carica si ha per elettroni incidenti dotati di energia pari a circa tre volte l'energia di ionizzazione dello ione. In particolare, questo significa un'energia pari a circa 10-40 eV per gli ioni a ionizzazione singola, alcune centinaia di eV per gli ioni a ionizzazione multipla e alcune decine di KeV per gli ioni altamente ionizzati.

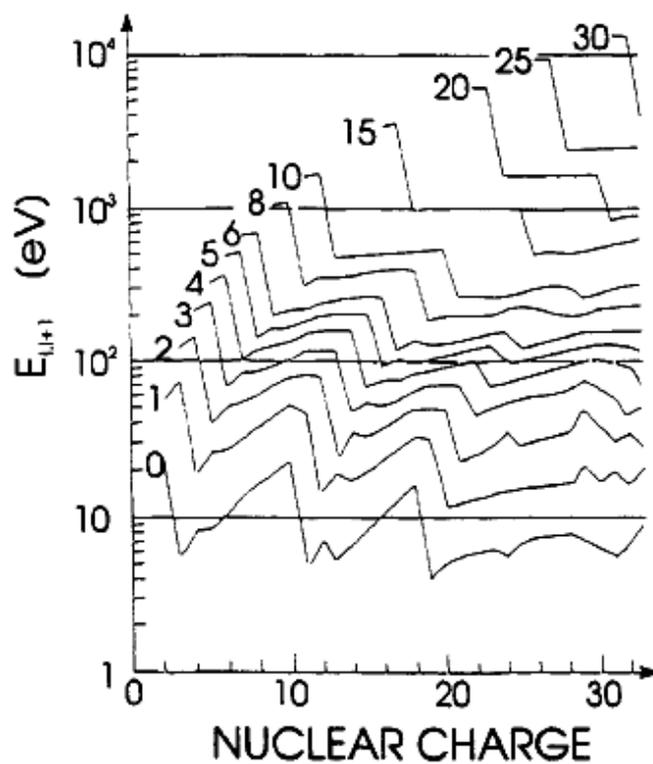


Fig.1 Energie di ionizzazione per elementi fino a carica nucleare pari a 30 (ogni processo di ionizzazione coinvolge l'espulsione di un singolo elettrone).

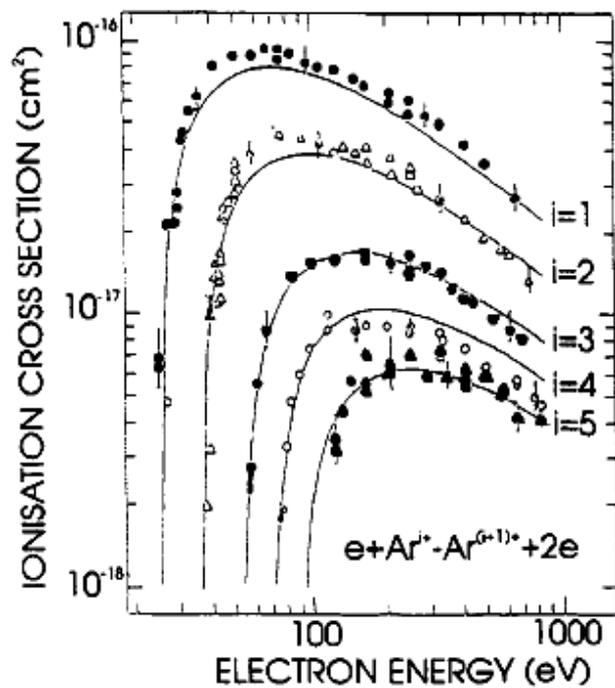


Fig.2 Sezione d'urto di ionizzazione in funzione dell'energia degli elettroni incidenti per diversi stati di carica degli ioni ottenuti

Il tempo necessario ad un atomo per raggiungere un determinato stato di carica dipende dalla sua sezione d'urto di ionizzazione e dalla densità di corrente elettronica.

Tuttavia, altri processi parassiti competono con il processo di ionizzazione, come ad esempio i processi di diffusione dell'elettrone incidente al di fuori del volume di ionizzazione o di scambio di carica tra neutri.

Quindi, l'evoluzione temporale della distribuzione dello stato di carica può essere calcolata mediante la seguente equazione differenziale [1]:

$$dn_0/dt = n_0\sigma_{0,1}j_e \quad (3a)$$

e

$$dn_i/dt = n_{i-1}\sigma_{i-1,i}j_e - n_i\sigma_{i,i+1}j_e - n_i/\tau_c(i) \quad (3b)$$

ove

n_0 è la densità di neutri

n_i è la densità di ioni nello stato di carica i

$\sigma_{i-1,i}$ è la sezione d'urto del processo di ionizzazione dallo stato a carica i allo stato di carica $i-1$

j_e è la densità di carica elettronica

$\tau_c(i)$ è il tempo di vita dello stato di carica i , prima di una ulteriore ionizzazione

La distribuzione dello stato di carica è largamente determinata da σ , cioè dall'energia degli elettroni, e da $j_e\tau_c$, cioè dal prodotto della densità di corrente elettronica e del tempo di vita.

Mediante opportuni confinamenti elettrici e magnetici, il tempo di vita, che può essere pure inteso come al tempo impiegato dall'elettrone per essere diffuso al di fuori della sfera di ionizzazione, può passare da alcuni μ s a centinaia di ms, supponendo trascurabile lo scambio di carica tra neutri. Il tempo di vita si riduce ad alcune decine di ms se si lavora a pressioni comprese nell'intervallo 10^{-6} - 10^{-7} torr [2].

Dall'equazioni sopra riportate possono essere tratte le seguenti conclusioni:

- alti valori di σ_0 e di j_e comportano alte correnti ioniche, ma non alti stati di carica essendo troppo corto τ_c
- alte energie elettroniche, basse pressioni e lunghi tempi di vita sono necessari per ottenere alti stati di carica

Quanto appena dedotto dall'equazione di evoluzione temporale della distribuzione dello stato di carica può essere esemplificato nel diagramma riportato in Fig.3, ove $n_e\tau_c = j_e\tau_c/v_e$ con v_e pari alla velocità dell'elettrone viene posto in ascissa.

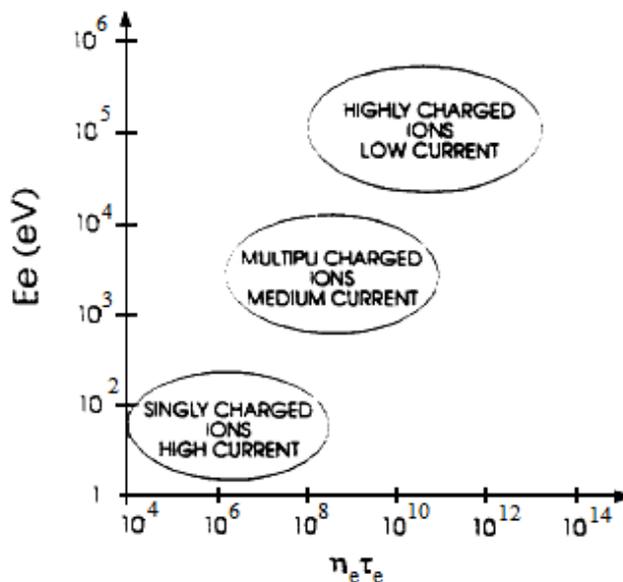


Fig.3 Parametri di utilizzo di diverse categorie di sorgenti ioniche. Energia elettronica in funzione del prodotto tra la densità elettronica e il tempo di vita dello stato di carica

3.3 Sorgenti di ioni positivi

3.3.1 Sorgente ionica a filamento

Nella sua versione più semplificata, una sorgente ionica ad alta corrente consiste in un catodo filamentare, circondato da un anodo cilindrico o cubico, a cui si fa corrispondere in posizione diametralmente opposta sull'elettrodo piano che si affaccia al catodo che si affaccia ad una apertura una apertura di estrazione (Fig.4). Gli elettrodi piani E_1 ed E_2 possono trovarsi allo stesso potenziale dell'anodo, a potenziale flottante oppure a un potenziale prossimo a quello del catodo in modo da aumentare il grado di ionizzazione riflettendo indietro gli elettroni.

La scarica è innescata ad una pressione del gas di processo compresa tra 10^{-1} e 10^{-3} torr. L'ampia superficie dell'anodo, tipica di questo tipo di sorgente, rende molto alta la corrente di scarica. Tuttavia utilizzando magneti permanenti in configurazioni a molte cuspidi è possibile ottenere plasmi più omogenei e stabili che richiedono correnti di innesco più basse.

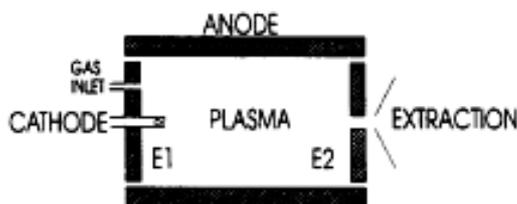


Fig.4 Rappresentazione schematica di una sorgente ad alta corrente. Gli elettrodi E_1 ed E_2 possono essere parte dell'anodo, flottanti o prossimi al potenziale del catodo.

Infatti la camera di accensione del plasma viene circondata da magneti permanenti che mostrano polarità di segno opposto (Fig.5) in modo da creare una configurazione cosiddetta di campo magnetico minimo capace di ridurre la superficie effettiva dell'anodo [3]. In Fig.6 è riportato lo schema di una sorgente a simmetria cilindrica dotata di una configurazione multipolare che presenta come parametri di innesco una corrente pari a 20-150 A e una tensione pari a 10-100 V: essa è stata sviluppata per l'estrazione di correnti intense (100 mA) di ioni singolarmente carichi.

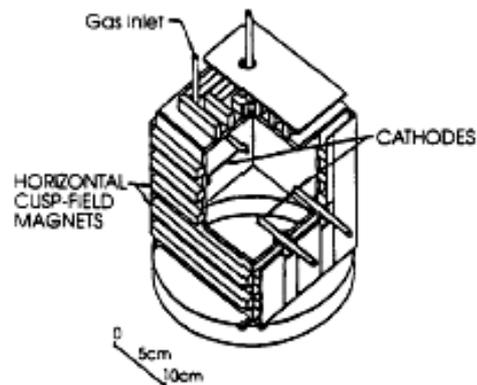


Fig.5 Sorgente ionica a multi-cuspide. L'estrazione degli ioni è verso il basso

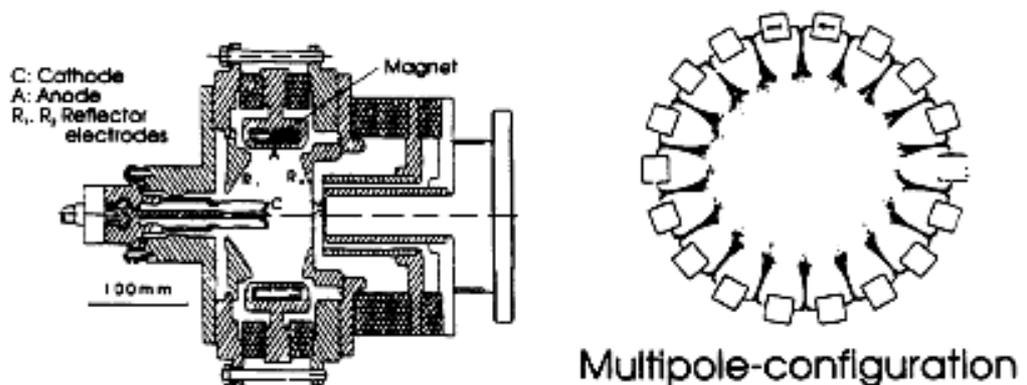


Fig.6 Sorgente ionica cilindrica con configurazione multipolare

3.3.2 Sorgente ionica a microonde

Plasmi densi possono anche essere ottenuti mediante scariche nelle radiofrequenze [4] o mediante scariche nelle microonde in opportuni campi magnetici [5], evitando in questa maniera l'utilizzo del filamento per aumentare il grado di ionizzazione del plasma. Le sorgenti a microonde possono operare in due modalità distinte: una denominata ECR (electron cyclotron resonance) che lavora in un regime di basse

pressioni producendo ioni a carica multipla, l'altra che lavora in condizioni di non risonanza nell'intervallo di pressioni 10^{-3} - 10^{-1} torr producendo alte correnti di ioni a carica singola [6].

Nel secondo caso le densità di correnti ioniche estraibili sono proporzionali al prodotto della densità elettronica n_e e alla radice quadrata della temperatura elettronica T_e . Entrambi i parametri risultano essere direttamente proporzionali alla potenza della radiazione in microonde.

Le sorgenti ioniche a microonde rispetto a quelle a radiofrequenza garantiscono fasci ionici di maggiore corrente e minore energia, giacché gli ioni non sono accelerati dal campo elettrico delle microonde.

Le microonde (tipicamente 2.45 GHz) vengono introdotte nella camera di processo mediante un cavo coassiale o una finestra trasparente alle microonde su cui termina una guida d'onda rettangolare. In Fig. 7 viene riportato schema di questo tipo di sorgenti, in cui un fascio di ioni ossigeno di corrente pari a 270 mA viene estratto da un'area di 3.7 cm^2 .

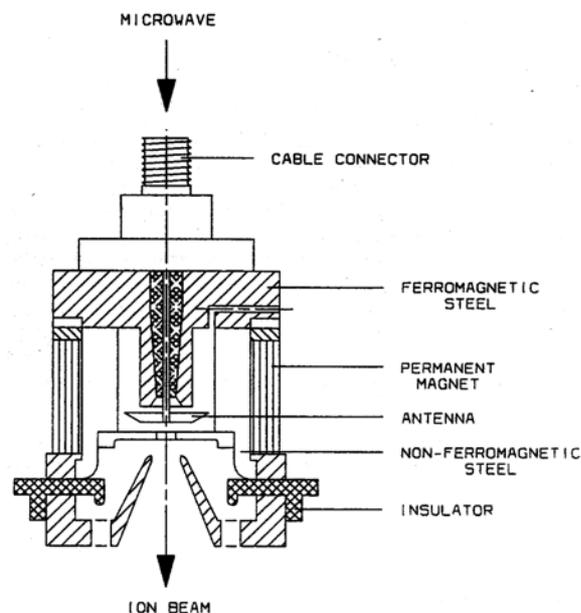


Fig.7 Sorgente a microonde

3.3.3 Sorgente ionica duoplasmatron

La corrente estratta da una sorgente ionica dipende dalla densità del plasma in prossimità della regione di estrazione. Ridurre il volume entro cui innescare la scarica significa non solo aumentare la densità del plasma ma anche aumentare l'energia degli elettroni primari di ionizzazione, giacché viene pure aumentata la differenza di

potenziale entro il volume di innesco. Nella struttura della sorgente si introduce un elettrodo intermedio costituito da materiale ferromagnetico in prossimità del catodo filamentare.

Un'ulteriore restrizione del volume con conseguente aumento dell'energia degli elettroni può essere ottenuta introducendo un intenso campo magnetico attorno al volume di innesco della scarica. Variando il potenziale di innesco e l'intensità del campo magnetico si ottengono le condizioni ottimali di estrazione.

In Fig. 8 è riportato una distribuzione ideale del potenziale entro la regione di costrizione.

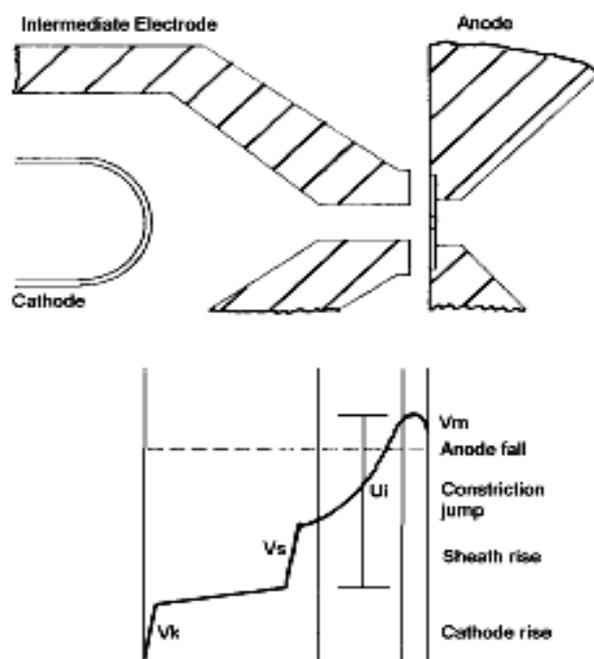


Fig.8 Regione di scarica di un duoplasmatron e variazione del potenziale attraverso la regione

A causa della costrizione della scarica, lungo la colonna di plasma viene a crearsi un gradiente di pressione dei neutri e di densità del plasma, con la conseguente formazione di interfacce tra regioni differenti. In particolare l'estrazione degli ioni attraverso una piccola apertura attraverso l'anodo è permessa e facilitata poiché il plasma in prossimità dell'anodo risulta essere dotato di un potenziale maggiore e mostrare un altro grado di ionizzazione [7].

Le tipiche tensioni e correnti di scarica che permettono la formazione di ioni a carica multipla sono rispettivamente pari a 250 V e 20 A, da cui si può ricavare che la densità di corrente elettronica è pari a 100 mA/cm². La pressione del gas di processo deve

essere mantenuta intorno a 10^{-2} - 10^{-3} torr. Tuttavia, essendo il tempo di vita dell'ordine dei μ s, la massima carica ottenibile è minore di +10.

3.3.5 Sorgente ionica PIG (*Penning Ion Gauge*)

È noto che operando a pressioni di circa 10^{-1} mbar e con tensioni di circa 1 kV è possibile innescare una scarica pressoché con qualsiasi configurazione degli elettrodi. Tuttavia tale scarica risulta troppo instabile per essere utilizzata.

Per rendere più stabile il plasma, abbassando la pressione di lavoro e la tensione della scarica di innesco si utilizza la seguente configurazione.

Si applica un campo magnetico lungo l'asse di un anodo a simmetria cilindrica e perpendicolarmente a un catodo emettitore di elettroni per effetto termoionico. In questo modo si induce un confinamento magnetico, denominato *specchio magnetico*, che permette agli elettroni una volta innescata la scarica di percorrere orbite cicloidali prima di arrivare all'anodo. Conseguentemente, essendo aumentata la probabilità degli elettroni di ionizzare i neutri, aumenta anche la densità del plasma.

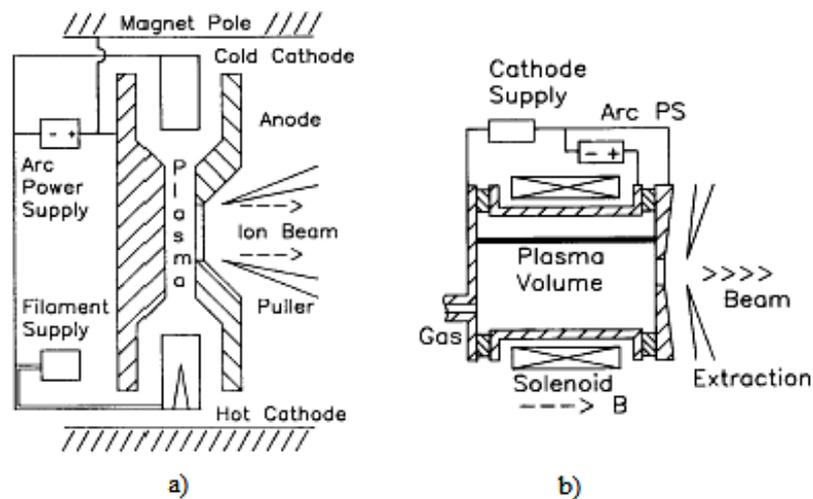


Fig.9. In a) è riportata una sorgente ionica del tipo Penning a catodo caldo. In b) la sorgente ionica diventa un magnetron avendo posto l'emettitore di elettroni parallelo al campo magnetico.

Gli ioni vengono estratti sia assialmente mediante un'apertura nel catodo che radialmente mediante una fenditura nell'anodo (Fig.9), utilizzando contemporaneamente il campo magnetico per analizzare la carica degli ioni.

Per ottenere il massimo valore della sezione d'urto di ionizzazione, e quindi la massima velocità di produzione degli ioni, l'energia degli elettroni deve essere da 3 a 5 volte l'energia necessaria a ionizzare singolarmente lo stato di carica considerato. Perciò

risulta vantaggioso riuscire a controllare l'impedenza dell'arco e l'energia degli elettroni.

Questa configurazione della scarica, denominata scarica di Penning, viene utilizzata in numerose sorgenti sia a catodo freddo che dotate di emettitore termoionico prevalentemente per estrarre ioni leggeri dotati di bassa carica.

3.3.6 Sorgenti ioniche *grid-less*

Caratteristica fondamentale delle sorgenti *grid-less* è quella di garantire correnti del fascio alte senza necessitare di particolari condizioni di mantenimento. Inoltre esse risultano essere semplici da progettare e non soffrono degli inconvenienti dovuti alle aberrazioni di carica spaziale, che invece impongono un limite superiore alle correnti dei fasci ionici estratti da sorgenti dotate di griglie.

Sorgenti a catodo freddo

In Fig. 9 viene riportata la sezione di una tipica sorgente a a catodo freddo.

Essa consiste essenzialmente in un anodo di molibdeno circondato da una cavità in alluminio entro la quale viene inserito un magnete cilindrico

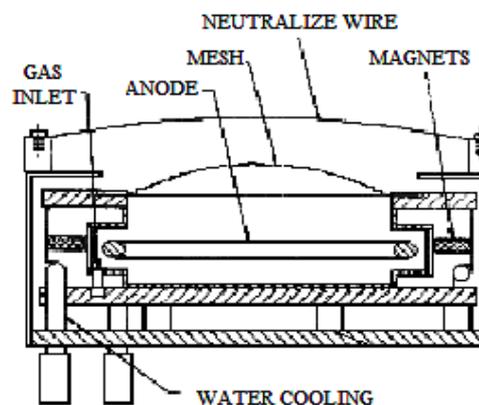


Fig.9 Sezione di una sorgente a catodo freddo

Il gas viene introdotto all'interno della camera della sorgente attraverso sei piccoli orifizi posti al di sotto dell'anodo anulare dopo averne controllato il flusso mediante una valvola. La sorgente viene raffreddata con acqua e può essere polarizzata per compensare il potenziale dell'intero sistema rispetto alla terra.

Il filamento di tungsteno posto nella zona di estrazione, che funge da neutralizzatore, può presentare un tempo di vita maggiore di 10 ore se alimentato dalla

corrente massima sopportabile (20 A). La sua sostituzione risulta essere molto più semplice e meno costosa rispetto alla sostituzione delle griglie usurate di una sorgente Kaufman. Rispetto a tale tipologia di sorgente, essa inoltre richiede l'utilizzo di al massimo tre alimentatori: uno in corrente per il filamento, uno in tensione per la scarica e uno in tensione per la polarizzazione, la quale tuttavia può essere trascurata senza che il funzionamento dell'intera sorgente venga meno.

Il comportamento di una sorgente a catodo freddo dipende fortemente dalla pressione e dal flusso del gas di processo entro la cavità, dall'emissione del neutralizzatore e dalle condizioni di pulizia di tutte le superfici in contatto con il plasma.

Risulta necessario, quindi, eliminare il materiale che si deposita sulle superfici interne in seguito a un utilizzo prolungato.

Si assume con buona approssimazione che in questo tipo di sorgenti la corrente di innesco vari linearmente con la densità di corrente misurata del fascio estratto.

Inoltre, il potenziale di innesco dipende fondamentalmente dall'intensità di corrente applicata tra anodo e catodo, come si osserva per altre tipologie di sorgente.

Sorgenti end-Hall

Questa tipologia di sorgente presenta molte similitudini con la sorgente a catodo freddo descritta precedentemente. In Fig.10 viene riportata lo schema generale della sorgente così come è stato disegnato da Kaufman e Robinson [8].

Dopo aver introdotto attraverso delle fenditure nell'anodo un flusso controllato di gas, la scarica viene innescata applicando una tensione molto alta all'anodo. Il grado di ionizzazione del plasma viene aumentato mediante un opportuno bombardamento elettronico, che viene indotto dal catodo filamentare riscaldato mediante una corrente AC e reso efficiente da un campo magnetico assiale applicato in prossimità dell'anodo.

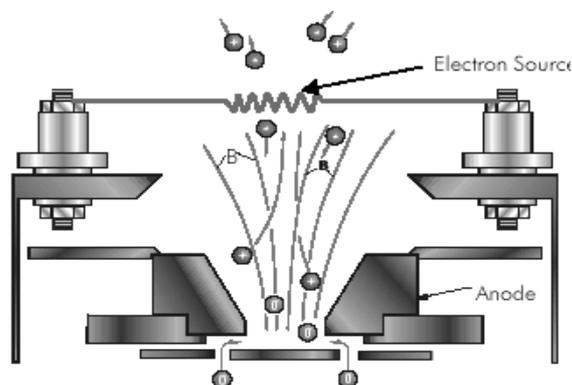


Fig 10. Schema rappresentativo di una sorgente end-Hall

La maggior parte del plasma si forma in prossimità dell'apertura dell'anodo, essendo la densità dei neutri massima in questa regione. Gli ioni così formati durante la fase di accelerazione verso il catodo, vengono deviati verso l'asse della sorgente.

Di conseguenza, giacché l'energia e la traiettoria del singolo ione dipende fortemente dalla zona in cui avviene la ionizzazione all'interno della sorgente, il fascio estratto è divergente e dotato di una distribuzione in energia assolutamente non monocromatica.

Inoltre il flusso di elettroni proveniente dal catodo riscaldato funge da neutralizzatore del fascio estratto, diminuendone così l'eccessiva divergenza introdotta dalla repulsione elettrostatica.

Risulta evidente come il catodo di una sorgente end-Hall sia molto simile per struttura e funzione al neutralizzatore utilizzato in una sorgente a catodo freddo. Inoltre anche la geometria del campo magnetico e la posizione dell'immissione del gas all'interno della camera sono pressoché identiche. Anche la configurazione dell'anodo, che pure risulta differente nel dettaglio, è del tutto simile nelle funzioni. La maggiore differenza tra i due tipi di sorgente sembra essere che la zona di espansione del gas introdotto è minore nel caso della sorgente end-Hall, con conseguente diminuzione della pressione di innesco del gas nella camera.

3.4 Estrazione del fascio da una sorgente di plasma

Gran parte delle sorgenti considerate sopra sono sorgenti di plasma, dalle quali gli ioni sono estratti attraverso fenditure o aperture circolari applicando un potenziale.

I principi di costruzione delle ottiche ioniche sono del tutto simili a quelli utilizzati nella trattazione di fasci di elettroni. Essendo tuttavia la trattazione molto vasta, di seguito vengono riportati solamente alcuni dei concetti fondamentali che si ritengono più interessanti rispetto al lavoro svolto in questo elaborato di tesi, rimandando quindi il lettore a trattazioni più complete [9,10].

In un modello ideale e semplificato [9], come quello riportato in Fig.11, gli ioni vengono estratti dalla interfaccia curva che viene a formarsi tra il plasma e l'elettrodo come effetto del bilanciamento tra la pressione del plasma e il potenziale applicato.

Ne consegue che gli ioni prima convergono avvicinandosi a questo elettrodo e quindi ne divergono allontanandosene, dopo avere attraversato l'apertura. Tale apertura nell'elettrodo funge da lente elettrostatica.

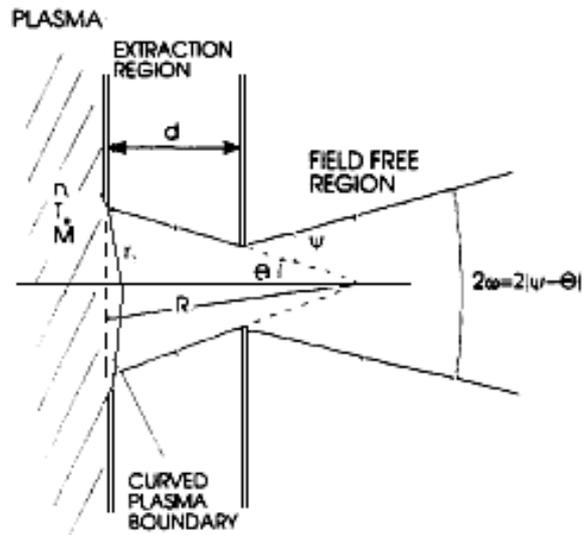


Fig. 11 Schema di una lente elettrostatica in prossimità della zona di estrazione

In un sistema a simmetria cilindrica, la densità di corrente ionica di saturazione J che può essere estratta dal plasma è

$$j_s = n_i e \sqrt{\frac{kT_e}{M}} \quad (4)$$

con $k=8.616 \times 10^{-5} [eV / K]$, che è la costante di Boltzmann, T_e è la temperatura dell' elettrone, e n_i è la densità ionica nel plasma. Quindi ne consegue che la massima corrente estraibile è pari a

$$I = \pi r_i^2 J_s \quad (5)$$

La corrente $I[A]$ è posta in relazione con la tensione applicata $U[V]$ mediante l'equazione

$$\frac{I}{U^{3/2}} \sqrt{\frac{m}{q^*}} = 1.72 * 10^{-7} \left(\frac{r_i}{d} \right)^2 \quad (6)$$

con $q = q^* \times 1.602 \times 10^{-19}$ C, essendo q^* lo stato di carica, e $m = u \times 1.6724 \times 10^{-24}$, essendo u la massa dello ione nelle unità di massa atomica, r_i il raggio di curvatura dell'interfaccia tra il plasma e il vuoto e d la distanza tra gli elettrodi tra i quali viene applicata al differenza di potenziale.

Seppure la tensione di rottura viene utilizzata per determinare teoricamente la distanza necessaria tra gli elettrodi, ne viene data una stima empirica per superfici piane e pulite mediante la relazione

$$d \geq 1.41 \times 10^{-2} \cdot \phi [kV]^{\frac{3}{2}} \quad (7)$$

Generalmente l'emittanza del fascio estratto è determinata dall'ampiezza e forma dell'area di emissione e dalla temperatura delle particelle emesse. L'emittanza longitudinale è data dalla temperatura delle particelle e dalla stabilità del potenziale di estrazione, perciò essa è nella maggior parte dei casi trascurabile, in special modo se applicati potenziali di estrazione maggiori di alcuni kV.

BIBLIOGRAFIA

- [1] H. Winter, B. Wolf, “*Plasma Physics 16*”,.(1974).
- [2] J.M.Loiseaux, “*Nucl. Phys. A 354*”, (1981).
- [3] J.D.Schneider et al, BNL-51134, 457, (Brookhaven 1979).
- [4] K.N.Leung, D.A.Bachman, D.D.Mc Donald, Proc. 1992 Europ.Part. Acc. Conf., Berlino (1992).
- [5] N.Sakudo, K.Tokiguchi, H.Koike, I.Kanomata, Rev.Sci. Instr. 48, 762 (1977).
- [6] N.Sakudo, Microwave Ion Sources, in Ref. (13), Ch 11, p. 229.
- [7] C.Lejeune, Nucl.Instr.Meth. 116, 417 (1974).
- [8] H.R.Kaufman, R.Robinson, Operation of Broad-Beam Sources, Sec. VI, Commonwealth Scientific Corp., Alexandria, VA, 1984.
- [9] J.R.Coupland, R.S.Green, D.P.Hammond, A.C.Riviere, Rev. Sci. Instr.44, 1258 (1973).
- [10] E.Thompson, Physica 104c, 199 (1981).

Capitolo 4

COSTRUZIONE DELLA *FACILITY* PER LA PULIZIA FISICA DELLA COMPONENTISTICA

4.1 Progettazione e costruzione del sistema da vuoto

Lo scrivente ha progettato la *facility* per le procedure fisiche del protocollo di pulizia utilizzando il software di disegno tecnico Autodesk Inventor 8 (Fig.1). In questa fase si è cercato di progettare un sistema che presentasse le seguenti caratteristiche:

- struttura modulare compatta, trasportabile entro i Laboratori Nazionali del Gran Sasso
- capacità di alloggiare più processi di pulizia anche contemporaneamente
- possibilità di implementare automaticamente la procedura di pulizia mediante l'introduzione di opportune strumentazioni
- raggiungimento della maggiore pulizia possibile in camera per evitare la ricontaminazione
- semplicità di utilizzo e mantenimento

Il sistema completamente assemblato si presenta come in Figg. 2.a e 2.b.

La pompa preliminare Rial DPS 100/3 viene collegata alla pompa criogenica Leybold RPK 900S mediante un tombak KF40 e una valvola manuale VAT KF40 (zona di basso vuoto). Immediatamente prima della criopompa si trovano un *gauge* di pressione Pirani TPR 010 Pfeiffer, il cui intervallo di misura è 10^{-4} - 10^2 mbar, e il termostato integrato dei riscaldatori di rigenerazione (cfr§ 2.2.1).

Le camere di processo vengono collegate alla pompa preliminare mediante un by-pass costituito da un tombak KF40, una transizione a gomito KF40-CF35 e una valvola gate UHV VARIAN CF35 elettropneumatica (zona di alto vuoto). La pompa criogenia

è separata dalle camere di processo mediante una valvola gate UHV VAT CF150 elettropneumatica.

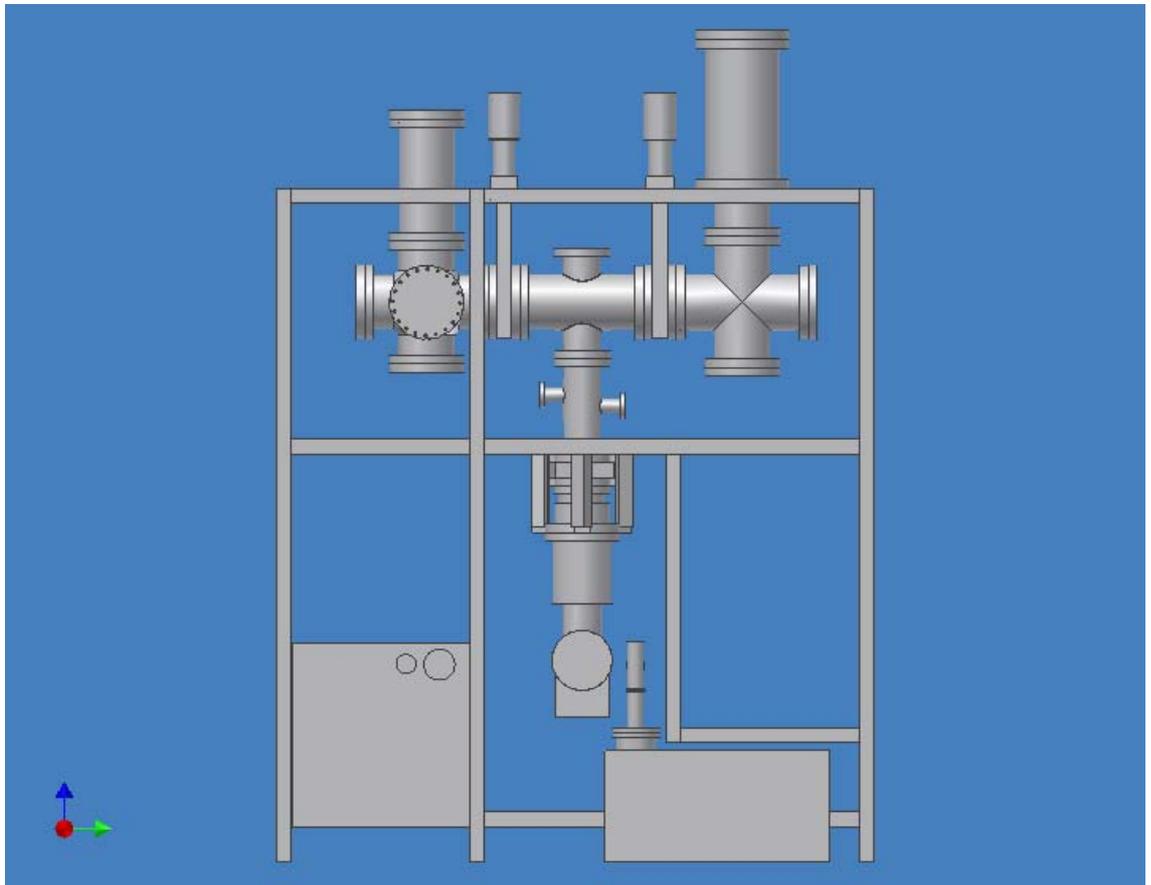


Fig.1 Progetto del sistema da vuoto

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 VARIAN CF150 elettropneumatiche.

La scelta di utilizzare camere di queste dimensioni è necessaria date le dimensioni 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 frame. Questo può non escludere che in futuro non si debba addirittura passare a

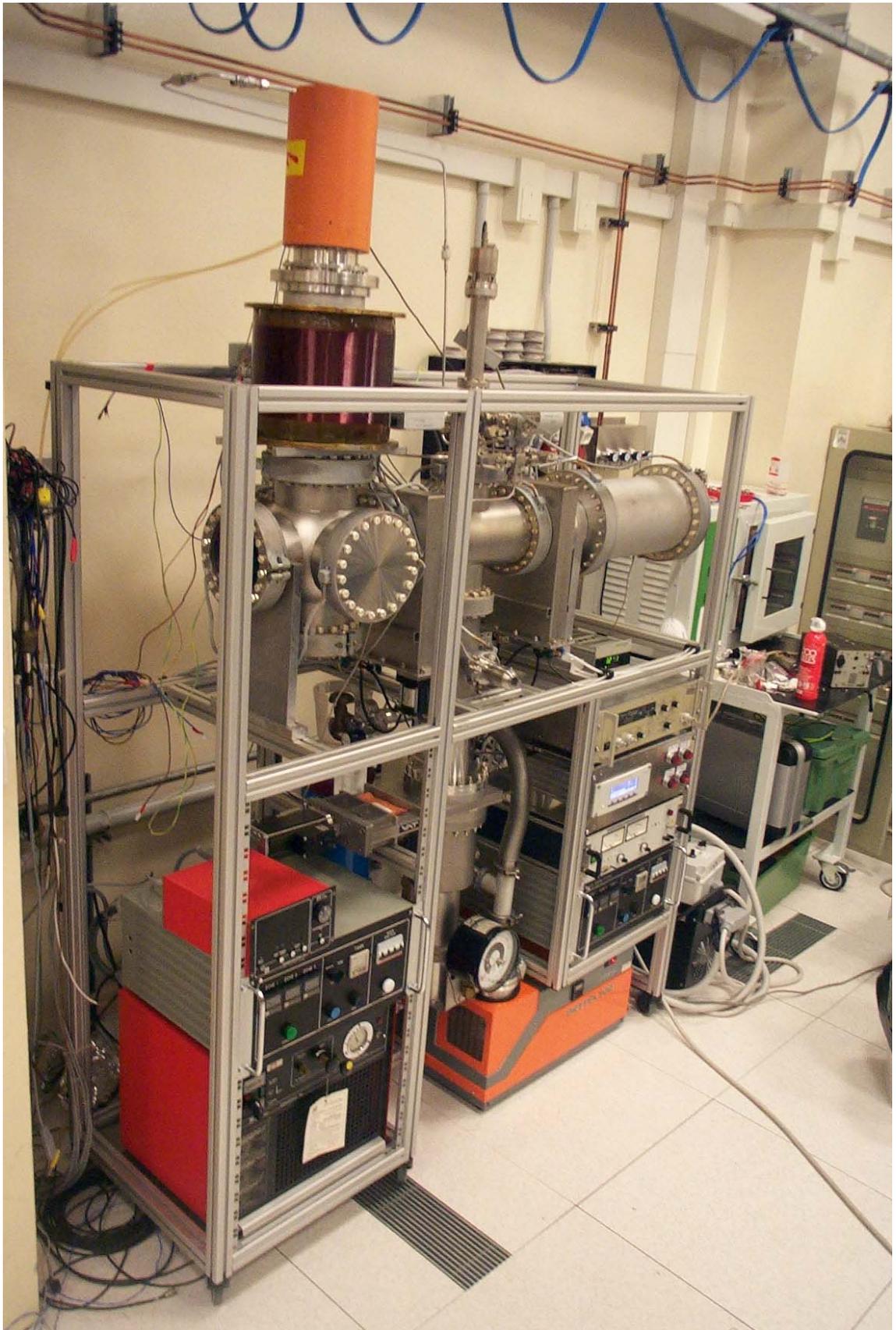


Fig.2a Immagine del sistema da vuoto assemblato

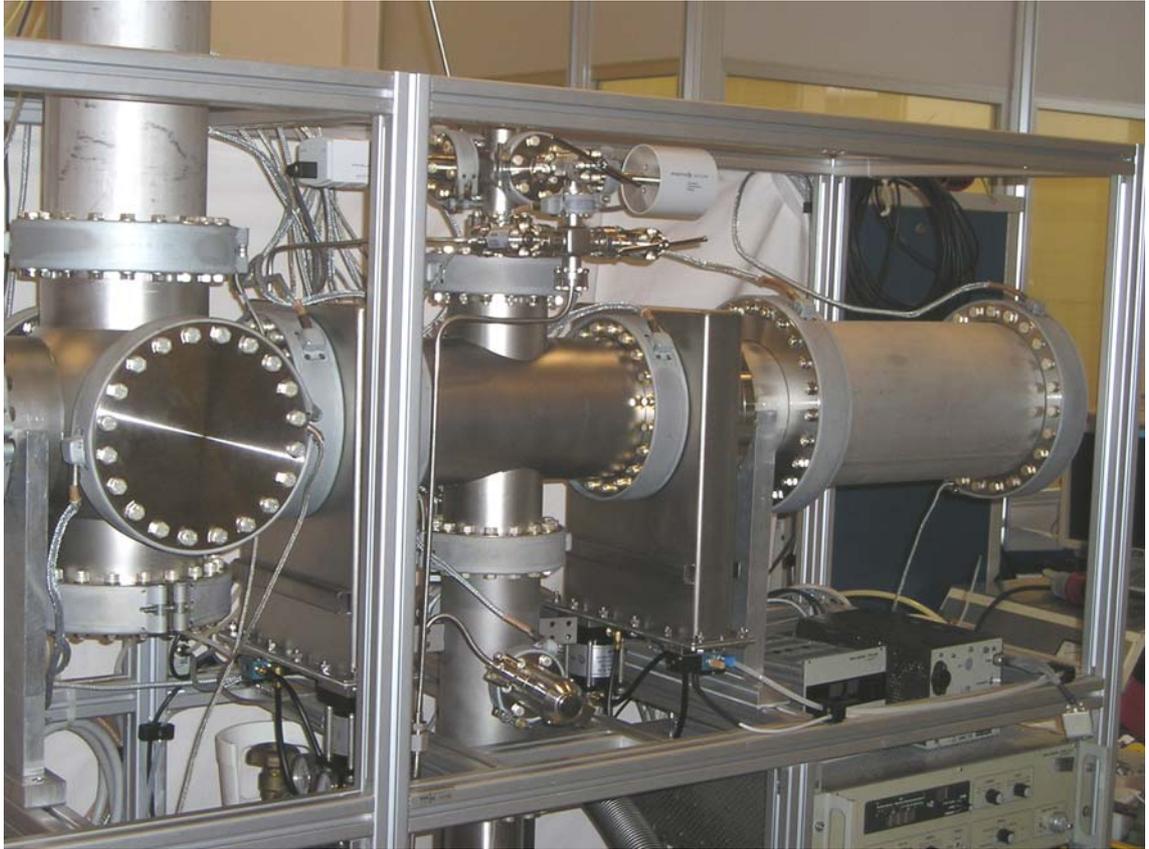


Fig.2b Immagine del sistema da vuoto assemblato

camere più grandi se riveleremo l'eventuale interazione del fascio o del plasma con la camera.

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, e di un sistema *load-lock* 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 (*control zone*) sono posti i *gauge* di pressione Compact Full-Range Bayard-Alpert PBR260 Pfeiffer, il cui intervallo di pressioni è $1000\text{-}5\cdot 10^{-5}$ mbar, e il capacitivo CMR275 Pfeiffer, il cui intervallo di pressioni è $0.11\text{-}10^{-5}$ mbar. In questa posizione viene garantita una misura di pressione stabile da parte del misuratore capacitivo durante i processi di pulizia e la possibilità di utilizzare un unico misuratore Full-Range sia che sia operando in configurazione ion-beam cleaning sia che si operi in configurazione plasma cleaning.

In questa zona viene inoltre effettuato il controllo del gas fatto fluire nelle camere. Infatti, la linea del gas proveniente dalla bombola di Ar N60 viene fatta arrivare a una croce a sei vie fissata mediante una valvola UHV All-Metal Bakeable Varian alla zona centrale del sistema, mediante la quale è possibile effettuare il servizio di venting. Su due dei bracci della croce vengono fissate altre due valvole UHV All-Metal Bakeable Varian: l'una viene collegata alla valvola a spillo che funge da inlet per il cannone ionico, l'altra alimenta una Variable Leak Valve Varian, fissata alla camera CF100 centrale, mediante la quale viene generato un flusso regolabile di gas durante il processo di plasma-cleaning. La bombola viene fissata al sistema in modo da evitare qualsiasi sollecitazione ai tubi di acciaio inossidabile della linea. La connessione tra la bombola e la linea utilizza un sistema di Cajon garantito leak tight fino a 10^{-11} mbar.

Di seguito vengono descritti in maggior dettaglio i singoli componenti del sistema.

4.1.1 Pompa criogenica

Sul sistema costruito viene montata una pompa criogenica RPK 900S prodotta e distribuita dalla Leybold Vacuum.

Le criopompe o pompe criogeniche sono pompe di alto/ultravacuo che rimuovono gas e vapori del recipiente da vuotare tramite condensazione e adsorbimento su superfici estremamente fredde. Per il funzionamento di una criopompa RPK sono necessari un gruppo compressore e una pompa di prevuoto. Il gruppo compressore eroga alla criopompa il gas elio ad alta pressione e corrente elettrica per la creazione di basse temperature. La pompa di prevuoto viene utilizzata per evacuare la criopompa fino a raggiungere la pressione di avvio, e il recipiente da vuotare fino al raggiungimento della pressione di transizione (*pressione di crossover*).

Sostanzialmente, come mostrato in Fig.2, una criopompa è costituita da superfici della pompa raffreddate, una testa di refrigerazione a due stadi e un corpo pompa con flange. Il primo stadio della testa refrigerante raffredda il baffle e lo schermo di protezione dall'irraggiamento ad una temperatura compresa tra 40 K e 80 K. Il secondo stadio della testa refrigerante raffredda le superfici della pompa a 12-20 K. I lati interni delle superfici della pompa sono rivestiti di carboni attivi.

I gas e i vapori vengono accumulati su tali superfici aventi bassissime temperature, senza fuoriuscire dal vano della pompa.

Il vapore acqueo e la maggior parte degli idrocarburi si condensano, solidificandosi, a temperature inferiori a 150K, mentre quasi tutti gli altri gas si condensano sui lati

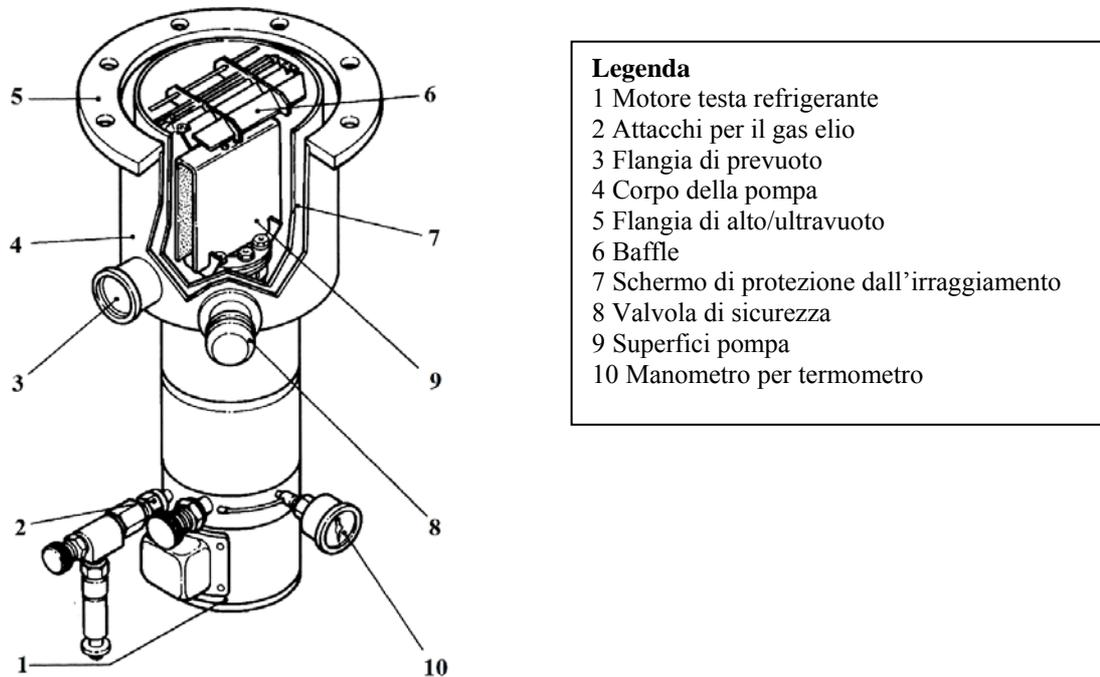


Fig.3 Struttura della criopompa inserita nel sistema da vuoto

esterni della pompa a temperature comprese tra 12 e 20 K, come mostrato in Fig. 3.

Invece i gas idrogeno, elio e neon vengono adsorbiti a temperature comprese tra 12 e 20K dal carbone attivo sui lati interni delle superfici della pompa (criosorbimento).

A differenza della condensazione, il criosorbimento è un fenomeno di superficie: più ampia è la superficie disponibile a temperature criogeniche, maggiori sono le probabilità che le molecole dei gas vi aderiscano. Sebbene quasi tutti congelino o condensino tra 12 e 20 K, l'elio, l'idrogeno e il neon risultano ancora molto attivi a queste temperature. Se non si avesse modo di rimuoverli, la loro pressione parziale continuerebbe a salire, probabilmente fino a rendere inaccettabile la pressione all'interno del sistema. Proprio per questo sugli schermi di secondo stadio viene attaccato del materiale molto poroso, come il carbone attivo capace di garantire un rapporto superficie-volume molto alto, in modo che le molecole di H₂, He, Ne vengano intrappolate dopo aver perso gran parte della loro energia termica nei molteplici urti contro l'estesa superficie, come mostrato in Fig.4.

Le criopompe funzionano nel campo di pressioni compreso fra circa 10⁻³ mbar fino a 10⁻¹¹ mbar con una portata costante che dipende unicamente dal tipo di gas (Tab 4.1).

Tuttavia, per pressioni già superiori a 5×10^{-3} mbar il carico termico delle superfici della pompa può divenire così elevato a causa del gas, da incidere sulla portata della pompa. Infatti all'aumentare della quantità del gas condensato ed adsorbito nella pompa, aumenta la temperatura delle superfici della pompa con conseguente diminuzione della portata.

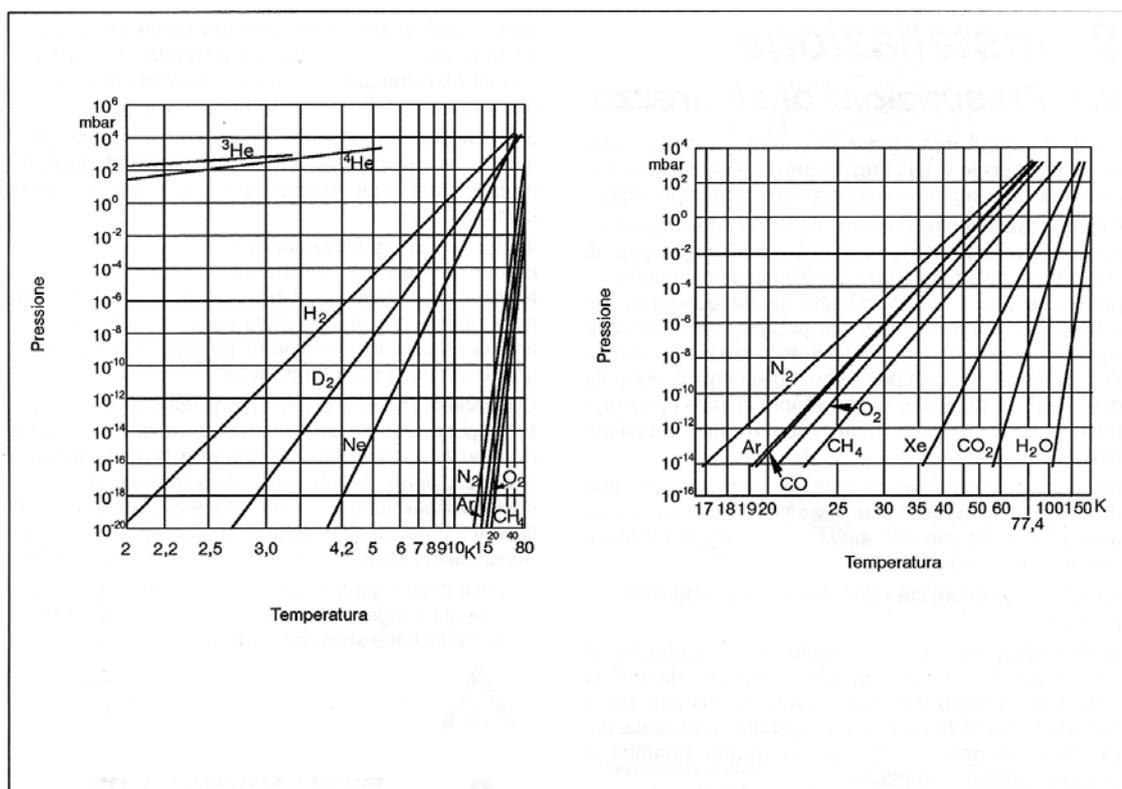


Fig.4 Curve di tensione di vapore dei gas

PORTATA (l/s)			CAPACITÀ (bar·l)		
H ₂ O	Ar / N ₂	H ₂ / He	Ar / N ₂	H ₂	He
2600	640/800	1000/300	270	4,3	0,5
POTENZIALITÀ ASPIRANTE (mbar·l/s)					
Ar / N ₂			H ₂		
4			2		

Tabella 4.1 Dati tecnici della pompa preliminare RKS 900S

Pertanto la pompa criogenica viene periodicamente rigenerata per rimuovere il gas immagazzinato, mediante dei riscaldatori elettrici termostatati posti al di sotto degli

elementi refrigeranti del secondo stadio, capaci di riscaldare i carboni attivi fino e non oltre i 50°C. In particolare, si utilizza un alimentatore da riscaldamento UH1, dotato di riscaldatori di rigenerazione con termostato integrato, prodotto dalla Leybold Vacuum capace di interrompere l'alimentazione non appena la temperatura misurata dai sensori termici supera i 50°C.

Durante il riscaldamento della pompa, la quantità di gas che si sprigiona con l'evaporazione può essere così elevata da generare nel corpo della pompa, una pressione sensibilmente superiore a quella atmosferica. Per questo motivo la pompa criogenica utilizzata dispone di una valvola di sicurezza che si apre in caso di sovrappressione di 130±40 mbar rispetto alla pressione esterna. Poiché in questo lavoro di tesi non sono stati utilizzati gas pericolosi o infiammabili, la valvola di sicurezza non è stata dotata di una tubazione di scarico.

La criopompa è inoltre equipaggiata con un termometro a tensione di vapore a idrogeno, costituito da una camera di misurazione, fissata al secondo stadio della testa refrigerante, e da un manometro, reciprocamente collegati da un tubo capillare. Il termometro è riempito di idrogeno a elevata purezza, essendo la pressione di riempimento pari a (5.5±0.5) bar a una temperatura di 25°C. Il campo di misura è compreso tra 14 e 23 K e la precisione delle misure pari a ±1 K.

In genere la pressione di avvio della criopompa ammonta a circa 4×10^{-2} mbar per normali applicazioni. In caso di pressione di avvio troppo elevata, il tempo di raffreddamento può allungarsi sensibilmente, o la temperatura raggiunta dall'elio è troppo alta. È consigliabile avviare la criopompa a pressioni minori di $8 \cdot 10^{-4}$ mbar qualora si debbano raggiungere pressioni nel campo dell'ultravacuo.

Un altro parametro che deve essere assolutamente conosciuto per poter ottimizzare il processo pompaggio della criopompa è il valore di crossover q_{CO} . Tale valore, fornito dal costruttore, è pari a 60 mbar·l per la pompa utilizzata. Dal valore di crossover si ricava il valore della pressione massima all'interno del recipiente da svuotare a cui la criopompa può essere sottoposta senza che il secondo stadio della testa refrigerante si riscaldi oltre 20 K. Tale valore viene determinato tramite la relazione

$$p_{CO} = \frac{q_{CO}}{V} \quad (1)$$

essendo V il volume del recipiente da vuotare. Nel presente caso, stimando un volume pari a 80 l, si può aprire il recipiente da vuotare alla camera per pressioni inferiori a 10^{-1} mbar.

L'utilizzo di una criopompa in un sistema da vuoto in cui si operano plasma e/o ion-beam etching può risultare molto problematico. Infatti durante tali processi la pressione in camera viene mantenuta entro la decade dei 10^{-3} mbar mediante un'immissione controllata di gas. In realtà in alcune configurazioni di ion-beam etching, non implementate in questo lavoro di tesi, è possibile instaurare condizioni di vuoto differenziale tra la sorgente ionica (10^{-3} mbar) e la camera di processo (10^{-5} mbar).

Affinché la criopompa non venga sovraccaricata termicamente dall'immissione di gas, la portata della pompa dovrebbe essere ridotta di un valore pilota modificabile durante il processo.

Infatti la transizione da una quantità quasi nulla di gas ad una molto elevata determina un'ampia escursione del carico termico a discapito dello schermo di protezione dall'irraggiamento e del baffle. In tali zone della criopompa vengono a instaurarsi delle oscillazioni di temperatura che possono determinare processi di desorbimento e ricondensazione nella pompa capaci di pregiudicare l'efficienza di pompaggio. I processi di desorbimento e ricondensazione dipendono dal tipo di gas, dalla pressione e dalla temperatura di esercizio della pompa.

Ad esempio, nei processi di sputtering mediante plasma o ion-beam che utilizzino argon, la temperatura del primo stadio della testa refrigerante deve superare 50 K. Infatti in presenza di più basse temperature, l'argon viene accumulato sul primo stadio. Il desorbimento avviene al termine del processo, aumentando sensibilmente il tempo di evacuazione dell'impianto tramite il pompaggio.

La criopompa utilizzata, invece, è stata opportunamente progettata per l'impiego in sistemi da sputtering, giacché il baffle ricopre solo parzialmente il foro di ingresso, garantendo una maggiore portata.

Inoltre, esse dispongono di teste refrigeranti con potenzialità di raffreddamento relativamente alta nel secondo stadio e relativamente bassa nel primo stadio. Lo schermo di protezione dall'irraggiamento è esternamente annerito, in modo da riscaldare leggermente il primo stadio.

4.1.2 Modulo compressore

Sul sistema costruito viene installato un compressore RW 2 prodotto e distribuito dalla Leybold Vacuum.

In Fig.5. viene riportato uno schema semplificato del circuito di raffreddamento dell'elio. Esso è costituito da un compressore dell'elio raffreddato ad acqua e lubrificato a olio, uno scambiatore di calore, due purificatori del gas, che rimuovono i vapori di olio dal flusso di elio ad alta pressione, e da un alimentatore di potenza. Inoltre è presente un serbatoio di prevuoto che smorza le fluttuazioni di pressione e un dispositivo di bloccaggio per impedire danni al compressore.

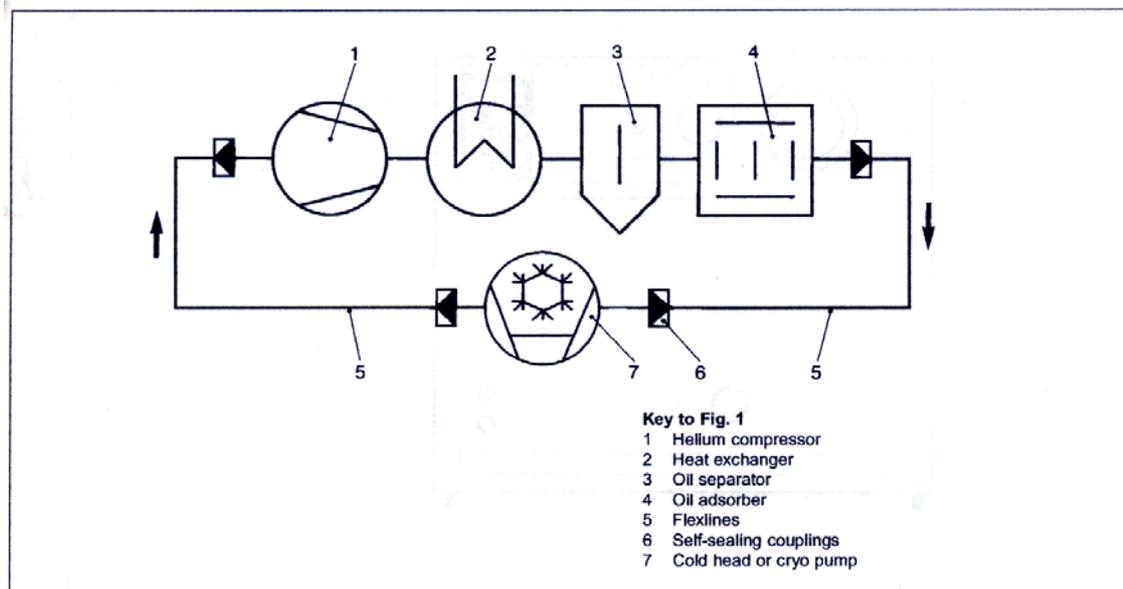


Fig.5 Schema del circuito di raffreddamento dell'elio

Il modulo compressore è collegato alla testa refrigerante della criopompa tramite tubi flessibili in rame. Per evitare che avvengano fuoriuscite di elio nella fase di montaggio del sistema, tutti i componenti sono dotati di giunti di accoppiamento autosigillanti, che è importante non vengano mai pulite con solventi organici.

La procedura di raffreddamento è la seguente. L'elio gassoso sottoposto a compressione, rilascia calore alle pareti del compressore che viene quindi trasmesso al circuito di raffreddamento ad acqua permettendo così il raffreddamento dell'elio. Quindi, l'elio, ora refrigerato e compresso, si sposta verso il punto di minima temperatura della pompa, ove un sistema di valvole gli permette di espandersi. Infine, l'elio espanso assorbe calore dal punto di minima temperatura e dagli schermi criogenici, cosicché questi due punti possono raggiungere rispettivamente 12 e 80 K. La pressione dell'elio nel compressore a riposo deve essere circa 16 bar per garantire la massima capacità di pompaggio e impedire il riflusso di olio dal compressore alla testa

refrigerante. Siccome l'elio nel compressore in dotazione alla criopompa presentava una pressione intorno inferiore, si è operato un ricaricamento dell'impianto con elio ultrapuro (> 99.995%) attraverso la valvola Swagelock posta sul pannello anteriore del compressore. Il circuito di raffreddamento deve essere alimentato con acqua ad una temperatura compresa tra 5 e 25°C, che presenti una concentrazione di metalli alcalini compresa tra 1.25 e 1.8 mmol/l per evitare depositi di calcare sullo scambiatore di calore.

4.1.3 Pompa preliminare

Per il pompaggio di innesco della criopompa e il pompaggio preliminare nella camere di processo si utilizza un sistema integrato denominato DPS 100/3 distribuito dalla Rial Vacuum. In Fig.6 è riportato uno schema del sistema di pompaggio.

LAYOUT

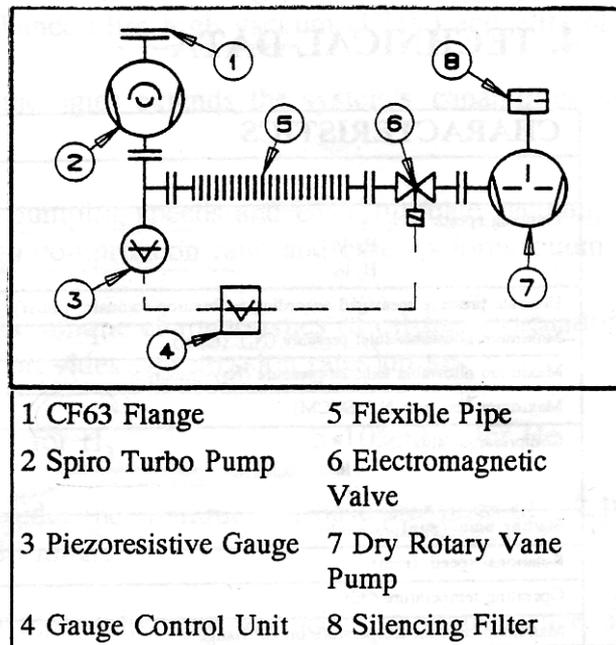


Fig. 6 Schema di funzionamento della pompa preliminare

Esso è un sistema di pompaggio autonomo raffreddato ad aria, che non necessita di trappole ad azoto liquido o di baffle di raffreddamento, giacché è composto da una pompa meccanica a secco e da una pompa turbomolecolare. Esso riesce a pompare la

maggior parte dei gas, elio, idrogeno e gas nobili compresi, raggiungendo pressioni inferiori a 10^{-10} mbar immediatamente al di sopra della flangia KF 50 di connessione con il sistema da vuoto.

La pompa turbomolecolare Alcatel ATS 100 è dotata di un vano in cui avviene pompaggio mediante trascinarsi molecolare dei gas lungo un solco elicoidale dello statore. In questo modo accanto al raggiungimento delle condizioni di UHV e alta pulizia tipiche del pompaggio mediante una turbina, vengono garantiti anche alti rapporti di compressione per N_2 , H_2 , He, che permettono di mantenere la pressione della pompa rotativa pari a 40 mbar.

Di seguito viene riportata una tabella con alcune caratteristiche della pompa turbo.

PORTATA (l/s)			RAPPORTO DI COMPRESSIONE		
N_2	He	H_2	N_2	He	H_2
105	70	30	$5 \cdot 10^{10}$	$1 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^4$

Tabella 4.2 Dati tecnici della pompa preliminare DPS 100/3

La pompa che innesca la turbo è una rotativa a due stadi in materiale autolubrificante capace di garantire l'assenza di idrocarburi, e quindi un pompaggio ultra pulito. Il principio di funzionamento è quello tipico delle pompe rotative: le palette ruotando all'interno di un opportuno alloggiamento spostano volumi di gas dall'orifizio di entrata a quello di uscita, a pressione atmosferica.

Tuttavia, le palette della pompa sono costituite di grafite in modo che si autolubrificano quando ruotano contro lo statore durante un ciclo di pompaggio. In questo modo vengono eliminati oli lubrificanti o idrocarburi che potrebbero contaminare il vuoto. La velocità di pompaggio è pari a $3 \text{ m}^3/\text{h}$ e il massimo vuoto raggiungibile è di 6 mbar.

4.1.4 Sistema di baking

Per raggiungere i livelli di vuoto necessari a garantire un basso livello di ricontaminazione durante i processi di pulizia è necessario applicare un trattamento termico (*baking*) alle superfici delle camere in modo da aumentare il tasso di desorbimento delle impurezze presenti su di esse. Generalmente il trattamento dura 30

ore alla temperatura di 150°C e viene ripetuto ogni volta che le superfici interne delle camere vengono in contatto con l'atmosfera.

Il trattamento di baking sul sistema viene eseguito applicando degli anelli riscaldanti alimentati a 220 V stretti attorno alle flange assieme a delle termoresistenze. L'alimentazione degli elementi riscaldanti e il controllo in temperatura delle termoresistenze è attuato da due unità UHV BAKING CONTROL. Esse sono in grado di regolare la temperatura di tre zone indipendenti, ciascuna essendo dotata di un timer digitale con cui viene temporizzato il processo di riscaldamento.

L'unità permette di impostare, oltre alla temperatura di baking, anche la temperatura di soglia, detta ALLARME, superata la quale l'unità entra in protezione spegnendo l'erogazione di corrente alla zona. In questo modo è possibile effettuare trattamenti termici notturni o comunque in momenti di assenza dell'operatore senza il timore di danni al sistema dovuti a guasti negli elementi riscaldanti.

Poiché ogni zona è in grado di erogare al massimo 3.3 kW ad una tensione di 230 VAC, la singola unità di controllo assorbe 10 kVA trifasi. Essendo la potenza dissipata dal singolo elemento riscaldante proporzionale alle sue dimensioni, risulta necessario suddividere e bilanciare gli elementi riscaldanti all'interno di ogni singola zona per non generare sovraccarichi. Inoltre, nel bilanciamento delle zone è necessario tenere conto della massima temperatura sopportabile dalla componente del sistema che viene riscaldata. Per cui le flange che utilizzano guarnizioni in rame possono essere riscaldate fino a 200°C, mentre componenti del sistema che utilizzano guarnizioni in viton, come ad esempio i piattelli di tenuta delle valvole gate o la flangia del cannone ionico IG1, possono essere riscaldate fino a 120°C. Inoltre è opportuno che le superfici che si affacciano sulla criopompa non vengano riscaldate oltre i 150°C.

È preferibile mantenere sufficientemente vicini gli elementi riscaldanti posti alla stessa temperatura, per rendere il riscaldamento più omogeneo possibile, giacché il controllo in temperatura per ogni zona avviene mediante l'utilizzo di un'unica termoresistenza posta in contatto con un singolo elemento riscaldante.

Con queste indicazioni, sono state costruite 5 scatole di derivazione, collegate ciascuna a una uscita delle unità UHV BAKING CONTROL, dalle quali si dipartono gli anelli riscaldanti afferenti a una singola zona.

Per rendere omogenea la temperatura in tutte le zone e ridurre la dissipazione di calore si ricopre il sistema di fogli riflettenti di alluminio.

4.1.5 Spettrometro di massa quadrupolare

Nel sistema viene inserito lo spettrometro di massa quadrupolare QMG 112 prodotto dalla Balzers per operare delle analisi dei gas residui presenti in camera in condizioni di UHV e alto vuoto, verifiche della presenza di perdite nel sistema e controlli in tempo reale delle pressioni parziali di alcuni componenti di interesse durante i processi di sputtering e ion-bem cleaning.

Esso è costituito da un modulo di acquisizione, comprendente la sorgente ionica, il filtro quadrupolare e la coppa di Fraday, dal circuito elettronico di modulazione del filtro quadrupolare, da un amplificatore del segnale raccolto e infine dall'unità di controllo (Fig.7) capace di analizzare i segnali raccolti.

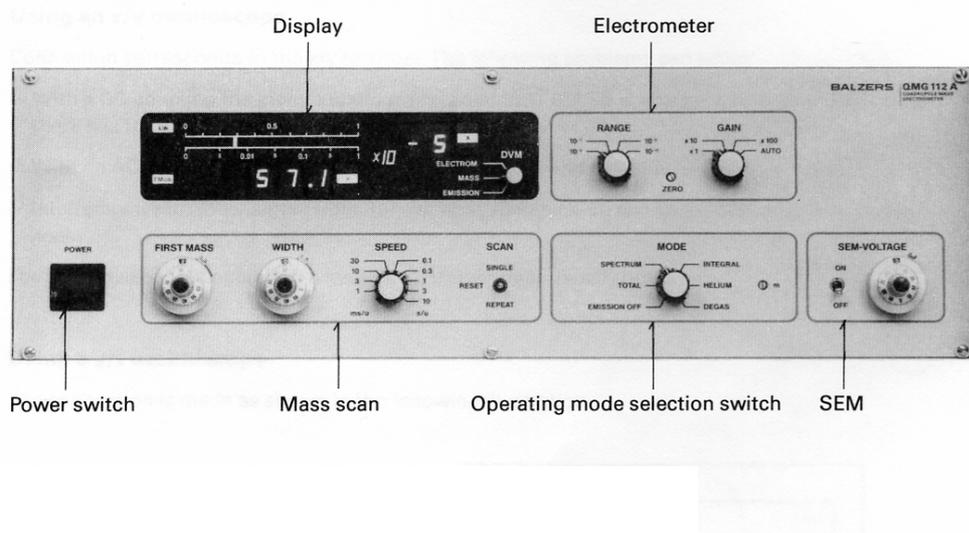


Fig.7 Pannello frontale del quadrupolo

Si è lavorato in modalità di scansione di massa (Scan) in modo da determinare le pressioni parziali dei singoli componenti della miscela di gas all'interno delle camere. Le condizioni in cui vengono effettuate le misure sono riportate nella tabella seguente.

Mode	Mass Range	Range	Gain	Speed	Width
Scan	0-100 amu	$1 \cdot 10^{-9}$ A	AUTO	10 sec/amu	60

Tabella 3 Condizione di acquisizione dei segnali provenienti dallo spettrometro

L'intervallo di masse scelto garantisce una sensibilità pari a 100 mV/amu. I valori dei parametri *Range* e *Gain* vengono scelti in modo che le intensità dei picchi del segnale siano le maggiori possibili senza causare saturazione: in particolare la modalità AUTO introduce una postamplificazione quasi logaritmica del segnale proveniente dal quadrupolo. Con amplificazione quasi logaritmica si intende un'amplificazione lineare entro una singola decade del segnale rilevato e logaritmica sull'intera scala.

Il parametro *Width* indica l'ampiezza dell'intervallo delle masse rilevate durante la scansione.

Il candidato ha provveduto a costruire un programma di acquisizione dati utilizzando il software LabVIEW in modo da poter mostrare in tempo reale gli spettri in massa raccolti (Fig.8).

Vengono utilizzati due multimetri digitali per acquisire i segnali in tensione corrispondenti alla massa del componente gassoso e all'intensità del segnale, provenienti dalle due uscite SCAN ed ELECTROMETER dell'unità di controllo (Fig.9). Tali segnali, dopo essere stati sincronizzati mediante un trigger, vengono raccolti e implementati dal programma realizzato.

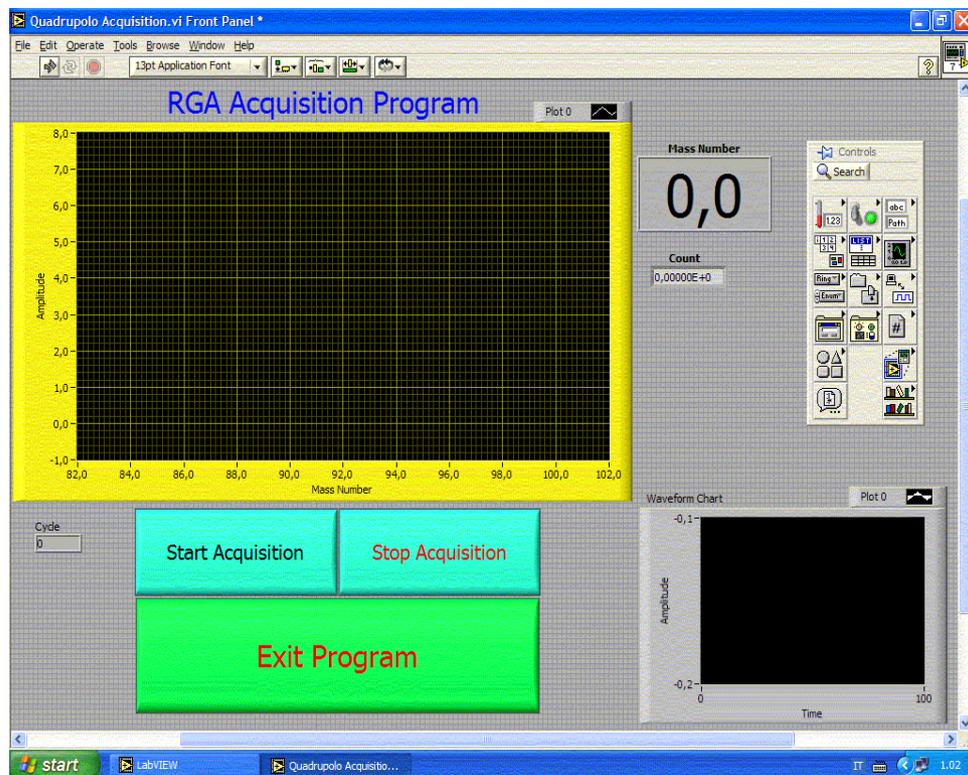


Fig.8 Interfaccia di acquisizione del programma Qudrupole Acquisition

Il segnale in tensione proveniente dall'uscita SCAN, dopo essere stato convertito in segnale di scansione delle masse, viene riportato sull'asse delle ascisse dello spettro, mentre il segnale in tensione proveniente dall'uscita ELECTROMETER, dopo essere stato moltiplicato per un'opportuna funzione di trasferimento, definisce in unità arbitrarie l'intensità dei picchi raccolti.

La funzione di trasferimento trasforma la post amplificazione quasi logaritmica in una lineare entro tutto l'intervallo delle tensioni rilevabili permettendo così il confronto quantitativo tra le intensità dei picchi raccolti.

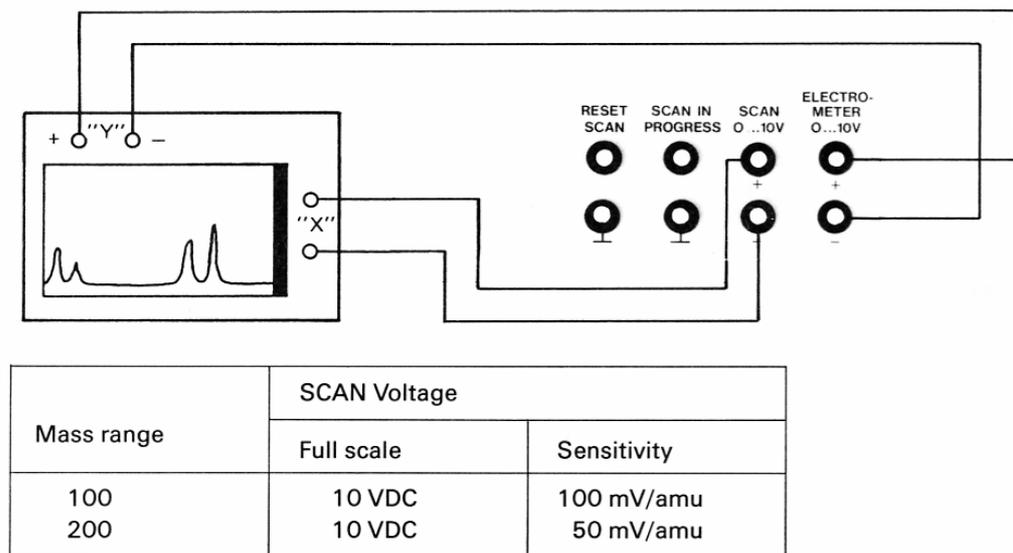


Fig.9 Procedura di acquisizione dati

4.2 Procedura di accensione e mantenimento del sistema

Raggiungere le condizioni di ultra-alto vuoto con il sistema costruito, richiede l'osservanza di una stretta procedura di accensione che permetta di evitare un sovraccarico delle pompe criogenica e turbomolecolare. Per descrivere tale procedura ci si riferisce allo schema del sistema riportato in Fig 10. Prima dell'avviamento del gruppo compressore o della criopompa, è necessario evacuare la criopompa mediante pompaggio preliminare fino alla pressione minore di $8 \cdot 10^{-4}$ mbar, misurata dal *gauge* Pirani (Fig. 10/4).

Prima della costruzione del sistema di pulizia, essa è stata completamente revisionata dallo scrivente per appurarne lo stato di mantenimento e il funzionamento. Così facendo, in special modo durante la procedura di smontaggio delle parti rimovibili della pompa per verificarne la tenuta da vuoto, si è inevitabilmente introdotto vapore acqueo sulle superfici interne della pompa, il quale si è adsorbito sui carboni attivi. Di conseguenza, giacché i tempi di pompaggio preliminare si

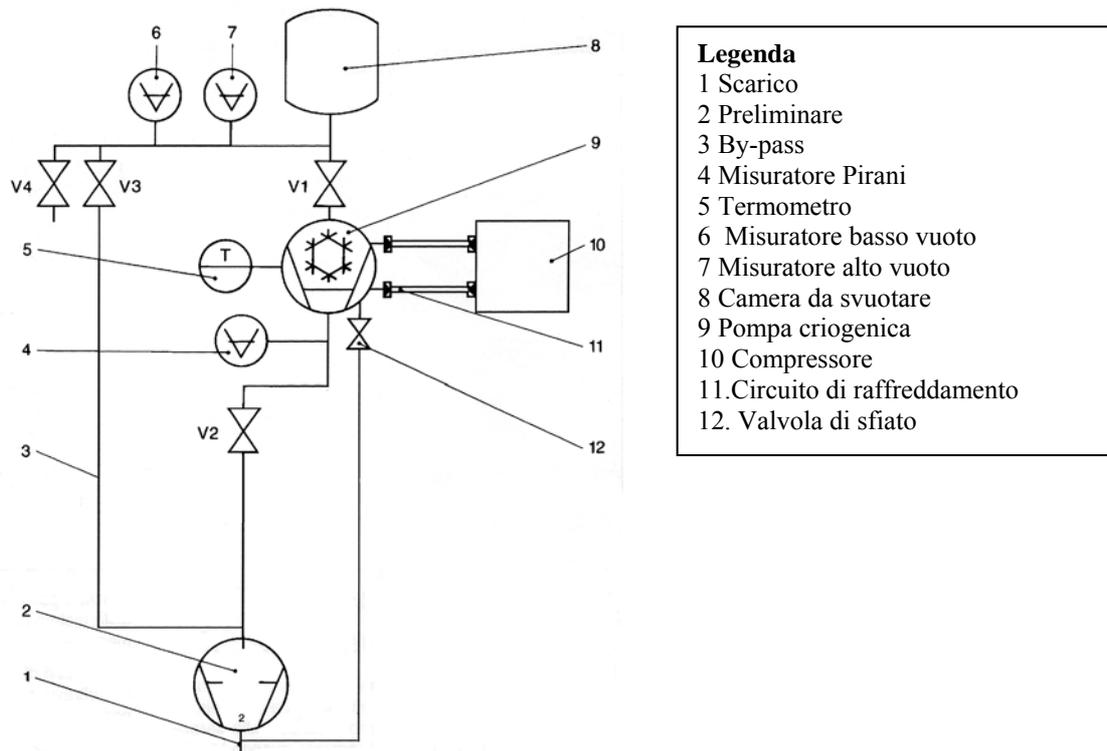


Fig.10 Schema del funzionamento dell'intero sistema

allungavano esageratamente, si è operato riscaldamento delle superfici interne mediante i riscaldatori elettrici, avendo cura che la temperatura delle superfici non superasse i 320 K. Giacché la pompa preliminare utilizzata non può essere azionata con zavorra, per evitare che il vapore si condensi al suo interno viene sostituita con un gruppo di pompaggio ausiliario dotato di zavorra. Per evitare che la grande quantità di gas liberata dalle superfici possa danneggiarla, la pompa turbomolecolare del sistema ausiliario viene posta in stand-by.

Quindi per il pompaggio preliminare si chiude la valvola gate CF 150 centrale elettropneumatica (V4) e la valvola gate CF 35 elettropneumatica (V3), mentre si apre la valvola ad angolo KF40 manuale di prevuoto (V2) e si evacua la criopompa. Si noti

che non è necessario inserire una trappola adsorbente in quanto la pompa preliminare è esente da vapori d'olio.

In seguito si chiude la valvola ad angolo KF40 manuale di prevuoto (V2) e si innesca la criopompa, avendo cura di aprire il circuito di raffreddamento del compressore per evitare surriscaldamenti e arresti del sistema.

È necessario verificare che il manometro del compressore indichi che la pressione dell'elio all'interno del circuito sia compresa tra 18 e 22 bar e stimare il tempo necessario affinché il termometro a vapori di idrogeno (Fig. 10/5) raggiunga la temperatura di 20 K. A tale temperatura la pompa è pronta a funzionare.

Si procede quindi a evacuare la camera da vuotare, mediante la pompa preliminare. Essa è stata preventivamente spenta e portata a pressione atmosferica, per impedire che, aprendo la valvola gate CF 35 elettropneumatica, la quantità di gas presente in camera potesse danneggiarla. Il pompaggio continua almeno fino a che la pressione in camera non scende al di sotto della pressione di crossover di cui sopra, o fino a che la pompa criogenica non raggiunge il pieno regime.

Si chiude la valvola gate CF 35 elettropneumatica (V3) e si apre la valvola gate CF 150 elettropneumatica (V4) affinché la pompa criogenica possa pompare in camera.

Tuttavia il processo di pompaggio appena schematizzato poco efficiente a causa di molteplici fattori. Ad esempio il fatto che la temperatura del secondo stadio della criopompa, misurata dal termometro a vapori di idrogeno, sia troppo elevata può essere ricondotta alla contaminazione dei carboni attivi, alla bassa pressione dell'elio nel circuito refrigerante, alla bassa purezza dell'elio, al meccanismo repressore eventualmente usurato o all'adsorbente saturo nel gruppo compressore, o ancora al sovraccarico termico cui è stata sottoposta la criopompa durante la procedura di pompaggio, o semplicemente la presenza di perdite nel sistema. È altresì vero che guasti differenti possono avere origini comuni: tipicamente, un'alta temperatura delle superfici fredde e un'alta pressione finale possono entrambe essere dovute al fatto che i carboni attivi sono ricoperti di vapore acqueo. Risulta evidente che per garantire il mantenimento del sistema è necessario acquisire un metodo sistematico per affrontare i molteplici guasti. In particolare, lo scrivente ha operato cercando di investigare le cause più probabili, nonché più facilmente eliminabili, che non permettono al sistema costruito di raggiungere le condizioni di ultra-alto vuoto. Avendo avuto modo di osservare la facilità con cui i carboni attivi vengono rivestiti da impurezze, si ha avuto cura di applicare la procedura di *rigenerazione* a intervalli di tempo regolari, stabiliti in

base alla modalità di impiego della pompa. Ad esempio, durante le procedure di plasma cleaning e ion-beam cleaning, la pressione nelle camere di processo viene mantenuta pressoché costante all'interno della decade di 10^{-3} mbar mediante l'immissione controllata del gas di processo, Ar ad esempio.

Mediante la formula

$$t = \frac{C}{S \cdot p} \quad (2)$$

essendo C il numero di molecole di gas pompate per un'unità di volume, S la velocità di pompaggio del gas e p la pressione di esercizio, è possibile determinare il periodo t di lavoro di una criopompe fino alla rigenerazione. Utilizzando i dati riportati in Tab. 4.1 per il gas argon, si stima che ogni 100 ore di lavoro i carboni attivi siano completamente ricoperti di particelle adsorbite.

Per operare rigenerazione è necessario chiudere la valvola gate CF150 elettropneumatica (V1) e quindi disinserire il gruppo compressore.

Si attiva l'alimentatore HU1 per riscaldare il primo e il secondo stadio. Quindi si attiva la pompa di preliminare, lasciando ancora chiusa la valvola ad angolo KF40 manuale di prevuoto (V2). Quando la pressione all'interno della pompa raggiunge 1 mbar, si apre la valvola V2.

Prima di effettuare al sistema i cicli di baking, di cui si dirà in seguito, il pompaggio preliminare avveniva mediante un gruppo ausiliario dotato di zavorra. In seguito, avendo appurato che il sistema fosse sufficientemente libero da vapore acqueo, si è utilizzato il gruppo preliminare proprio del sistema. Esso diminuisce automaticamente il numero di giri in funzione della quantità di gas che sta estraendo. Chiaramente se la condizione di funzionamento a basso numero di giri si protrae nel tempo, la pompa va in errore.

Quando la pompa a temperatura ambiente raggiunge una pressione inferiore a $4 \cdot 10^{-2}$ mbar, la rigenerazione è terminata. Come detto per applicazioni di alto/ultravuoto si deve raggiungere una pressione minore di $8 \cdot 10^{-4}$ mbar. Si chiude la valvola di prevuoto V2 e si disinserisce la pompa preliminare. Quindi si disinserisce il riscaldamento per il primo stadio agendo sull'alimentatore UH1, mentre il riscaldamento per il secondo stadio rimane inserito per altri 30 minuti mentre la criopompa si raffredda.

Dopo il primo trattamento di rigenerazione, effettivamente si è osservata una diminuzione della pressione da $3 \cdot 10^{-5}$ mbar a $3 \cdot 10^{-6}$ mbar. Tuttavia, i trattamenti di

rigenerazione eseguiti quando la pompa ha raggiunto livelli di vuoto più bassi per mezzo di altre procedure, hanno come effetto quello di diminuire i tempi di pompaggio.

L'altra procedura implementata per aumentare i livelli di vuoto all'interno del sistema è il baking. Essa viene effettuata inizialmente dopo aver assemblato il sistema e quindi con regolarità durante l'utilizzo del sistema, ogni volta che vengono rimossi o inseriti dei componenti, aperte le camere o le superfici interne siano particolarmente contaminate. Durante la procedura di baking è preferibile utilizzare il sistema di pompaggio ausiliario collegandolo direttamente alle camere, in modo da evitare che vengano fissate delle impurezze sui carboni attivi della pompa criogenica e di affaticare inutilmente il sistema di pompaggio preliminare, che pure non presenta la possibilità di inserire la zavorra.

Effettivamente, date le dimensioni delle camere, le superficie in contatto con il vuoto è molto estesa con conseguente alta emissione di gas. In particolare la diffusione dalla massa interna del solido, interstiziale o attraverso vacanze, e il desorbimento delle molecole precedentemente adsorbite sono fenomeni ingenti qualora le superfici non risultino pulite con sufficiente cura.

La velocità specifica di degasamento di un sistema viene definita in termini di quantità di gas emesso per unità di tempo e di superficie, tipicamente espressa in $(\text{mbar}\cdot\text{lt})/(\text{s}\cdot\text{cm}^2)$, dipendendo fortemente dal tipo di materiali e dal trattamento da essi subito. Nella tabella riportata di seguito vengono elencati i tassi di degasamento di camere da vuoto dopo alcuni tipi di trattamento termico.

Per avere una stima del tasso di degassaggio del sistema completamente assemblato si applica la seguente procedura.

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

Tabella 4.4 Tasso di degasamento espresso in $(\text{mbar}\cdot\text{l})/(\text{cm}^2\cdot\text{s})$ di camere da vuoto dopo alcuni tipi di trattamento termico [1]

Dopo aver chiuso la valvola gate V1, in modo da separare il sistema di pompaggio dalle camere di processo, si misura la pressione nelle camere a intervalli di tempo regolari. In questo modo è possibile ottenere la velocità di risalita della pressione in

camera come coefficiente angolare della retta interpolante i dati raccolti, come mostrato in Fig. 11.

Quindi il tasso di degassaggio viene calcolato moltiplicando la velocità di risalita della pressione nelle camere per il rapporto tra il volume interno alle camere e la superficie esposta al vuoto. Stimando il volume pari a circa $0,08 \text{ m}^3$ e la superficie pari a circa 1 m^2 , si calcola un tasso di degassaggio pari a $8 \cdot 10^{-8} \text{ mbar} \cdot \text{lt/s} \cdot \text{cm}^2$. Tale valore, anche se ottenuto per un ciclo di pompaggio in cui non viene applicata la procedura di baking, potrebbe indicare la presenza di perdite nel sistema. Dopo aver applicato un trattamento di baking di 30 ore si osserva una diminuzione di un ordine di grandezza del tasso di degassaggio.

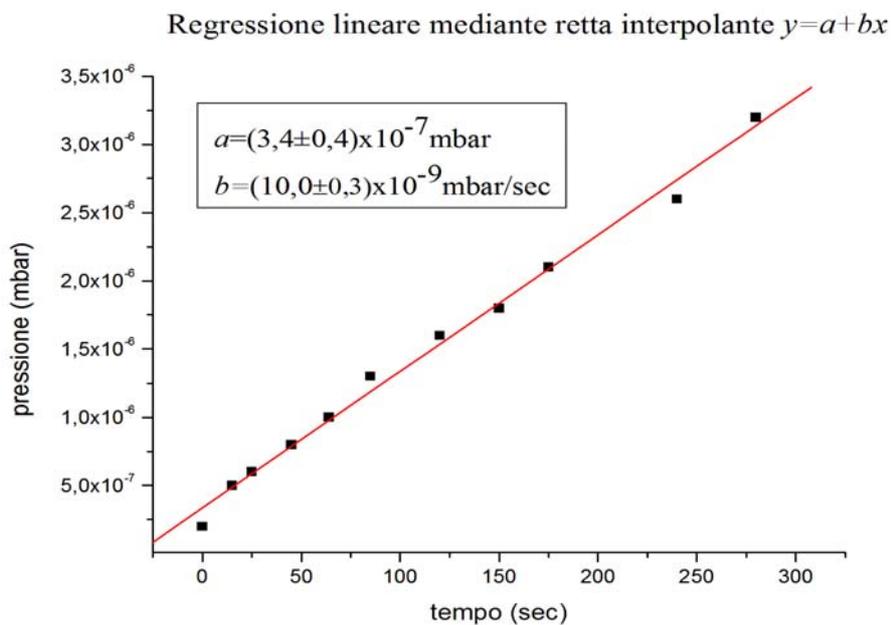


Figura. 11 Misure della pressione nelle camere in funzione del tempo dopo aver separato il sistema di pompaggio dalle camere

Tuttavia il test da vuoto sembra non mettere in evidenza perdite ingenti, giacché *cercafughe* nella configurazione a sensibilità massima (inserimento tra pompa rotativa e pompa meccanica del sistema di pompaggio ausiliario) si attesta a un flusso entro la decade di 10^{-9} mbar/l .

Si decide di operare un'analisi dei gas residui presenti in camera nelle condizioni di massimo vuoto raggiunto mediante lo spettrometro di massa a quadrupolo di cui sopra. Lo spettro (Fig.12), ottenuto con una pressione in camera di $5 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$ e la temperatura del secondo stadio della testa refrigerante pari a 16 K, mette in evidenza la

presenza di quantità di O₂, N₂, CH₄, H₂ e He. Le frazioni percentuali riportate in Tab 4.5 vengono ottenute separando i contributi all'intensità di un picco provenienti da specie molecolari differenti che afferiscono alla medesima massa specifica [2].

Date le condizioni di pressione in camera e temperatura dei carboni attivi, risulta plausibile che il gas residuo sia costituito essenzialmente da He e H₂ data la loro alta tensione di vapore. Invece, la presenza di azoto in questa percentuale farebbe supporre la presenza di una perdita nel sistema: Tuttavia questa ipotesi non viene confermata né da un innalzamento della temperatura dei carboni né da un rapporto tra le quantità di O₂ e N₂ in camera pari a quello nell'atmosfera esterna al sistema, cioè circa 0,25.

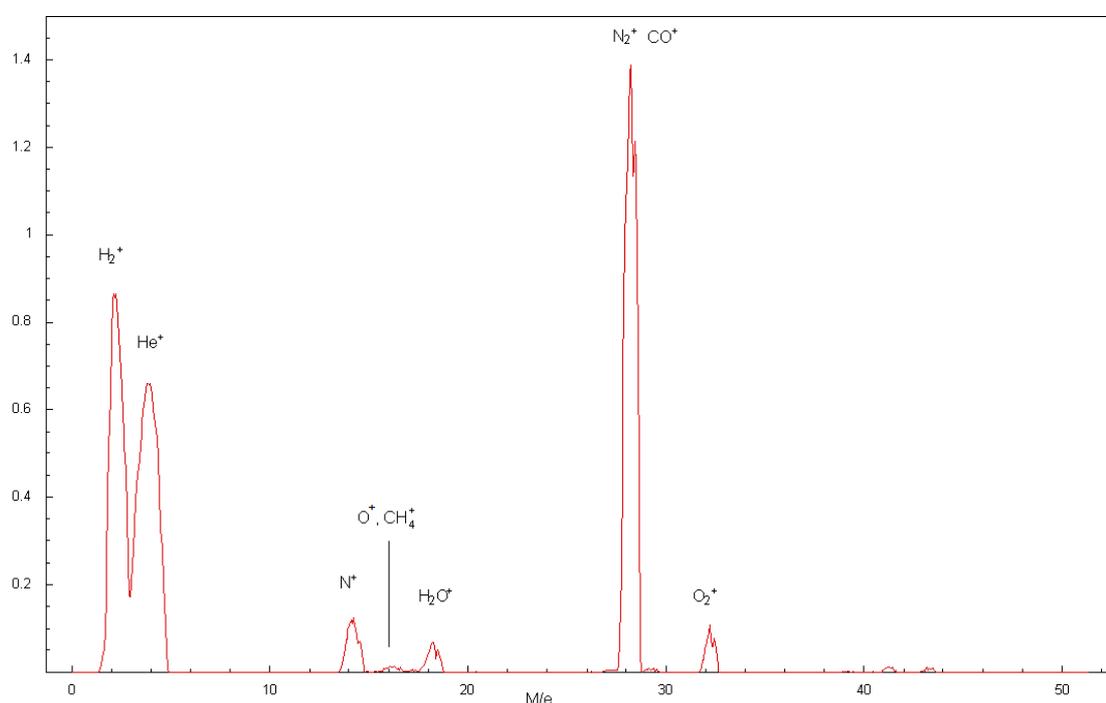


Fig.12 Spettro di massa dei gas residui presenti in camera alla pressione di $5 \cdot 10^{-7}$ mbar.

È più probabile invece, data anche la presenza di vapore acqueo, la velocità di pompaggio di alcune specie molecolari sia diminuita a causa dell'usura dei carboni attivi, della formazione di un film di gas condensati sulla superficie dei pannelli refrigerati talmente spesso da introdurre un gradiente di temperatura o dal circuito di raffreddamento non sufficientemente efficiente [3].

He	H ₂	H ₂ O	Ar	O ₂	N ₂	CH ₄	CO
31,44	25,72	1,54	0,003	1,81	35,97	0,17	4,3

Tab 4.5 Quantità percentuali dei gas residui presenti in camera alla pressione di $5 \cdot 10^{-7}$ mbar.

4.3 Design e progettazione della sorgente ionica

4.3.1 Scelta della sorgente ionica

Per sviluppare il processo di R&D sui trattamenti fisici da effettuare sulla componentistica del rivelatore il candidato ha progettato, costruito e cercato di ottimizzare una sorgente ionica *gridless*.

La scelta di studiare questa particolare tipologia di sorgenti all'interno di una panoramica molto vasta (Cap.3) trova alcune giustificazioni di carattere generale.

Tali sorgenti sono sufficientemente facili da utilizzare e mantenere, se vengono progettate con accuratezza. Basti pensare che nella migliore delle ipotesi esse necessitano di un unico alimentatore per generare il plasma e accelerare gli ioni, con conseguente semplificazione nelle procedure di utilizzo. Inoltre, riescono a garantire un'elevata corrente ionica estratta pressoché esente da aberrazione di carica spaziale, che pone un limite superiore alle correnti estraibili da sorgenti dotate di griglie.

Sorgenti *gridless* compatte come la sorgente end-Hall o la sorgente a catodo freddo (§ 3.3.6) garantiscono valori di correnti di fascio fino a 5-10 A, cioè da 5 a 10 volte maggiori dei valori ottenibili dalle tipiche sorgenti con griglia.

In letteratura [4] viene riportato che possono essere raggiunti in sistema opportunamente ottimizzato velocità di etching pari a 100 Å/sec.

Inoltre la proprietà mostrata dalle sorgenti *gridless* di essere funzionanti senza alcun filamento, permette sia di utilizzare gas altrimenti incompatibili con filamenti caldi che di aumentare le *performance* della sorgente avendo rimosso una componente che è suscettibile di usura. Tuttavia l'energia del fascio ionico ottenuto da una sorgente *gridless* (< 150 eV) è minore di quella ottenibile da fasci estratti da sorgenti dotate di un'opportuna ottica focalizzante. Inoltre, giacché si applica una sola differenza di potenziale in DC sia per generare e mantenere il plasma che per accelerare gli ioni in un fascio, la distribuzione delle energie degli ioni estratti risulta molto allargata. Basti pensare che, poiché il potenziale decade allontanandosi dall'anodo, ioni che vengono a formarsi in zone lontane dall'anodo acquistano minore energia cinetica.

Un altro aspetto che rende problematico l'utilizzo di questo tipo di sorgenti è l'interdipendenza largamente empirica tra i parametri di funzionamento della sorgente,

quali tensione applicata all'anodo, corrente del fascio, campo magnetico e flusso del gas.

4.3.2 Ottimizzazione della sorgente ionica IG1

Il candidato ha ottimizzato le *performance* di una sorgente ionica gridless denominata IG1 sul sistema da vuoto costruito (Fig.13).



Fig.13. Immagine della sorgente gridlessIG1r.

Per meglio comprenderne il funzionamento, tale sorgente viene completamente smontata e progettata mediante Autodesk Inventor8, come mostrato in Fig.14.

La sorgente può pensarsi essere costituita da tre componenti: un anodo anulare in acciaio inox a cui viene applicato un potenziale positivo (colore rosso), un catodo cavo senza filamento in ferro ARMCO (colore azzurro) e una bobina in rame che fornisce l'opportuno campo magnetico per intensificare il plasma (colore arancio). Come si può osservare la struttura del catodo viene completata dall'estrattore centrale in ferro ARMCO (colore blu) saldato sulla carcassa della sorgente.

Il gas viene introdotto all'interno della sorgente attraverso l'inlet centrale che comunica con le linee del gas mediante una valvola a spillo. Prima di arrivare alla camera di accensione, il gas viene costretto entro un vano di stagnazione presente all'interno della sorgente. Il gradiente di pressione locale presente tra il vano centrale e la camera di accensione del plasma induce un'espansione adiabatica del gas attraverso la smusso presente sull'estrattore centrale, che garantisce il flusso di gas necessario all'innesco della scarica e all'estrazione del fascio. Il rapporto tra l'ampiezza della smusso e il diametro del vano è 0,1.

Estrattore
magnetico

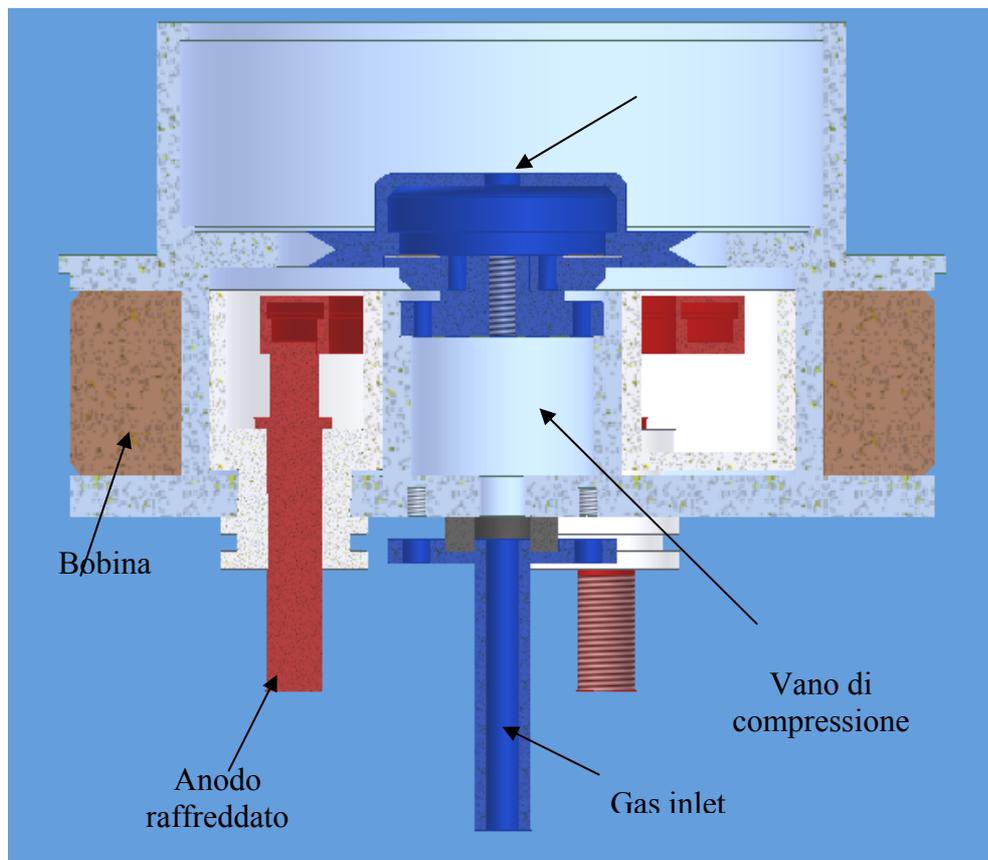


Fig.14 Sezione della sorgente IGI

Nella fase di accensione della sorgente, gli elettroni forniti dal catodo cavo sono attratti dall'anodo carico positivamente. Durante il loro tragitto essi ionizzano il gas innescando il plasma. La configurazione delle linee del campo magnetico generato dalla bobina viene modificata dalla geometria del catodo, costituito da materiale ferromagnetico. In particolare la tipica forma a coda di rondine [6] dell'anello centrale dell'estrattore riesce a intensificare il campo magnetico nella regione di estrazione del fascio. Inoltre con questo accorgimento viene soddisfatta la condizione di ortogonalità

del campo magnetico con il campo elettrico garantendo il confinamento degli elettroni in orbite circolari concentriche all'anello. In questo modo viene aumentato il grado di ionizzazione del plasma. Chiaramente gli ioni non sono pressoché influenzati dalla presenza del campo magnetico data l'enorme massa dello ione rispetto a quella dell'elettrone.

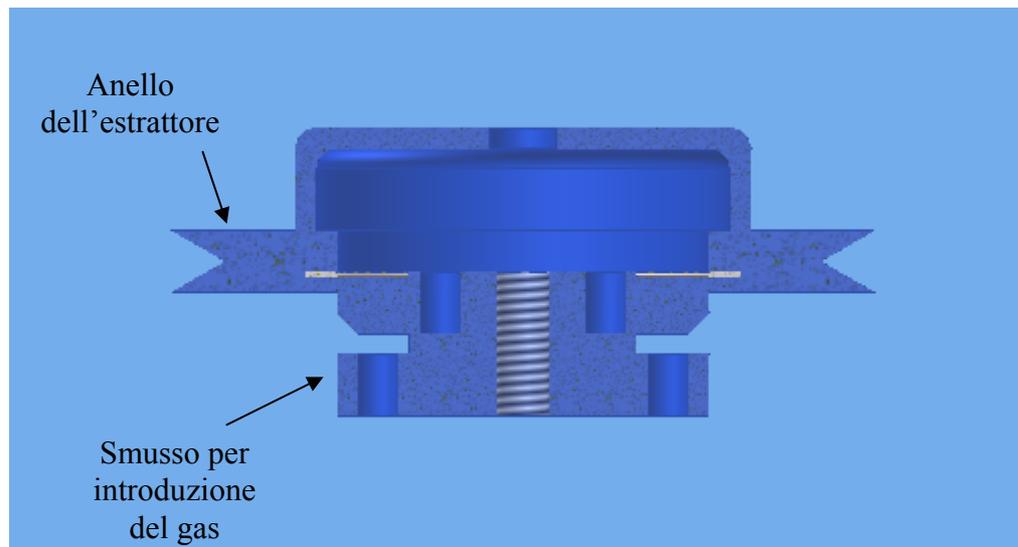


Fig.15 Particolare della zona di estrazione della sorgente ionica

Se vengono applicate tensioni sufficientemente alte (unità di kV), gli ioni positivi nel plasma vengono respinti dall'anodo positivo fino a formare un fascio ionico. Gli elettroni provenienti dal catodo cavo, oltre a sostenere il plasma come detto sopra, neutralizzano il fascio in modo da diminuire l'aberrazione introdotta dalla carica spaziale.

In realtà la maggior parte della superficie del catodo cavo viene coperta da materiale isolante in modo da comprimere il volume entro cui accendere il plasma, abbassando così la pressione e il potenziale di innesco della carica. Inoltre, data l'esigua distanza, circa 3 mm, tra l'anodo e il catodo estrattore si è provveduto a raffreddare l'anodo in modo da evitare surriscaldamenti dovuti al bombardamento elettronico.

In ultima analisi, i parametri fondamentale per il funzionamento ottimale di queste sorgenti sono la pressione del gas di processo in camera e la direzione e l'intensità del campo magnetico all'interno della cosiddetta discharge gap, cioè del volume compreso tra l'anodo e l'apertura presente sul catodo.

In Fig.16 viene riportato il campo generato all'interno del gap dalla bobina avvolta attorno alla carcassa esterna della sorgente in funzione della corrente in essa iniettata. La misura viene effettuata mediante una sonda di Hall trasversale posta sul punto centrale del piano meridiano della bobina.

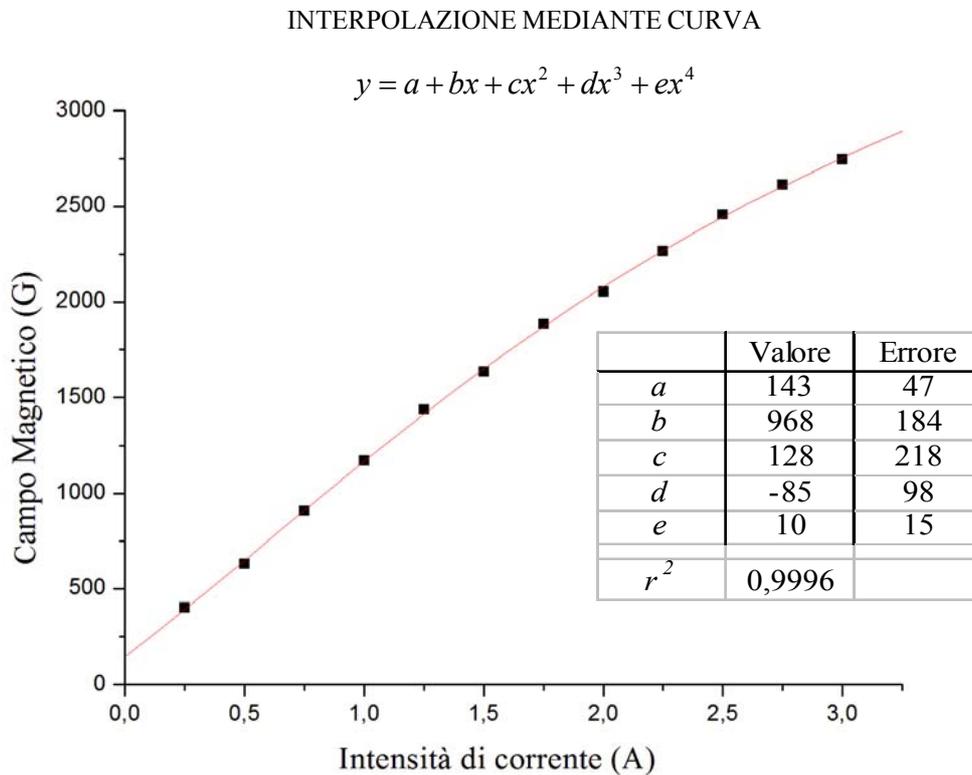


Fig.16 Interpolazione polinomiale della curva di caratterizzazione del magnete interno alla sorgente ionica. Come si può notare essendo le misure effettuate lontano dall'asse la dipendenza tra corrente iniettata e campo magnetico generato non è lineare

Per comprendere le caratteristiche fondamentali di questo tipo di sorgente ionica, vengono mutuate le conoscenze riguardanti la costruzione e il mantenimento dei magnetron DC utilizzati nello *sputtering* catodico [5].

In Fig.17 viene riportato lo schema semplificato di una porzione di un magnetron in DC utilizzato per rimuovere atomi da un catodo metallico alimentato negativamente. Un'opportuna configurazione di magneti permanenti, collocati dietro al catodo e non mostrati nel disegno, genera un campo magnetico le cui linee di campo risultano essere parallele al catodo entro un'ampia regione del plasma. Conseguentemente gli elettroni nel plasma vengono confinati nella regione immediatamente di fronte al catodo. Tipicamente applicando un campo magnetico dell'ordine di alcune centinaia di Gauss gli elettroni vengono confinati in una regione spaziale di alcuni mm entro il plasma.

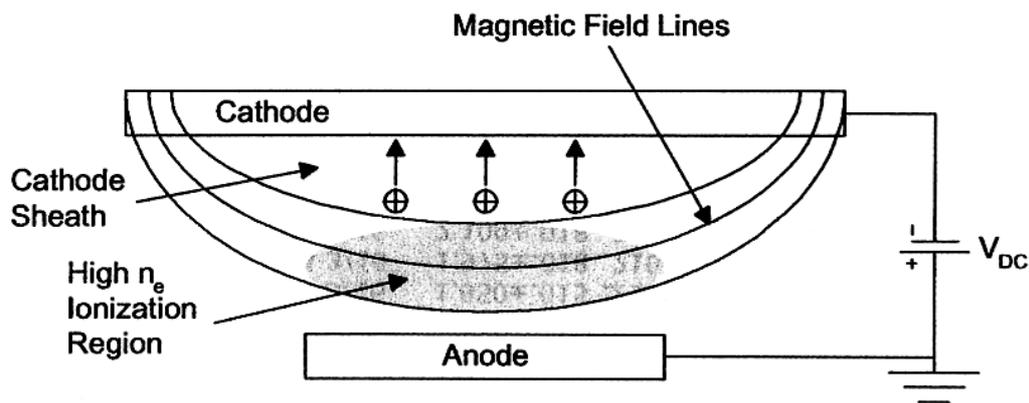


Fig.17 Schema di funzionamento di un magnetron

Gli ioni positivi il cui moto non viene praticamente alterato dalla presenza del campo magnetico, vengono estratti dalla regione di ionizzazione dal catodo caricato negativamente. Essi, dopo essere stati accelerati da un potenziale che in prima approssimazione è pari alla caduta di potenziale entro lo strato catodico pari a V_{DC} , collidono contro il catodo rimuovendone il materiale.

In Fig.18 viene riportato invece lo schema semplificato di una sorgente gridless. Come si può notare rispetto alla figura precedente, ora all'anodo viene applicato un potenziale positivo e il catodo, che presenta un'apertura, viene posto a massa. Come nel caso precedente, tuttavia, si genera un plasma molto intenso in una regione localizzata ove il campo magnetico applicato confina gli elettroni.

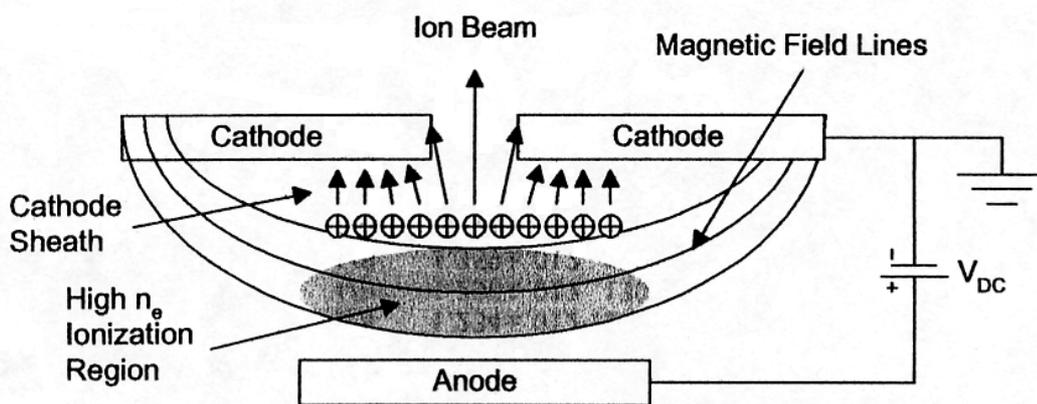


Fig.18 Schema di funzionamento di una sorgente gridless

Di conseguenza gli ioni vengono accelerati dalla differenza tra il potenziale del plasma (pari a circa V_{DC}) e il potenziale del catodo (a terra), giacché la loro traiettoria non viene praticamente influenzata dalla presenza del campo magnetico. In prossimità dell'apertura sul catodo viene a formarsi un fascio di ioni, dotati di energia qV_{DC} ,

essendo q la carica dello ione. Ci si aspetta che, come nel caso del magnetron planare, la corrente ionica J_+ sia dipendente dalla tensione applicata V_{DC} e dalla pressione del gas di processo. In particolare per le curve caratteristiche tensione-corrente di questa sorgente ionica, risulta giustificato utilizzare gli stessi modelli che tentano di descrivere la dipendenza della corrente misurata dalla tensione applicata nei magnetron.

Il primo modello utilizzato, dovuto a Thornton [...] prevede un andamento descritto dalla funzione

$$I = aV^n \quad (3)$$

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

Il secondo modello utilizzato prevede invece una curva caratteristica del tipo

$$I = a(V - V_0)^2 \quad (4)$$

ove V_0 è il potenziale di innesco del plasma.

Di seguito vengono riportate le curve caratteristiche della sorgente ionica a varie pressioni del gas di processo Ar mantenendo il campo magnetico all'interno del *discharge gap* pari a 2745 G. Per comodità di lettura viene riportata solamente l'interpolazione mediante la curva descritta da Eq.3.

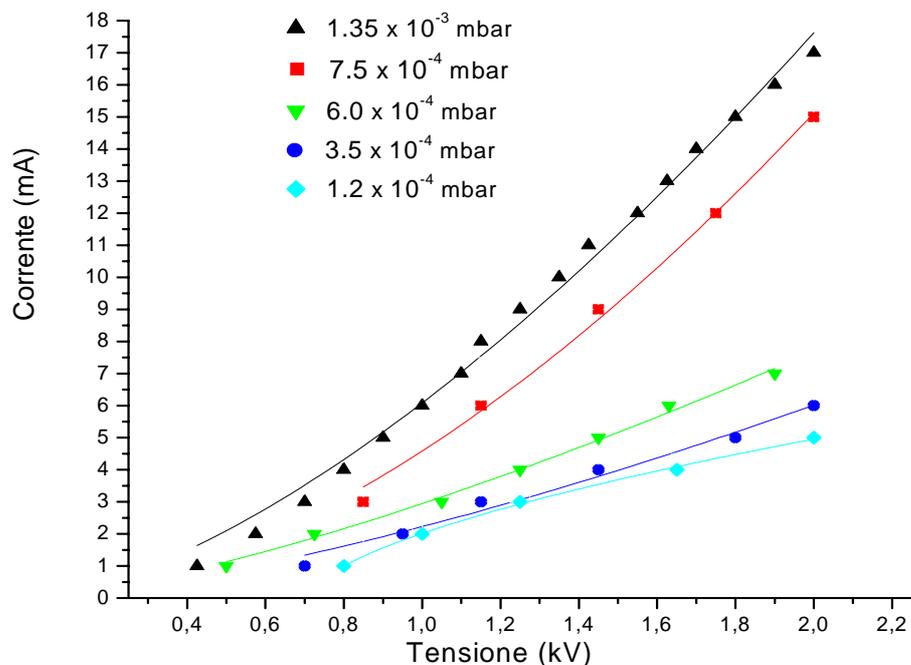


Fig.19 Curve caratteristiche della sorgente IG1 per alcuni valori interessanti della pressione mantenendo costante il confinamento magnetico

Come si può notare all'aumentare della pressione del gas nella sorgente aumenta, a parità di tensione applicata, l'intensità della corrente estratta in maniera monotona. Per ogni curva di caratterizzazione vengono determinati come parametri dei *fitting* utilizzati i valori di n e V_0 a cui viene associato un errore di natura statistica che quantifica la bontà dell'interpolazione.

In Figg.20 e 21 sono riportati gli andamenti del grado di ionizzazione del plasma n e del potenziale di innesco V_0 in funzione della pressione. Anche se la quantità di misure non è elevata, si può notare che all'aumentare della pressione il grado di ionizzazione assume un andamento che presenta un massimo intorno a $8 \cdot 10^{-4}$ mbar.

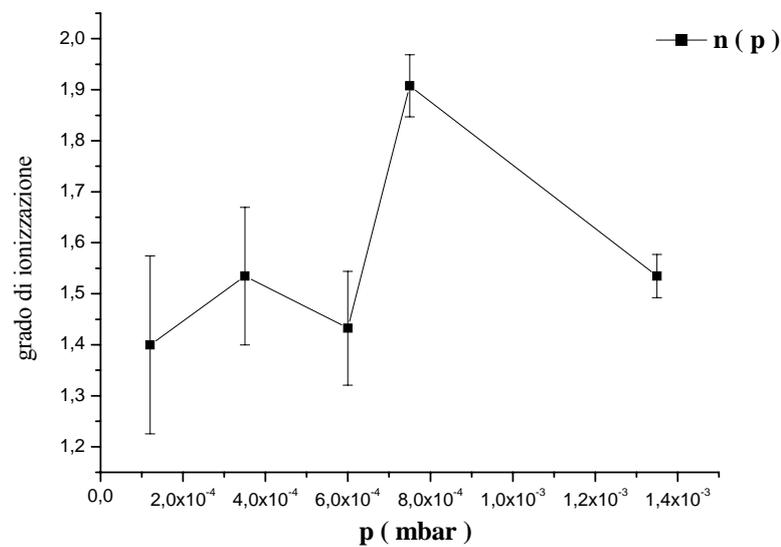


Fig.20 Grado di ionizzazione del plasma in funzione della pressione del gas di processo

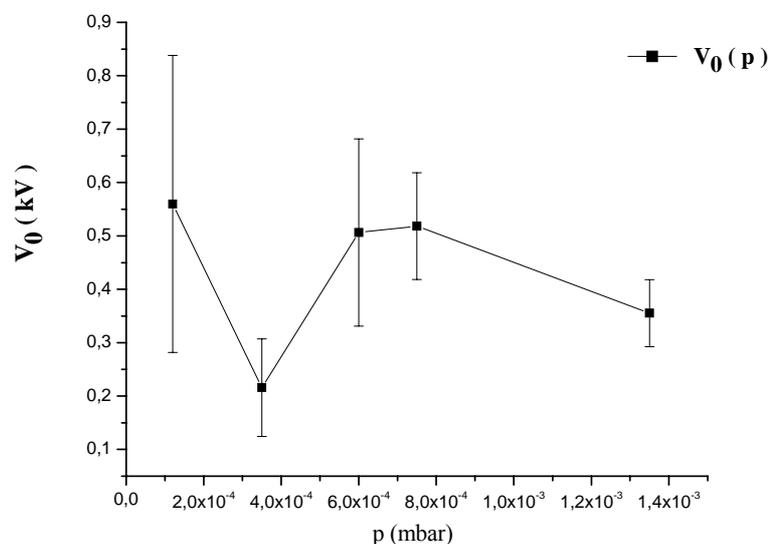


Fig.21 Potenziale di innesco del plasma in funzione del gas di processo

Effettivamente si può dimostrare che nel regime delle basse pressioni la regione di alta ionizzazione in prossimità del gap non soddisfa alle caratteristiche di neutralità tipiche del plasma. Infatti, poiché l'interazione tra il campo magnetico applicato e gli ioni è pressoché trascurabile, la regione di alta ionizzazione subisce un progressivo impoverimento di ioni, che vengono estratti nel fascio, fino a diventare una nuvola elettronica.

In questa maniera si opera in modalità che viene definita di *fascio collimato*.

Il punto ad alte pressioni che descrive invece una diminuzione del confinamento per pressioni maggiori può essere giustificato comprendendo che un aumento di pressione significa chiaramente un aumento della probabilità di ionizzazione, ma anche un aumento della probabilità di urti tra ioni carichi positivamente e neutri con conseguente aumento del fenomeno dello scambio di carica. In ultima analisi tutto ciò comporta un aumento del volume della regione di ionizzazione e una diminuzione del grado di confinamento.

Questa ipotesi risulta supportata anche dal grafico posto in Fig.21, ove è possibile osservare una diminuzione del potenziale di innesco proprio in corrispondenza della curva caratteristica rilevata al valore di pressione più alto, in perfetto accordo con la condizione raggiunta di plasma maggiormente diffuso. Tuttavia questo tipo di interpolazione, descritto dalla Eq.4 risulta poco significativo, come messo in evidenza dagli ampi valori di scarto quadratico medio associati alle singole misure. Infatti, differentemente da un magnetron, la peculiare configurazione geometrica di anodo e catodo e le alte tensioni applicate permettono di accendere un plasma quasi a prescindere dalla pressione in camera.

Un altro parametro che viene investigato per determinare le proprietà del fascio estratto è il campo magnetico applicato per confinare il plasma. Essendo fornito da una bobina, basta variare l'intensità di corrente iniettata nella bobina per ottenere differenti campi confinati, come mostrato nel grafico riportato in Fig.16 .

È plausibile supporre che aumentando il campo magnetico aumenti il confinamento degli elettroni nella regione del plasma e conseguentemente il grado di ionizzazione.

Tuttavia tale fenomeno non è molto evidente come si osserva dai grafici riportati in Fig.23 e in Fig.24, in cui per comodità di lettura non vengono riportati i fit ottenuti mediante le curve interpolanti. Effettivamente in Fig.24 solo la caratteristica rilevata a un campo magnetico pari a 630 G e a una pressione di $4.5 \cdot 10^{-4}$ mbar si discosta dal

trend descritto dalle altre caratteristiche rilevate a valori di campi magnetici superiori mantenendo la pressione costante.

Si può quindi affermare che al di sopra di un certo valore limite, la corrente estratta non vari sensibilmente con il campo magnetico applicato.

Sarebbe stato opportuno aumentare la tensione della scarica all'anodo o cambiare la configurazione geometrica del campo magnetico per verificare se l'intensità della corrente estratta aumentava.

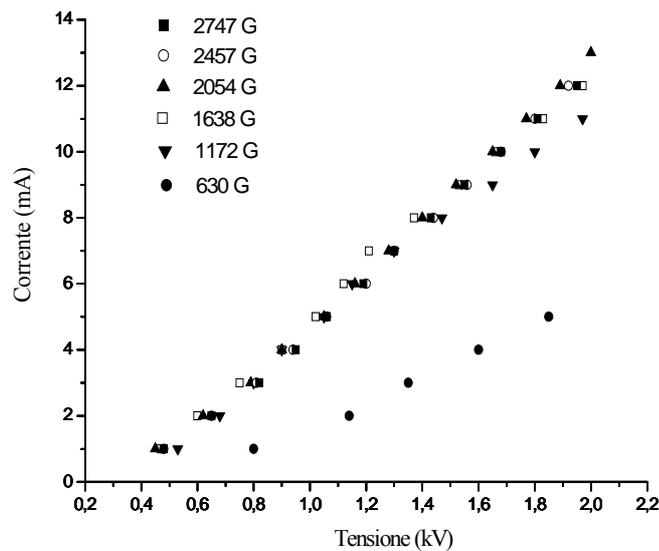


Fig.23 Caratteristiche della sorgente ionica ottenute variando il campo confinante. La pressione in camera è pari a $4.5 \cdot 10^{-4}$ mbar

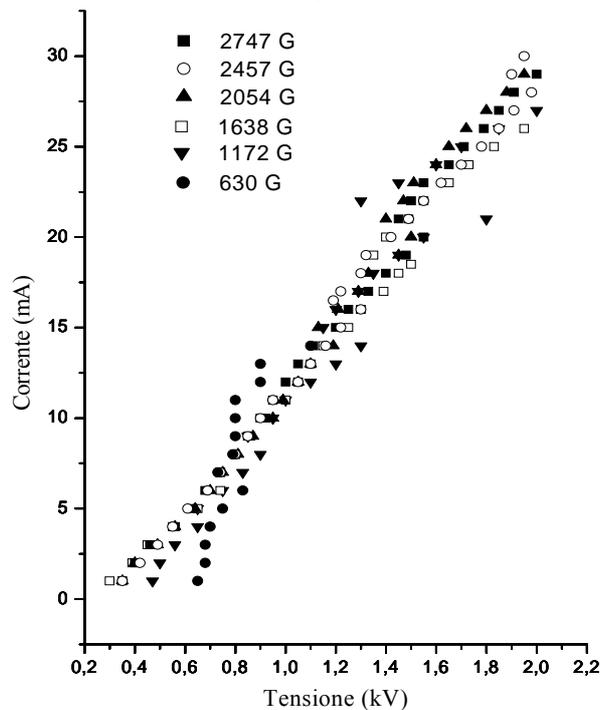


Fig.24 Caratteristica della sorgente ionica ottenuta variando il campo confinante. La pressione in camera è pari a $9 \cdot 10^{-4}$ mbar

In Fig.24 non è nemmeno visibile tale andamento per la curva rilevata a 630 G: effettivamente gli effetti dell'aumento della pressione sulla corrente estratta sembrano essere maggiori di quelli introdotti da un aumento del campo magnetico.

Tuttavia l'andamento dell'indice di ionizzazione alla pressione costante di $4.5 \cdot 10^{-4}$ mbar in funzione del campo magnetico applicato (Fig.25), sembra smentire quanto detto precedentemente in quanto viene associato un indice di ionizzazione maggiore al campo magnetico applicato minore.

Probabilmente si è verificato un errore nella fase di interpolazione dei dati.

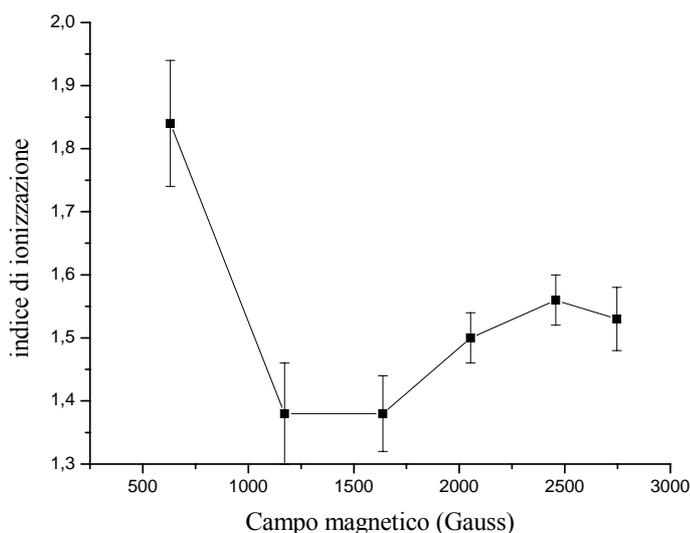


Fig.25 *Indice di ionizzazione del plasma in funzione del campo confinante, essendo la pressione in camera pari a $4.5 \cdot 10^{-4}$ mbar.*

Aumentando la pressione in camera per campi magnetici sufficientemente alti si osserva che il colore del fascio estratto dalla sorgente cambia da blu intenso a un rosa aumentando la tensione applicata all'anodo.

Inoltre, dato che le curve caratteristiche sono del tipo riportato in Fig.26, si trova plausibile supporre che alcuni portatori di carica subiscano un'ulteriore ionizzazione (da Ar^+ ad Ar^{2+}) con conseguente aumento della corrente raccolta al catodo a parità di tensione applicata.

Tuttavia non si usufruisce di uno spettrofotometro in camera capace di determinare la natura della specie che emette nel visibile. Effettivamente dati i problemi di pompaggio riscontrati con il sistema da vuoto, la variazione del colore del plasma potrebbe essere dovuta alla ionizzazione dell'ossigeno gassoso introdotto in camera attraverso una perdita del sistema o attraverso la bombola di Ar. Per ovviare a questo problema si ottengono mediante lo spettrometro quadrupolare degli spettri del gas residuo in camera dopo aver introdotto delle quantità note del gas di processo.

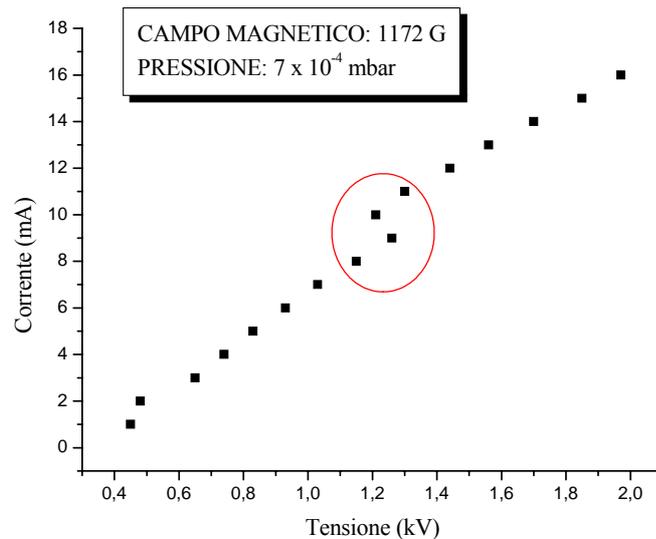


Fig.26 Curva caratteristica in cui viene evidenziato il probabile aumento dello stato di ionizzazione degli atomi di Ar

Quindi si confrontano i picchi corrispondenti al segnale dell'ossigeno dopo averli normalizzati rispetto al segnale dell'ossigeno presente in camera con le linee del gas chiuse ermeticamente.

Dalle intensità dei picchi degli spettri ottenuti (Figg.27 e 28) si ricava che introducendo Ar all'interno della camera diminuisce la percentuale relativa di ossigeno come mostrato nella tabella seguente.

p_{CAMERA} mbar	O_2 %
$5 \cdot 10^{-7}$	1,81
$1 \cdot 10^{-6}$	0,15
$5 \cdot 10^{-6}$	0,14

In prima approssimazione sembrerebbe che non venga introdotto ossigeno dalla bombola il quale subirebbe ionizzazione durante la scarica. Inoltre essendo il potenziale di ionizzazione dell'ossigeno minore di quello dell'argon, l'introduzione del gas non spiegherebbe perché si osserva il fenomeno aumentando la scarica all'anodo.

Tuttavia meriterebbe una maggiore analisi anche l'ipotesi secondo la quale, variando i parametri del plasma, il fascio ionico diventa maggiormente diffuso e incide sul catodo, favorendo il processo di sputtering. In questo modo verrebbero introdotti nel fascio anche gli ioni del materiale di cui è composto il catodo (ferro ARMCO), i quali potrebbero emettere radiazione nel visibile se opportunamente eccitati. Un'ulteriore ipotesi riguarda la presenza di materiale che ha aderito alla superficie interna della

camera di compressione e che quindi viene portato in flusso a pressioni sufficientemente alte.

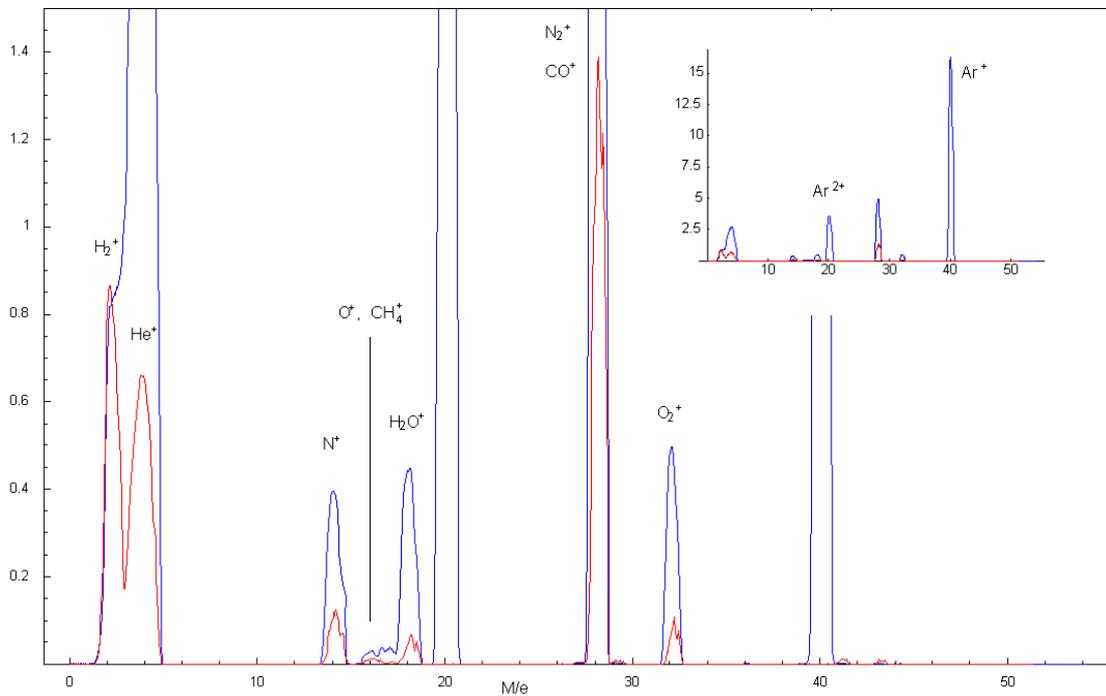


Fig.27 Spettro di massa dei gas residui presenti in camera a $5 \cdot 10^{-7}$ mbar (colore blu) e in atmosfera controllata di Ar a $1 \cdot 10^{-6}$ mbar

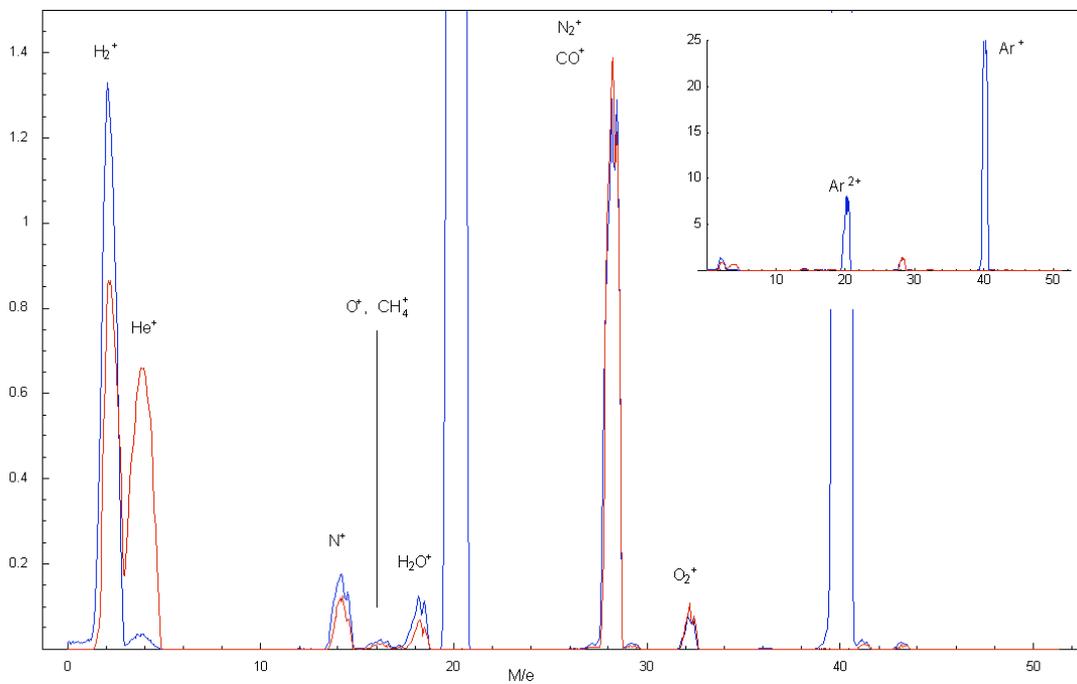


Fig.28 Spettro di massa dei gas residui presenti in camera a $5 \cdot 10^{-7}$ mbar (colore blu) e in atmosfera controllata di Ar a $5 \cdot 10^{-6}$ mbar

4.3.3 Progettazione, costruzione e caratterizzazione della sorgente ionica IG2

In base all'esperienza acquisita nell'ottimizzazione e modifica della sorgente ionica IG1, si decide di progettare, costruire e caratterizzare una nuova sorgente ionica da implementare come tecnica di pulizia nel progetto CUORE.

Fondamentalmente ci si pone lo scopo di unire la semplicità d'uso di una sorgente ionica gridless con la struttura compatta e a tenuta di UHV di un magnetron planare (Fig.29).

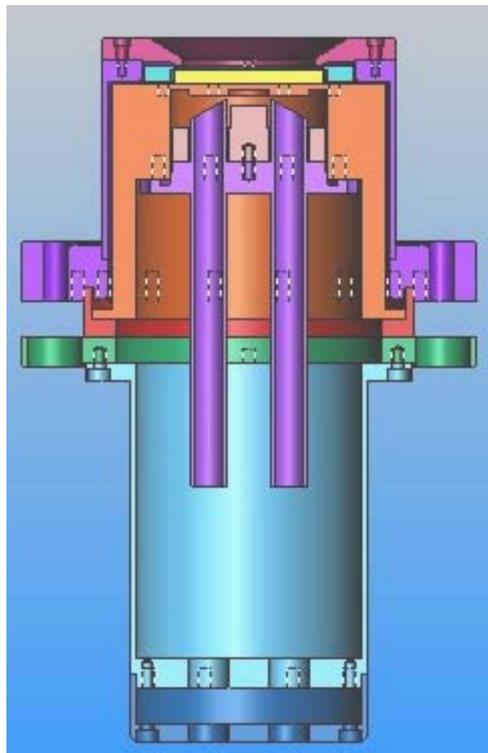


Fig.29 Sezione di un magnetron planare da 2". I due magneti permanenti toroidali alloggiati al di sotto del target non sono mostrati per comodità di lettura

La camera di generazione del plasma della sorgente viene alloggiata all'interno dei due magneti permanenti toroidali in NdFeB di diametro interno pari a 2". In questo modo viene garantito il necessario campo magnetico di confinamento, senza la necessità di introdurre un'ulteriore alimentazione come nel caso di IG1.

Dal punto di vista progettuale, le dimensioni della sorgente possono essere riscaldate senza gravi problemi, avendo cura tuttavia di mantenere inalterato il rapporto tra le lunghezze del *canale della scarica* e del *gap magnetico* (Fig.30).

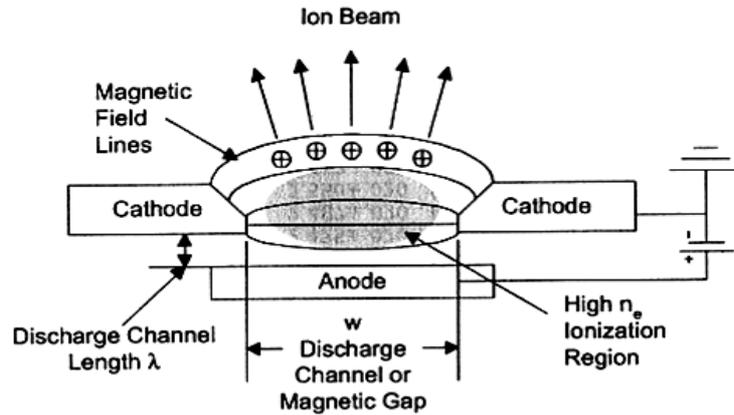


Fig.30 Definizione delle dimensioni caratteristiche di una sorgente gridless

Effettivamente una sorgente ionica gridless ben disegnata deve garantire che la regione ad alta ionizzazione rimanga confinata all'interno di quello che viene definito il *gap magnetico* in modo da rendere minime le collisioni tra gli ioni e il catodo. Tale condizione risulta essere soddisfatta se

$$\lambda \ll \omega \quad (5)$$

cioè se l'ampiezza del canale ω entro cui avviene la scarica è molto maggiore della sua lunghezza λ , in modo che gli ioni generati dagli elettroni confinati magneticamente vengano fortemente respinti dall'anodo carico positivamente senza interagire con il catodo [8].

Chiaramente essendo lo spazio a disposizione della camera di innesco del plasma costretto dalla presenza dei due magneti toroidali, soddisfare la condizione (5) un accurato ridimensionamento dei componenti la sorgente.

In Fig.31 viene riportata la sezione della sorgente IG2. Essa è dotata di una flangia CF100 (particolare 1 con riferimento alla figura) che le permette di essere fissata mediante guarnizione in rame su una camera di processo a UHV. Inoltre essa e il colletto in cui viene alloggiata la sorgente fungono da catodo, poiché posti a massa per contatto elettrico con la camera da vuoto.

L'isolamento elettrico tra il catodo e l'anodo (zone rispettivamente colorate in blu e in rosso nel disegno) è garantito da un intercapedine di 1mm presente tra i due componenti 1 e 2 nel disegno che viene svuotato durante la fase di pompaggio. Per mantenere fisse le distanze tra di essi si utilizza un anello distanziatore isolante (non mostrato in figura) da inserire alla base di 1 per bloccare l'inserimento di 2. Tra la

flangia CF100 di 1 e il colletto di 2 viene posta una guarnizione in viton per garantire isolamento elettrico e tenuta da vuoto.

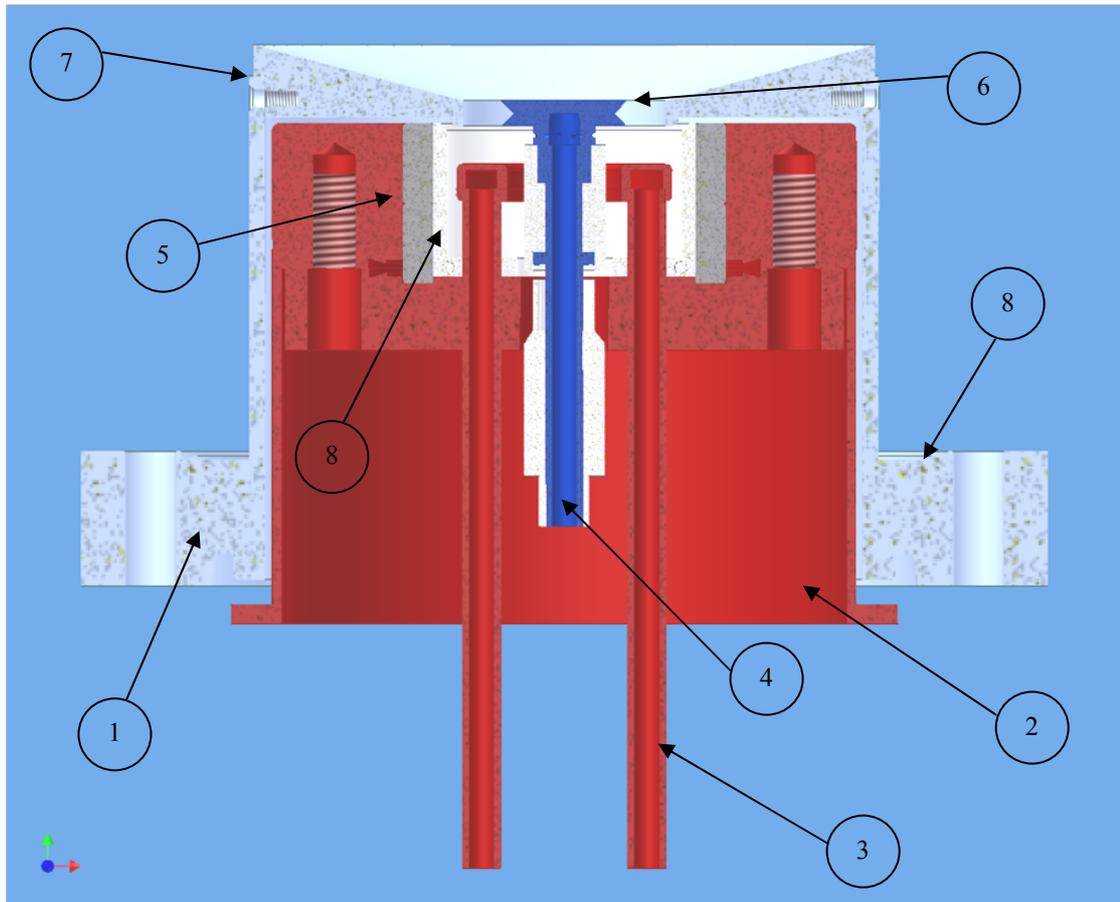


Fig.31 Sezione della sorgente ionica gridless IG2. Per semplificare la comprensione viene posto in colore rosso ciò che viene caricato positivamente in colore blu o azzurro ciò che viene posto a massa. Legenda: 1) flangia CF100 saldata a un colletto, 2) flangia CF50 saldata a un colletto, 3) anodo raffreddato saldato su flangia CF50, 4) Inlet del gas con passante elettrico, 5) magneti permanenti toroidali in NdFeB 6) estrattore magnetico estraibile 7) schermo esterno estraibile, 8) attacco a camera da UHV. 8) camera in teflon

L'anodo consiste essenzialmente in un anello cavo di acciaio inox che viene raffreddato ad acqua mediante i due tubi, anch'essi di acciaio su cui viene saldato. Tale struttura viene poi inseriti su una flangia CF50 dotata di due fori passanti e quindi saldata (3).

La componente 3 viene fissata alla componente 2 mediante una guarnizione in rame dopo aver inserito i due magneti permanenti toroidali in NdFeB (5) e la schermatura componibile in teflon (8). Come per la sorgente IG1 la schermatura ha lo scopo di contrarre lo spazio entro cui accendere il plasma.

Il gas viene mandato in camera attraverso l'inlet 4 che viene isolato elettricamente dall'anodo mediante un passante ceramico elettrico. Sull'inlet viene avvitato l'estrattore magnetico, che viene mostrato in Fig.32.

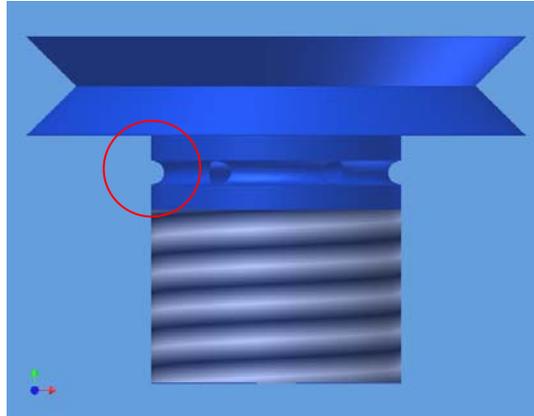


Fig.32 Particolare dell'estrattore magnetico. Nel cerchio viene messo in evidenza il foro di uscita del gas

Esso presenta al suo interno un vano di stagnazione ove il gas si comprime prima di espandersi attraverso i fori trasversali del diametro di 1 mm. In questo modo si cerca di aumentare il flusso del gas in camera, rendendo la distribuzione della velocità delle particelle molto meno dispersa [6]. L'estrattore costituito da ferro Armco può essere avvitato in modo da aumentare o diminuire l'ampiezza del canale di scarica.

Lo schermo esterno 7 è estraibile, costituito inizialmente in ferro dolce, è stato poi sostituito da uno acciaio inox. La sezione dello schermo presenta un angolo in prossimità del *magnetic gap* di ampiezza pari a 30° come suggerito per i materiali ferromagnetici da molti testi in letteratura [6].

Sono state effettuate delle simulazioni di campi elettrostatici e magnetostatici mediante il software *Superfish*, per verificare se la configurazione geometrica e i materiali utilizzati fossero quelli più idonei per l'estrazione di un fascio di ioni sufficientemente intenso.

Effettivamente si nota (Fig.36) che il campo elettrico ottenuto ponendo l'anodo positivo a 2 kV e il catodo a massa sembra indicare che gli ioni possono essere accelerati entro il magnetic gap. Si tenga presente che anche se il campo elettrico entro l'intercapedine è molto intenso, in quella zona non vengono generate scariche tra l'anodo e il catodo essendo la distanza minore dello strato catodico [7].



Fig.33 Immagine della sorgente IG2 completa

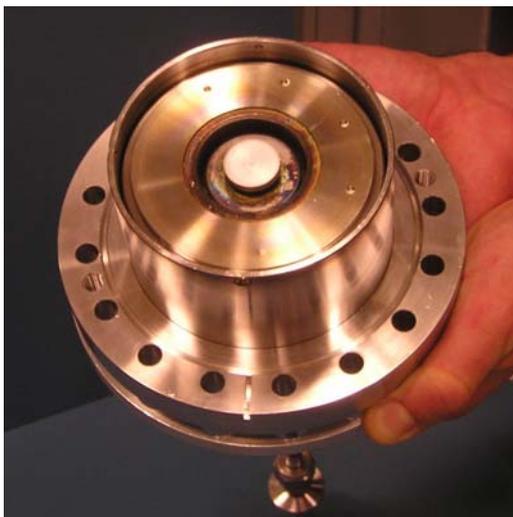


Fig.34 e 35 Immagini della sorgente IG2 senza schermo esterno (sinistra) e senza estrattore magnetico (destra)

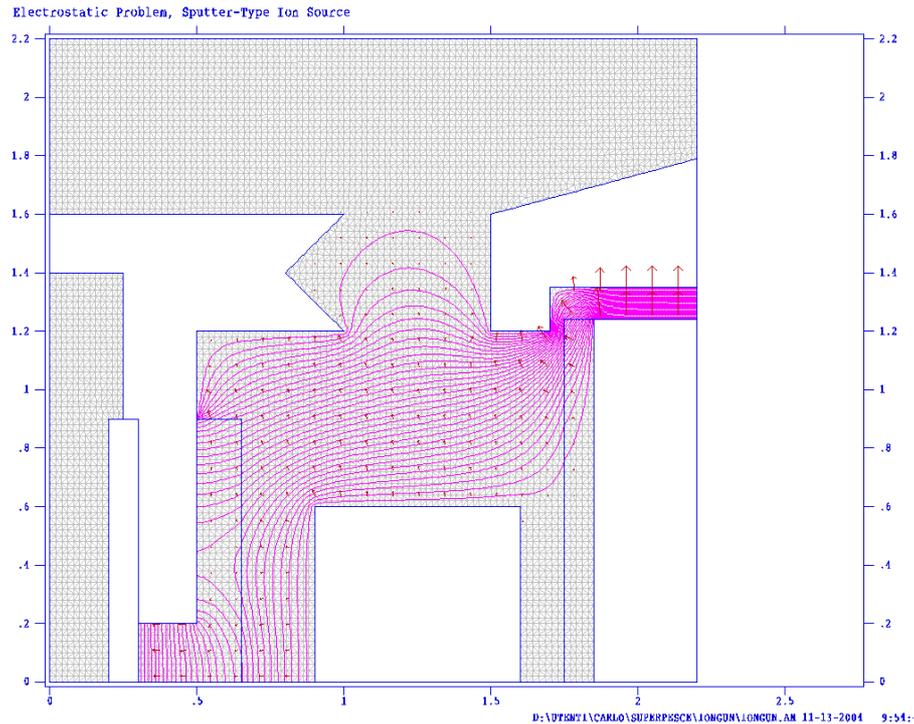


Fig.36 Simulazione del campo elettrostatico applicando +2kV all'anodo

Lo studio del campo magnetico risulta essere molto interessante. Infatti se lo schermo esterno viene posto di un materiale dotato di un'alta permeabilità magnetica, come il ferro dolce, contrariamente a quanto ci si aspetta tutte le linee del campo magnetostatico vengono deviate dalla zona di ionizzazione con conseguente diminuzione dell'efficienza del confinamento (Fig.37). Sperimentalmente si è inserito nella sorgente uno schermo in ferro Armco notando che il plasma entro la sorgente non si accendeva a prescindere dalla tensione applicata o dalla pressione del gas di processo.

Sostituendo lo schermo in ferro dolce con uno in acciaio inox (Fig.38), la simulazione mostra una variazione della configurazione delle linee di campo di magnetico che soddisfa la condizione di ortogonalità con le linee del campo elettrico entro il *discharge gap*.

È pur vero che tale condizione non viene soddisfatta unicamente nella regione di interesse, ma anche in prossimità di porzioni del catodo con conseguente aumento della probabilità di sputtering.

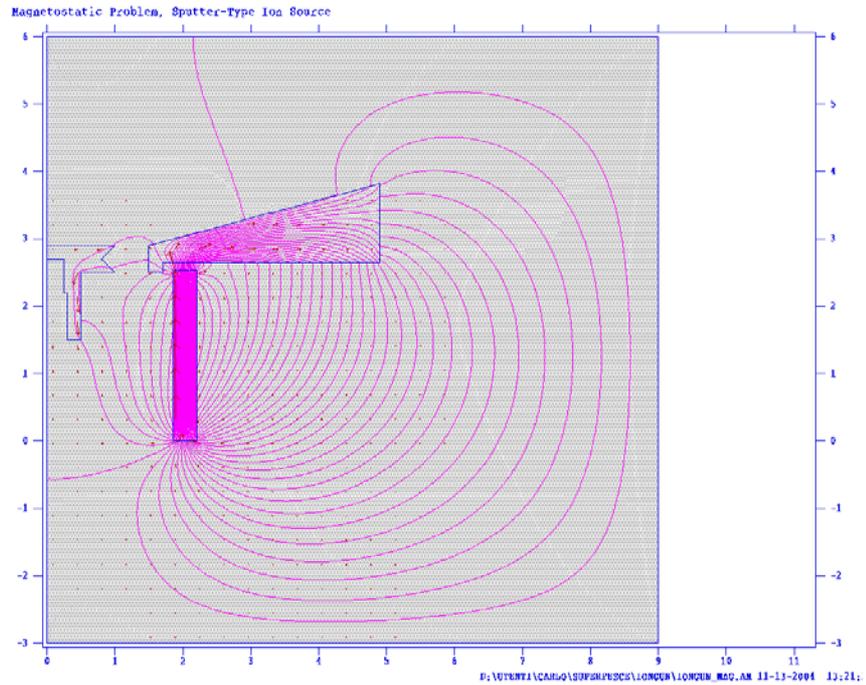


Fig.37 Simulazione del campo magnetico ponendo lo schermo esterno in ferro dolce

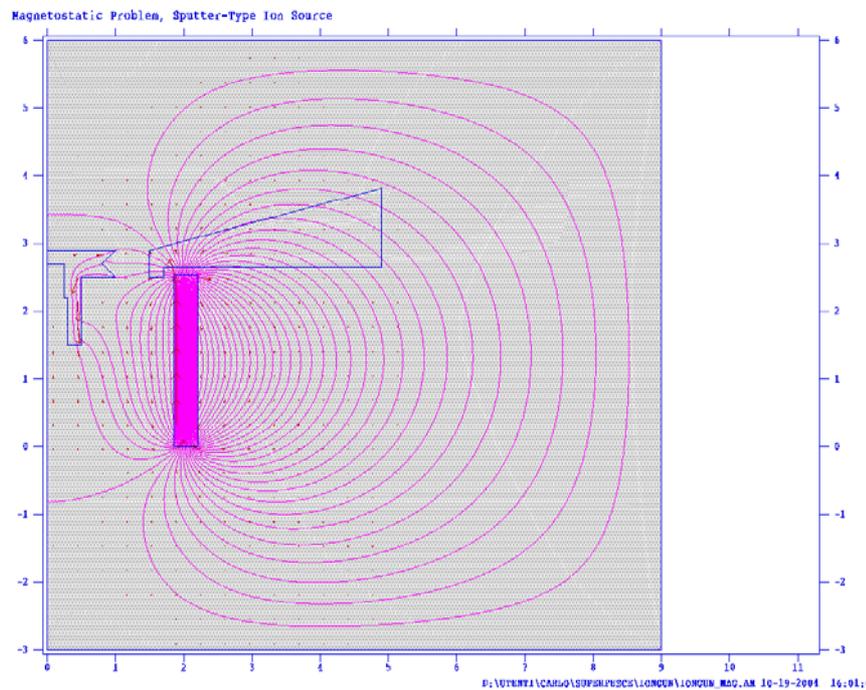


Fig.38 Simulazioni del campo magnetico ponendo lo schermo esterno in acciaio inox

Immediatamente si provvede a diminuire la distanza tra il catodo centrale e l'anodo, mentre ci si ripropone studiare un confinamento magnetico più efficace

cambiando i magneti permanenti all'interno della sorgente o costruendo uno schermo esterno costituito sia da acciaio inox che da ferro dolce nelle opportune proporzioni.

Ad ogni modo la sorgente si accende e viene estratto un fascio di ioni già nella configurazione con lo schermo d'acciaio applicando un potenziale di +350 V all'anodo con una pressione del gas di processo pari a $4,5 \cdot 10^{-3}$ mbar, come mostrano le immagini sotto riportate.

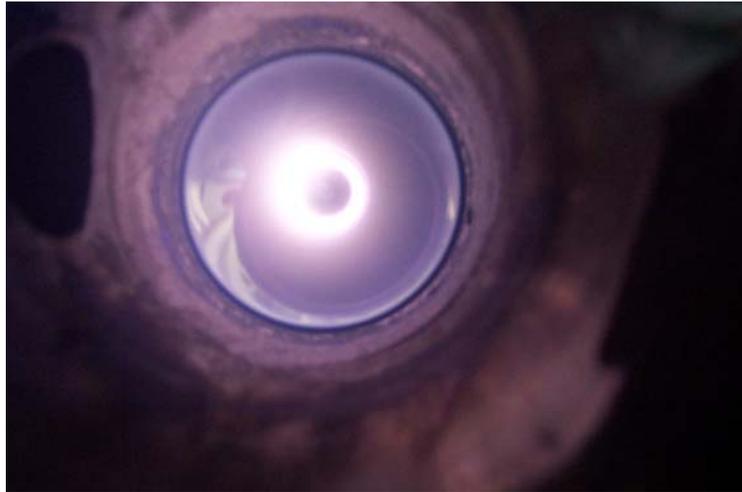


Fig.39 e 40 Immagini del fascio estratto dalla sorgente IG2. Nell'immagine inferiore il fascio viene focalizzato da un campo magnetico assiale pari a 500 G.

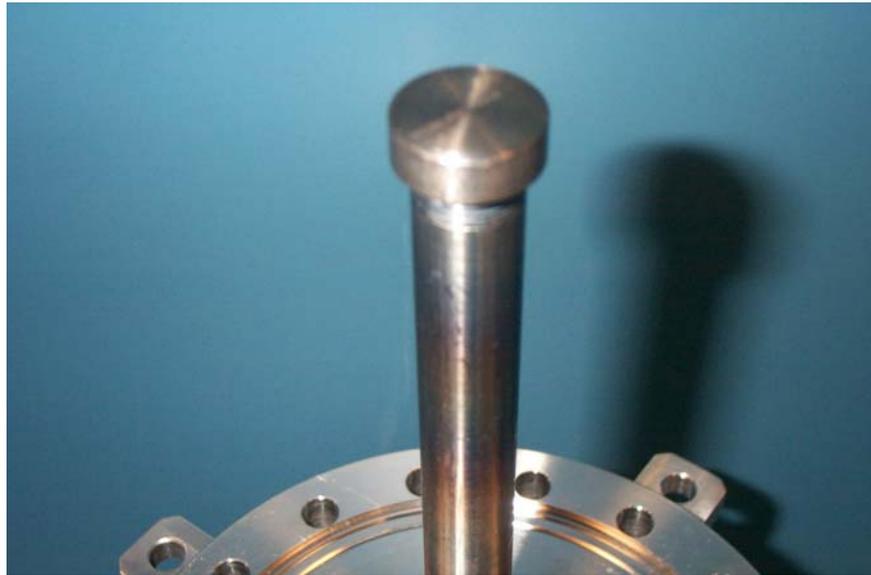


Fig 41 Immagine di una sonda in rame utilizzata per ottenere misure di dose del fascio estratto da IG2. Il target rimovibile è stato analizzato all'EDAX mostrando la presenza di Fe e Cr. Si suppone sia stato sputterizzato dal catodo a causa del mediocre confinamento

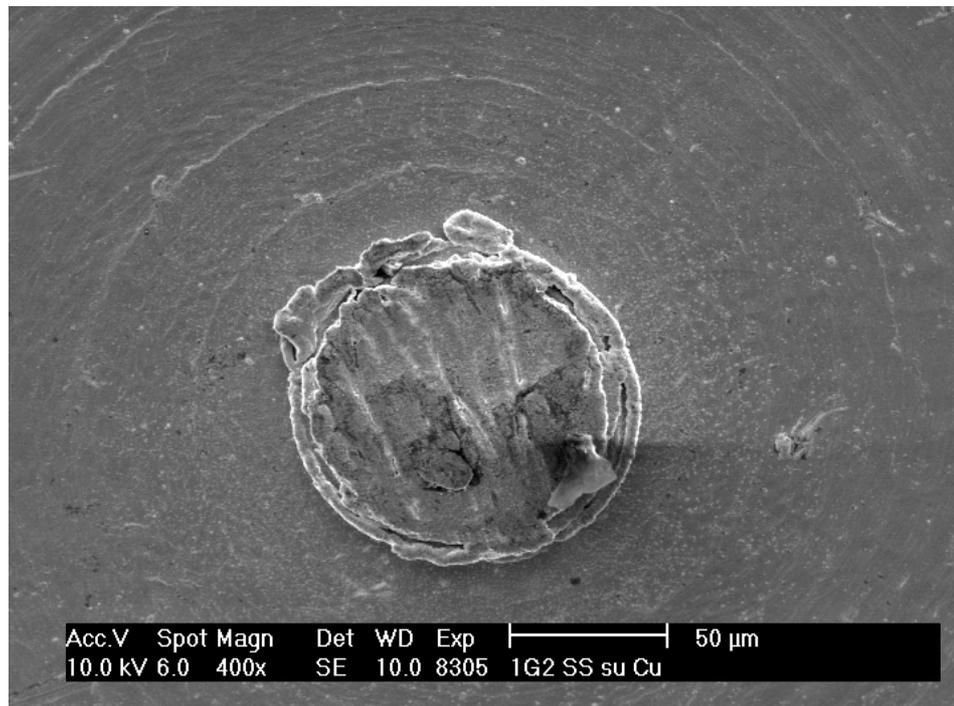


Fig 42 Immagine SEM del campione di rame dopo il trattamento con la sorgente ionica IG2. Risulta evidente la deposizione di un film di acciaio.

BIBLIOGRAFIA

- [1] A.Gottschling, “*Feasibility study of a sputtered radiofrequency quadrupole*”, Plasma Thesis (2002).
- [2] L.C.Felman, “*Fundamentals of surface and thin film analysis*” North Holland ed., (1986).
- [3] A.Ferrario, *Introduzione alla tecnologia del vuoto*, Patron ed. Bologna (1999)
- [4] L.Mahoney, B.Pamels, R.Petrmichl, R.Venable, F.Fedor, “*Hall-current ion source and method for procedine materials*”, Patent pending
- [5] K.Yamada, J.Matsuo, N.Toyoda, A.Kirpatrick, “*Material science and engineering R34*”, (2001).
- [6] “*Handbook of ion sources*”, ed. By Bernard Wolf, Ph.D., Cap 4.
- [7] F.F.Chen, “*Introduction to Plasma Physics and controlled fusion, vol.I*. New York (1984)
- [8] H.R.Kaufman, “*Lectures at C.S.U. physics department*”, (1996).
- [9] J.A.Thornton, “*Coating deposition by sputtering*”, Handbook of plasma processing technology. S.M.Rossanger, J.Cuomo, W.Westwood eds, Moyes Publications, 196 (1990)

Capitolo 5

Preparazione di campioni di rame secondo il protocollo di pulizia e loro caratterizzazione

5.1 Introduzione

Durante la progettazione della realizzazione della facility per la pulizia della componentistica, il candidato ha prodotto una serie di campioni che possono costituire il nucleo di un futuro e più approfondito studio di fattibilità riguardante la rimozione di impurezze radioattive nelle concentrazioni di parti per miliardo dalla superficie di materiali contaminati.

La questione che ha introdotto un rallentamento nella produzione di un numero di campioni statisticamente rilevante risiede nella mancanza di un efficiente sistema di caratterizzazione. Effettivamente pur avendo a disposizione la tecnica ideale per determinare contemporaneamente i livelli ultra-bassi di più contaminanti, cioè HR-ICPMS, i lunghissimi tempi macchina del Centro Comune di Ricerca presso Ispra con cui da convenzione si effettuavano le misure di concentrazione di contaminanti radioattivi non permettevano l'instaurarsi di una verifica oggettiva del protocollo di pulizia ipotizzato.

Partendo dal presupposto che non conoscendo con assoluta certezza ciò che ha introdotto le impurezze nel materiale da pulire, si ritiene sensato cercare di utilizzare tecniche di pulizia, come ampiamente esemplificato nel capitolo 2, che tendano a eliminare le contaminazioni a prescindere dalla loro natura. D'altronde nel caso specifico non esiste tecnica di pulizia capace di essere selettiva nei confronti di contaminanti in così basse concentrazioni.

In questa ottica, possono risultare significative misure qualitative, ed entro certi limiti anche misure quantitative, effettuate con altre tecniche meno sensibili e soprattutto maggiormente disponibili alle esigenze di sistematicità del progetto.

Quindi in questo capitolo viene introdotta la procedura di pulizia effettuata sui campioni, quindi descritte le caratterizzazioni utilizzate cercando per quanto possibile di metterle a confronto e infine analizzate e discusse le misure quantitative più interessanti prodotte da Ispra.

5.2 Preparazione dei campioni

La procedura applicata alla produzione dei campioni realizzati è quella esposta alla fine del capitolo 2. Chiaramente l'intento è quello di applicare ai campioni una procedura di pulizia a passi successivi, in modo da poter effettuare caratterizzazioni su campioni che differiscono per un singolo passo. Così facendo si metterebbe in evidenza se quel singolo processo di pulizia, che sia meccanico, chimico o fisico, risulti effettivamente necessario. Non si deve dimenticare infatti che lo scopo ultimo di determinare un efficiente protocollo di pulizia è quello di applicarlo all'intero rivelatore di Cuore: ne consegue quindi che l'eliminazione anche di un singolo passo della procedura possa corrispondere a un notevole risparmio di tempo e denaro.

Tuttavia risulta improbabile riuscire a produrre e a caratterizzare tutti campioni ottenibili dalle permutazione dei singoli processi di pulizia costituenti la procedura finale. Senza contare che il singolo processo di pulizia è caratterizzato da molteplici parametri che andrebbero variati sistematicamente (ad esempio il media abrasivo utilizzato nel trattamento meccanico, la tensione da applicare ai capi di una cella elettrochimica in un trattamento umido, il tipo di gas utilizzato nello sputtering etching in un trattamento a secco).

Un altro fattore che aumenta la complessità del problema è la contaminazione indotta dagli agenti utilizzati nel trattamento di pulizia se questi presentano una radioattività residua maggiore di quella dei campioni. Risulta necessario quindi affiancare al trattamento di pulizia misure *in loco* di radioattività residua.

Come accennato nel capitolo 2, l'ambiente in cui avvengono i processi di pulizia, nel caso specifico il Laboratorio di Superconduttività di Legnaro, deve essere costantemente monitorato e controllato per diminuire entro valori accettabili il grado di ricontaminazione.

Di conseguenza la scelta dei campioni da realizzati è guidata da un processo di *trial and error*, in cui viene si cerca di verificare quali sono le variabili che modificano in modo più netto le proprietà dei campioni.

Di seguito vengono descritte sommariamente le procedure sperimentali con cui vengono effettuati i trattamenti meccanici, chimici e fisici.

I campioni preparati di rame OFHC presentano le dimensioni di $20 \times 4 \times 0.3 \text{ cm}^3$ o di $1 \times 1 \times 0.3 \text{ cm}^3$.

Burattatura

Il trattamento meccanico viene effettuato mediante il *tumbler* a movimentazione giroscopica mostrato nell'immagine che segue.

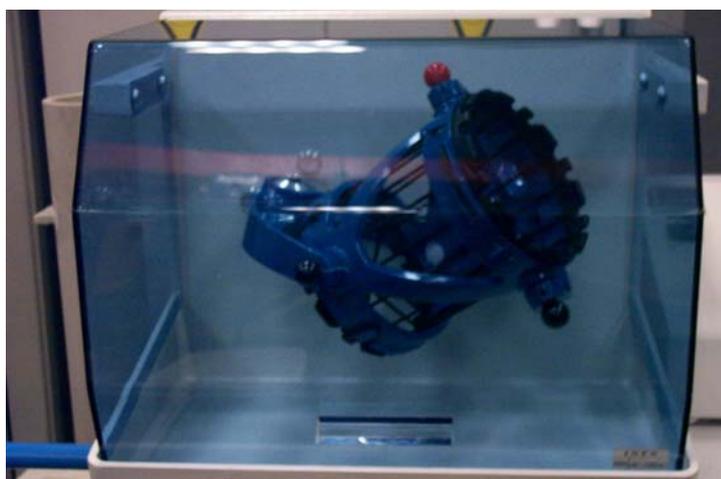


Fig.1 Immagine del buratto utilizzato per il trattamento di levigatura meccanica

I campioni da trattare vengono alloggiati in un contenitore riposto all'interno del tumbler. Vengono variati i tempi di trattamento e la velocità della rotazione giroscopica.

Si utilizzano media abrasivi di diversa natura. Inizialmente sassi di diversa granulometria di silice dispersa in una matrice polimerica, come dimostra lo spettro a raggi X riportato di seguito.

Tale materiale risulta largamente utilizzato nella rimozione delle asperità più grossolane sulla superficie delle cavità superconduttrici, giacché presenta una velocità di rimozione pari a $2 \mu\text{m/h}$. Tuttavia misure di concentrazione di ^{238}U e ^{232}Th effettuate presso Ispra dimostrano che tale materiale risulta altamente contaminato: in particolare $[^{238}\text{U}]$ pari a 13303 ppt e $[^{232}\text{Th}]$ pari a 373303 ppt.

Risulta evidente che se si vuole raggiungere livelli di contaminazione dell'ordine di 10^{-11} grammi di ^{238}U e ^{232}Th su grammi di Cu per i frame da utilizzare nella costruzione di CUORE, è impensabile utilizzare dei reagenti con contaminazione dell'ordine di 10^{-7} g/g.

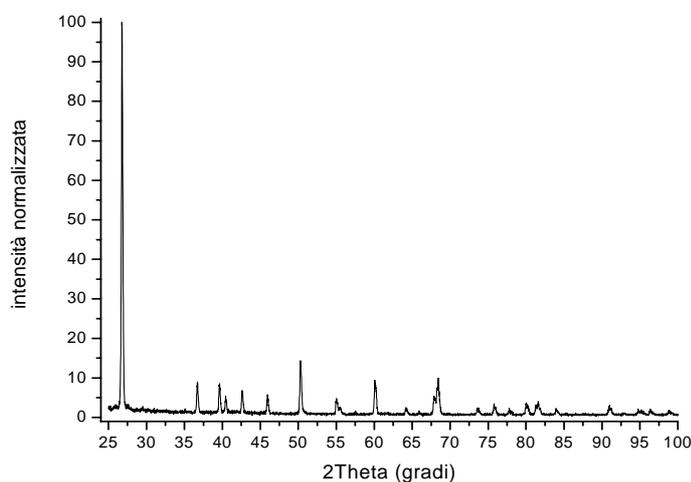


Fig.2 Spettro della silice utilizzata nel trattamento meccanico

Viene quindi intrapreso uno studio di fattibilità con lo scopo di identificare un abrasivo capace di coniugare un buon potere levigante con una bassa contaminazione radioattiva residua.

In particolare si ottiene una serie di campioni utilizzando come mezzo abrasivo sfere di acciaio inox, pezzi di rame OFHC e pezzi di legno.

In base a quanto normalmente viene fatto con le cavità superconduttrici, viene tentato l'utilizzo di media conici in SiC, capaci tagliare piuttosto che levigare la superficie.

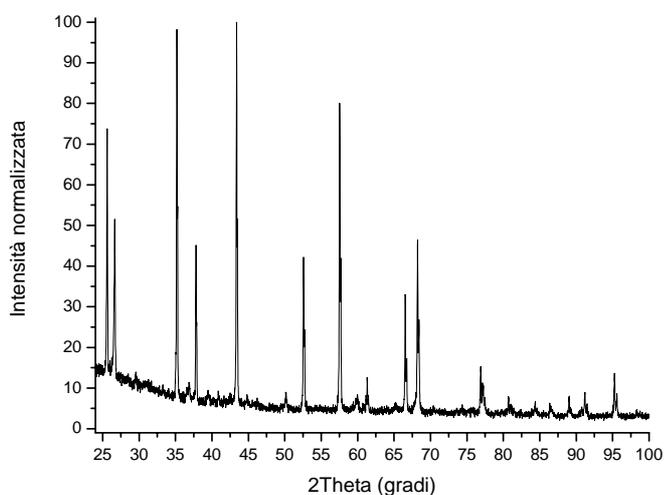


Fig.3 Spettro a raggi X dei media di abrasione i SiC

Tuttavia misure di radioattività residua ottenute utilizzando spettroscopia gamma mette in evidenza l'impossibilità di utilizzare tali abrasivi.

Serie ²³²Th				
²²⁸ Ac	²²⁴ Ra	²¹² Pb	²¹² Bi	²⁰⁸ Tl
72.11±2.83	349.12±4.31	78.63±1.61	94.63±2.06	72.08±2.01

Serie ²³⁸U		
²²⁶ Ra	²¹⁴ Pb	²¹⁴ Bi
484.71±4.26	280.21±1.32	311.81±5.61

Tab.1 Misure di radioattività residua dei coni in SiC. Le misure sono espresse in Bq/kg

Trattamento chimico

I campioni vengono realizzati sotto cappa all'interno di laboratori chimici dei Laboratori di Superconduttività. Tale ambiente non costituisce una *clean-room*, con conseguente aumento della ricontaminazione.

Si decide di combinare il trattamento chimico con quello elettrochimico (Cap.2) introducendo come variabile il tempo di trattamento.

Per il trattamento elettrochimico si utilizza una soluzione costituita al 60% da acido fosforico e al 40% da butanolo, ottenuta a temperatura ambiente senza agitazione. Come descritto nel Cap.2 viene utilizzato un software capace di controllare in tempo reale la tensione da applicare tra gli elettrodi in modo da mantenerla pari al valore corrispondente al minimo della curva caratteristica *I/V*. La velocità di erosione è pari a 1 µm/min.

Per il trattamento di etching chimico viene utilizzata una soluzione denominata *SuBu* non a temperatura, la cui composizione è coperta da segreto industriale. Tale soluzione presenta una velocità di erosione a temperatura controllata di 72°C pari a 1.5 µm/min.

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

Prima di qualsiasi trattamento i campioni vengono 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.

Inoltre entro ogni trattamento tra una fase e quella successiva il campione 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.

Tutti i reagenti utilizzati nelle fasi di pulizia umida sono stati campionati e spediti ad Ispra per effettuare misure di HR-ICPMS per verificarne il grado di purezza (Tab.2).

Reagente	[²³²Th]	[²³⁸U]
	ppt	ppt
Acqua deionizzata	<1	<1
Acido fosforico	56	55
Butanolo	58	<20
Acqua ossigenata	14.24	2,6
Acido sulfammico	<89,2	<89,2
Sapone <i>Rodastel</i>	447	5587
Sapone <i>GP17-40 Sup</i>	270	3780

Tab.2 Misure di concentrazione di U e Th presenti nei reagenti utilizzati durante i trattamenti chimici

Gli agenti più inquinati risultano essere i saponi utilizzati nella fase di grassaggio. Giacché la contaminazione di tali agenti non può essere controllata, si propone di ricercare saponi meno inquinati oppure di utilizzare solventi chimici (Cap.2) magari in fase vapore per i quali risulta certificata dal produttore la loro composizione.

In questo primo set di misure, non sono stati analizzati i materiali utilizzati nel mantenimento e nello stoccaggio dei campioni ottenuti. Tuttavia viene presa la precauzione di non utilizzare guanti in polinitrile, ma solo in polipropilene.

Trattamento fisico

Come prova di fattibilità, viene allestita una procedura di *plasma sputtering* in atmosfera controllata di ioni Ar. In Fig.4 viene mostrato l'apparato sperimentale.

Viene applicata la classica configurazione di plasma sputtering mediante magnetron cilindrico o *post-magnetron* (Thornton 1973) come rappresentata in Fig.5

Chiaramente tale configurazione viene modificata dal momento che il target cilindrico che viene sostituito da il campione da trattare, che non presenta una simmetria cilindrica. Questo diminuisce l'efficacia del confinamento radiale e conseguentemente l'uniformità dell'erosione. Tuttavia dato che le dimensioni della camera sono molto maggiori delle dimensioni del catodo (rapporto 1:4) si può considerare tale effetto indesiderato secondario. Chiaramente permangono anche i tipici problemi di confinamento assiale del magnetron cilindrico.

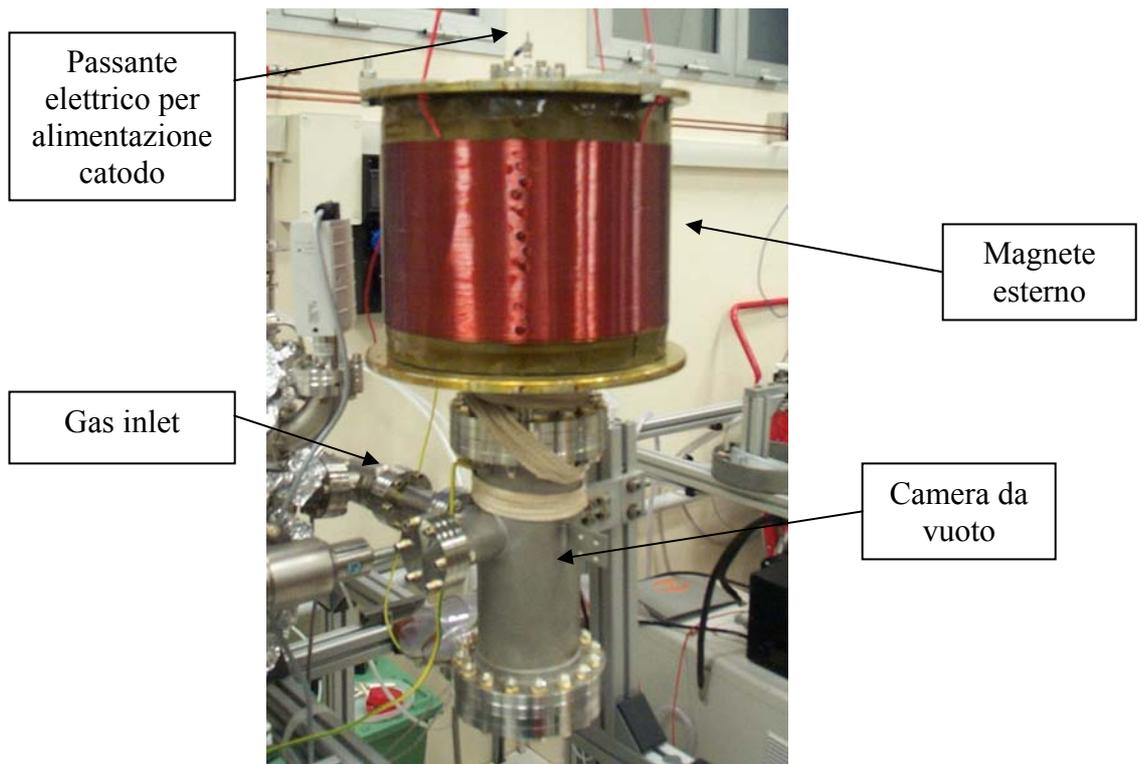


Fig.4 Immagine dell'apparato sperimentale della procedura di plasma etching

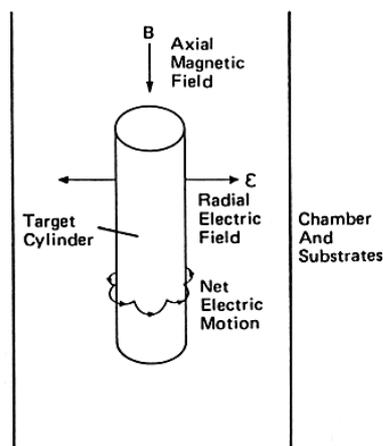


Fig.6 Magnetron cilindrico in configurazione di sputtering

La curva caratteristica del campo magnetico applicato in funzione della corrente iniettata viene riportata di seguito. Si noti che mediante la sonda di Hall si sono effettuate misure di campo magnetico sul piano meridiano della bobina in posizione centrale, cioè lungo l'asse, e in prossimità del bordo. Operando interpolazione lineare mediante retta a due parametri si note che in entrambe le posizioni la dipendenza del

campo magnetico dalla corrente è in buona approssimazione lineare, come mostrato nella tabella seguente.

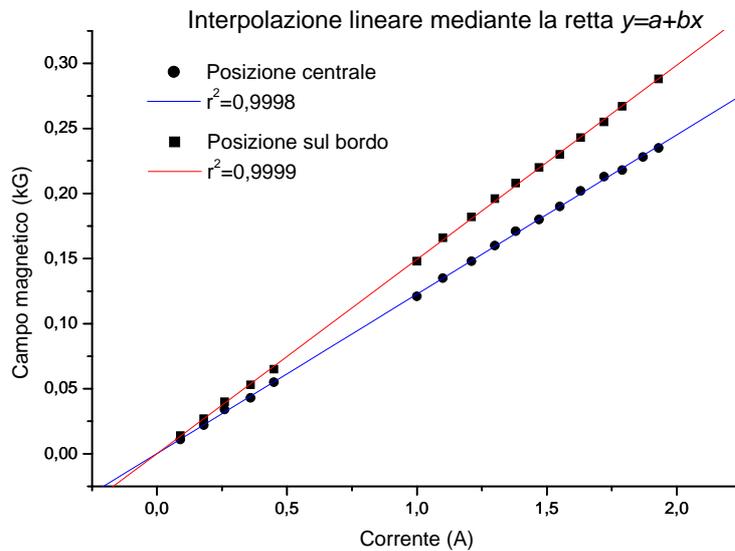


Fig.7 Curve caratteristiche del magnete utilizzato

Date le dimensioni del catodo si utilizza come campo confinante quello misurato nella posizione centrale.

Per caratterizzare il plasma, vengono raccolte delle misure di tensione e corrente a valori di pressioni differenti. Effettivamente si appura che il comportamento è ben descritto dalla curva del tipo

$$I = a(V - V_0)^2 \quad (1)$$

come ci si aspetta per il regime di pressione in questione.

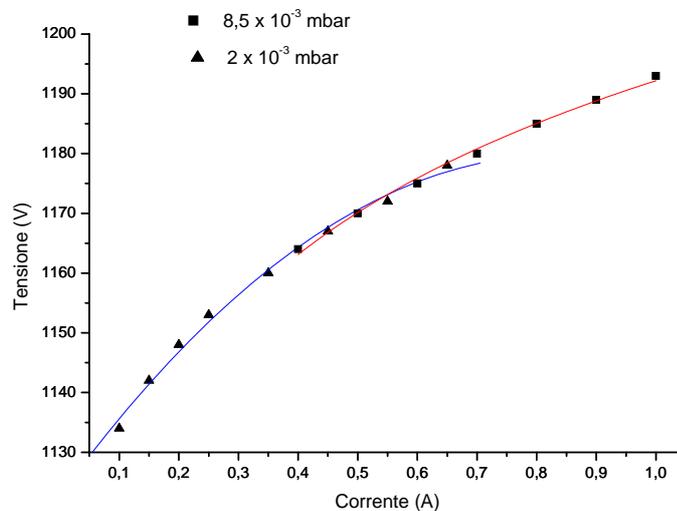


Fig.8 Curve di caratterizzazione del magnetron cilindrico con intrepolazione mediante la curva (1)

Vengono scelte le seguenti condizioni di lavoro:

Corrente	Tensione	Potenza	Campo Magnetico	Pressione	Tempo
0,05 A	350-380 V	15-20 W	170Gauss	2·10 ⁻⁶ mbar	1 h

La condizione fondamentale è quella di non rendere incandescente il campione a causa delle alte potenze applicate: in questo caso esso avrebbe potuto incorrere in transizioni di fase o cambiamenti strutturali, che ne avrebbero modificato le proprietà.

Per questo il processo di etching non avviene in modo continuo, ma a intervalli in modo da garantire il raffreddamento del campione.

In Fig.9 vengono riportate alcune immagini del processo.

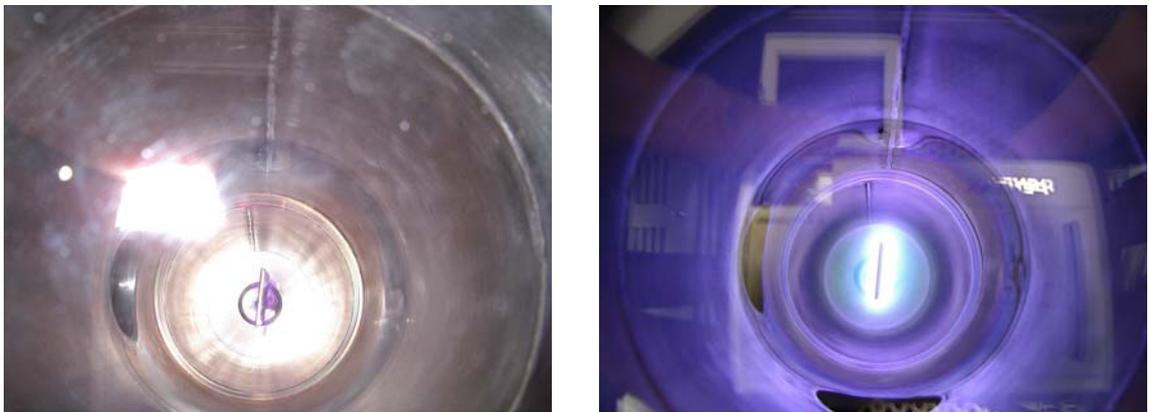


Fig.9 A sinistra l'apparato di sputtering prima dell'innescio del plasma e a sinistra con il plasma acceso

5.3 Analisi effettuate

5.3.1 Analisi qualitative di superficie

Nella fase iniziale di questo internato di tesi si pensava che l'indagine delle contaminazioni superficiali mediante tecnica SIMS potesse rivelarsi capace di associare una misura quantitativa dopo ogni singolo processo di pulizia. Se da un punto di vista teorico la sensibilità dello strumento (che può essere spinto fino alla rilevazione di parti per miliardo) può permetterci di determinare la concentrazione degli atomi di ²³²Th e di ²³⁸U nei primi stadi della procedura di pulizia, la mancanza di un opportuno standard di misura per entrambi gli isotopi rende impossibile una misura quantitativa delle concentrazioni. In Fig.10 viene riportato uno spettro in massa di un campione di rame grezzo: i segnali provenienti dalle specie ricercate non sono rilevabili.

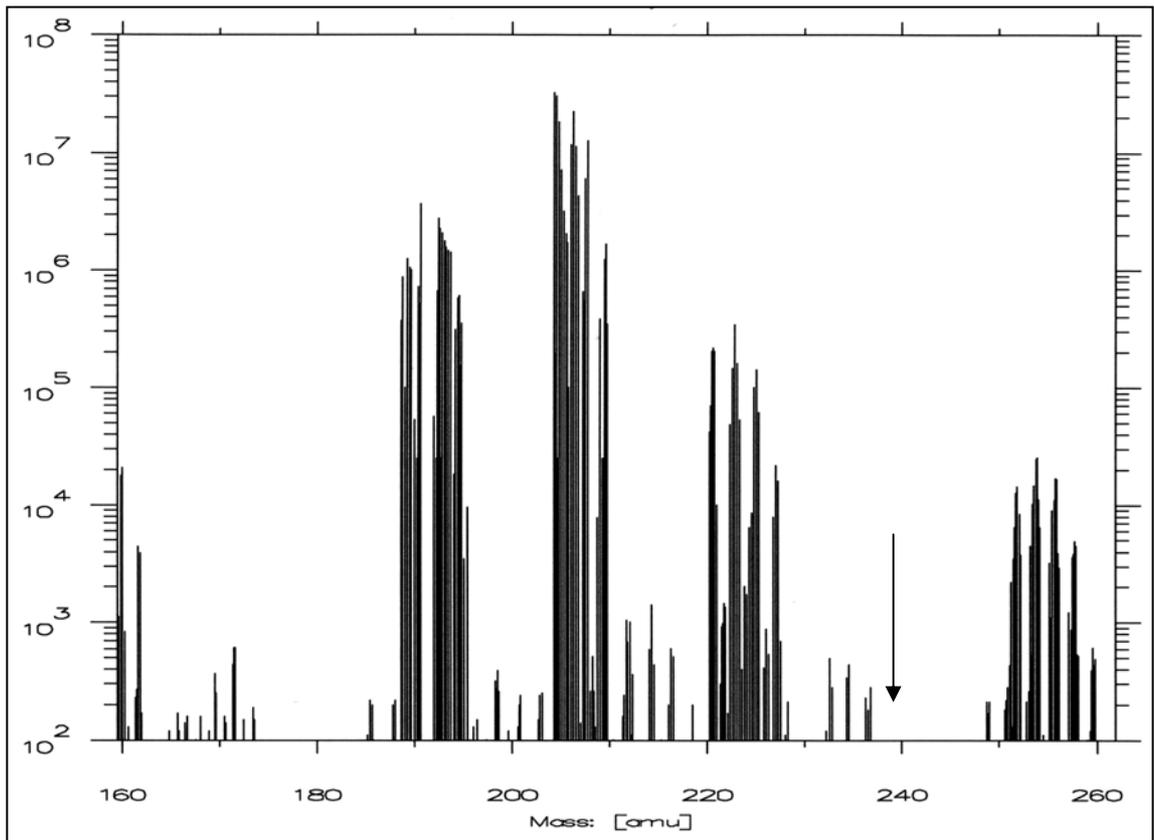


Fig. 10 Spettro di massa di un campione di rame grezzo ottenuto con un fascio di ioni O_2^+ con una corrente di $5 \cdot 10^{-8} \text{°}$. Con la freccia è indicata la zona di interesse

Si è quindi optato per ottenere delle immagini mediante *ion imaging* in modalità aster scannino, in modo da selezionare il segnale proveniente da un contaminante specifico. Vengono quindi fornite immagini a diversa profondità di erosione da parte del fascio incidente, cercando di ottenere le migliori condizioni di risoluzione laterale e risoluzione in massa. Tuttavia la risoluzione laterale aumenta al diminuire dell'intensità del segnale raccolto e la risoluzione di massa aumenta al diminuire del diametro del campo dell'immagine.

Ad esempio nelle immagini sotto riportate, vengono confrontate i segnali del magnesio provenienti da porzioni di ampiezza di $250 \mu\text{m}$ di un campione grezzo e di un campione sottoposto a trattamento chimico. Lo spessore rimosso misurato al profilometro è paria a $37 \mu\text{m}$.

Risulta evidente come il trattamento chimico metta in evidenza la struttura granulare che si estende al di sotto dei primi strati atomici, in cui sono inglobati degli agglomerati di Mg.

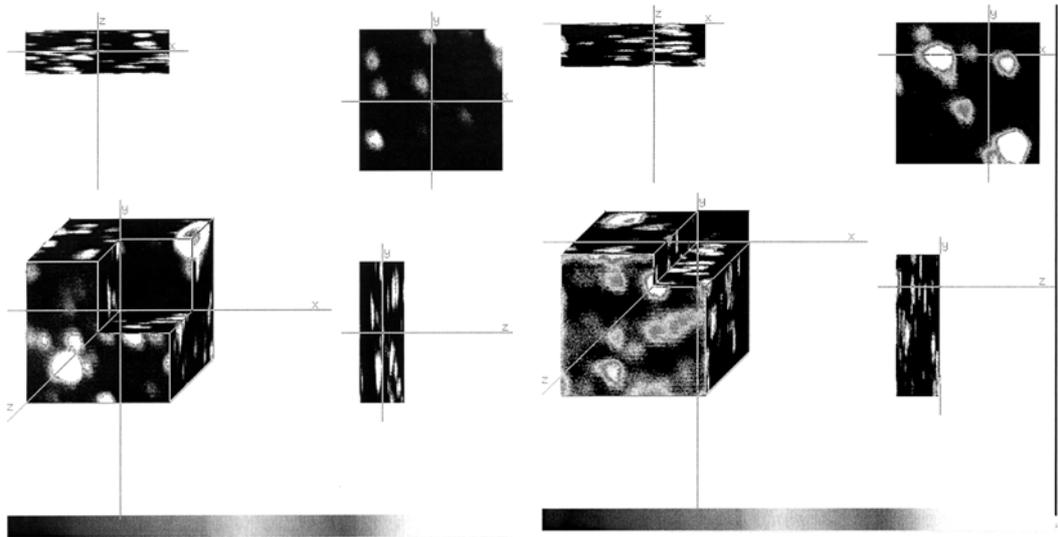


Fig.11 Confronto tra immagini ottenute al SIMS per il segnale del Mg: a sinistra un campione di rame grezzo a destra quello pulito chimicamente.

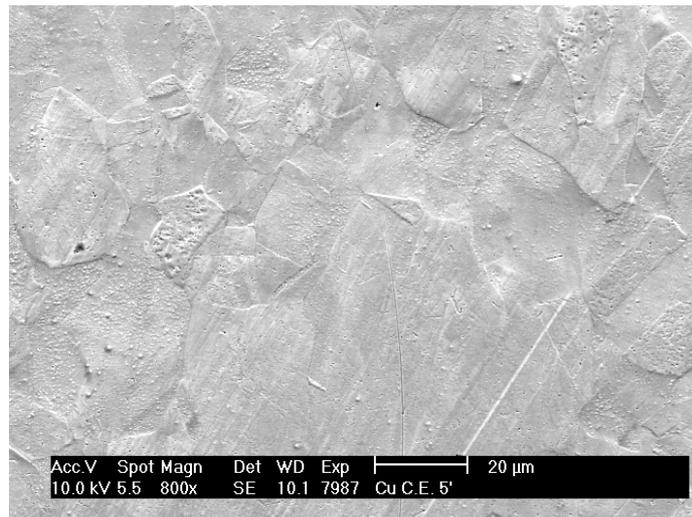


Fig. 12 Immagine ottenuta al SEM di un campione pulito mediante trattamento chimico. Il potenziale di accelerazione è pari a 10 kV e l'ingrandimento ottenuto è di 800x

La contaminazione da Mg, Al risulta essere fortemente presente aumentando l'indagine in profondità in contrasto con quanto riportato nelle tabelle di produzione del rame OFHC. Una possibile futura ipotesi di lavoro potrebbe essere quella di misurare dei profili di profondità per questi elementi traccianti facilmente rilevabili dopo le singole operazioni di pulizia. Chiaramente questo non garantisce che l'eventuale rimozione di questi elementi implichi la rimozione di ^{232}Th e di ^{238}U

Anche le immagini ottenute al SEM per un campione su cui è applicato un trattamento chimico per 5 min (Fig.12) mettono in evidenza che la pulizia chimica agisce soprattutto sui bordi di grano e sulle deformazioni del reticolo (zone a più alta energia superficiale), lasciando intaccati i grani. Questo potrebbe essere vantaggioso qualora si avessero evidenze sperimentali che le impurezze altamente contaminate da agenti radioattivi si aderiscano preferibilmente sui bordi di grano. Tuttavia bisognerebbe in ogni caso appurare che la ricontaminazione indotta dalla tecnica di *wet etching* sia sufficientemente trascurabile.

Effettivamente variare la tipologia di trattamento chimico applicato significa variare la morfologia della superficie trattata e conseguentemente modificare la sua capacità di interagire con l'ambiente ad essa *esterno*.

In Fig. 13 viene riportata l'immagine SEM di un campione di rame grezzo sottoposto ad un trattamento con acido nitrico a 70°C. Data la violenza e la velocità di erosione del trattamento si pensava che esso fosse capace di sostituire l'intero protocollo di pulizia.

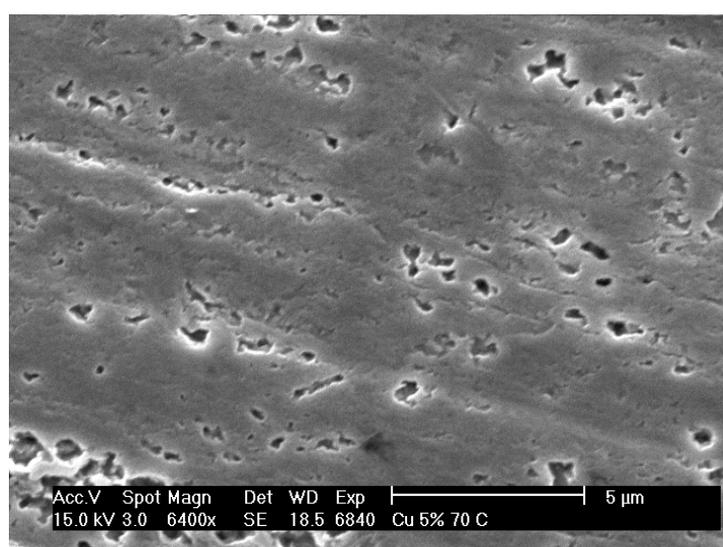


Fig.13 Immagine SEM 6400x di rame grezzo trattato con una soluzione al 5% di acido nitrico a 70°C

Effettivamente la presenza di micro fori e protuberanze sulla superficie la rendono ricettacolo ideale per la deposizione o l'adsorbimento di contaminanti presenti nell'atmosfera. Ancora una volta la mancata conoscenza delle modalità di inquinamento delle superfici ci impone di porci nelle migliori condizioni di pulizia.

Il trattamento di pulizia elettrochimico per quanto descritto nel capitolo 2 riesce ad ottenere una superficie dotata di una bassa rugosità uniformemente distribuita su tutto il substrato, proprio per la sua capacità di asportare le asperità (Fig.14).

Introdurre poi un film di ossido da rimuovere in un secondo tempo può rivelarsi il metodo migliore per conservare non contaminate delle superfici (Fig. 15).

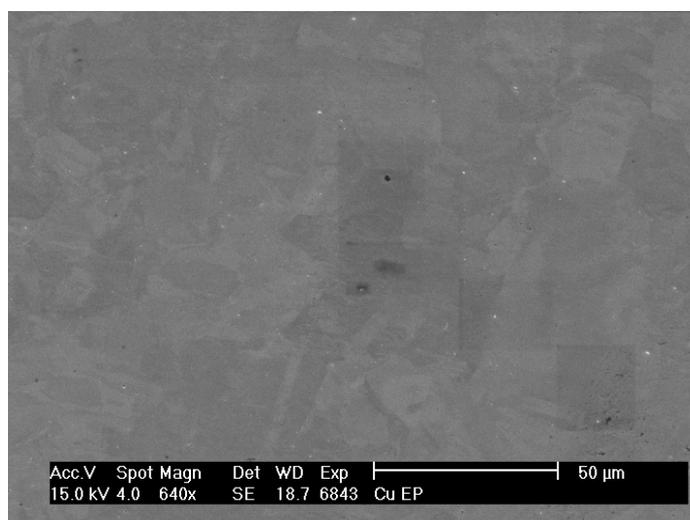


Fig.14 Immagine SEM di campione di rame elettropulito per 45 min

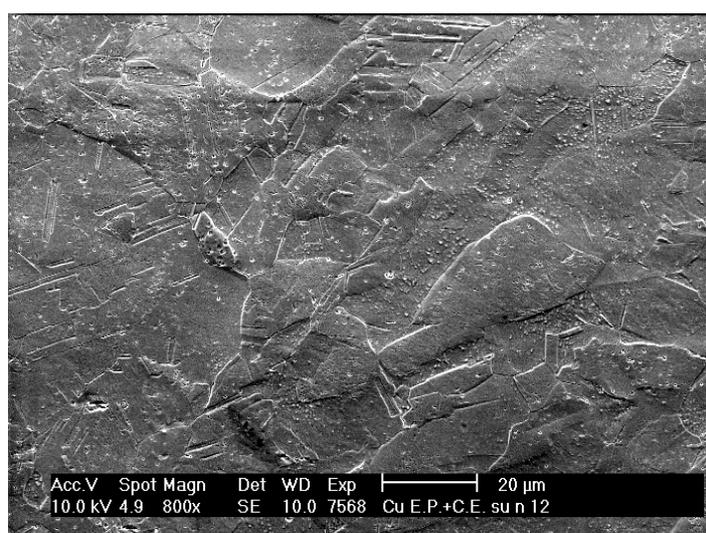


Fig.15 Immagine SEM di campione di rame elettropulito per 45 min trattato chimicamente per 5 min e passivato per 20 min

Dato che un parametro empirico del grado di capacità di una superficie di contaminarsi è la misura della rugosità superficiale, sono state effettuate immagini mediante AFM di alcuni dei campioni ottenuti.

Le immagini sono state ottenute con il microscopio che lavorava *in contatto e a forza costante*, in quanto la superficie è abbastanza resistente da non venire rigata dalla punta e si voleva garantire la massima sensibilità possibile.

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

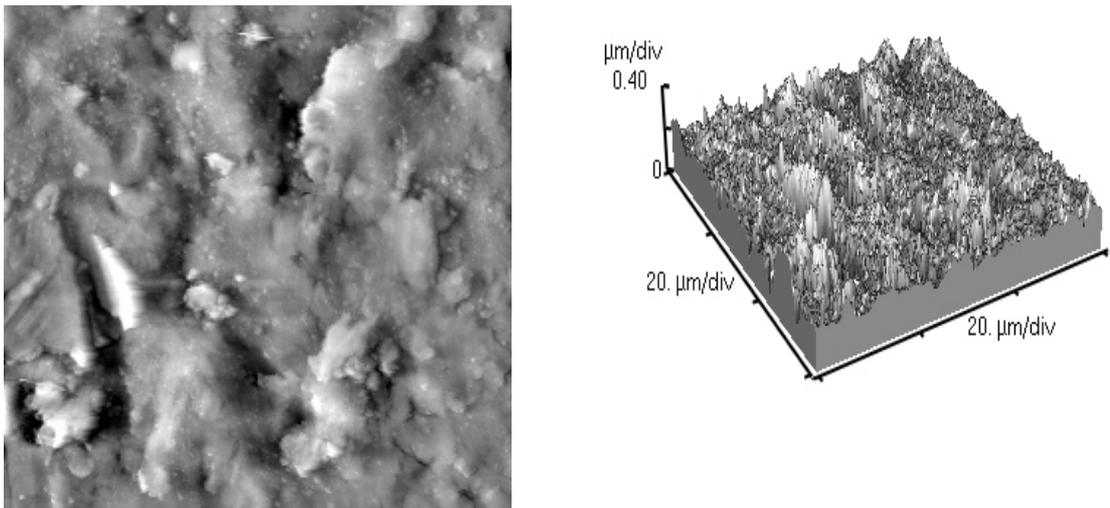


Fig. 16 Tomografia (a destra) e immagine 3D di un campione di rame sottoposto a trattamento di abrasione meccanica mediante truciolo di rame. Il tempo di trattamento è di 72 h e lo strato rimosso è pari a $37 \mu\text{m}$. L’area sottoposta a scansione è $60 \mu\text{m} \times 60 \mu\text{m}$

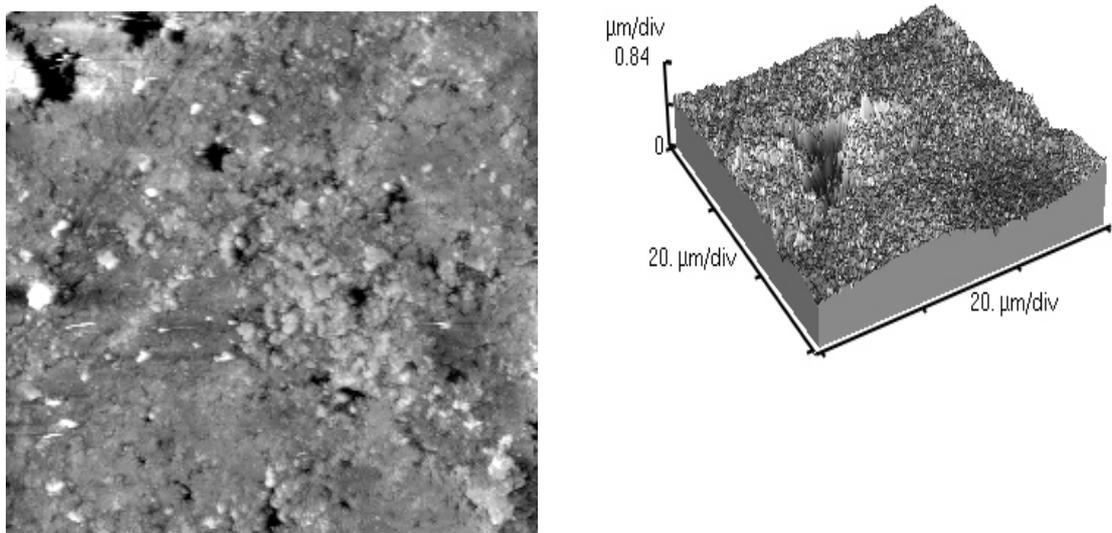


Fig. 17 Tomografia (a destra) e immagine 3D di un campione di rame sottoposto a trattamento di abrasione meccanica mediante satelliti di acciaio inox. Il tempo di trattamento è di 50 h e lo strato rimosso è pari a $34.9 \mu\text{m}$. L’area sottoposta a scansione è $60 \mu\text{m} \times 60 \mu\text{m}$

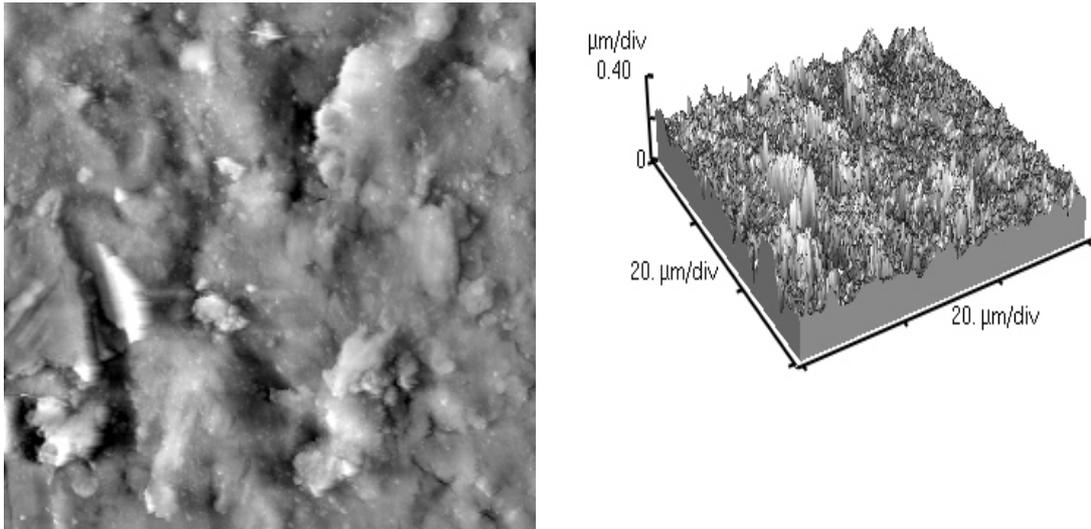


Fig. 18 Tomografia (a sinistra) e immagine 3D di un campione di rame sottoposto a trattamento di abrasione meccanica mediante coni di allumina. Il tempo di trattamento è di 72 h e lo strato rimosso è pari a 10 μm . L'area sottoposta a scansione è 60 μm x 60 μm

Nella tabella seguente vengono riportate i risultati delle misure di rugosità.

I trattamenti chimici come ci si aspetta presentano rugosità simile e molto bassa. Da notare la notevole differenza tra la rugosità introdotta dal trattamento con acido nitrico, quasi comparabile a quella introdotta da un trattamento meccanico, e quella del campione sottoposto a trattamento chimico completo (elettropulitura ed etching chimico).

Tra i trattamenti meccanici, quello che presenta una rugosità media è quello che utilizza i trucioli di rame. Inoltre la velocità di erosione risulta essere la più alta tra quelle dei tre trattamenti. Soprattutto questo metodo può candidarsi a essere utilizzato nella procedura di pulizia di CUORE perché non introduce altre contaminazioni se non quelle già presenti nel rame stesso: viene annullata la componente di contaminazione proveniente dall'agente di pulizia.

Misure EDAX effettuate sui campioni trattati con acciaio inox e allumina indicano nel primo presenza di Cr e Fe in percentuali in peso pari a 0,51% e 2,17% e nel secondo caso di Si pari a 4,59%.

rugosità dopo diversi trattamenti (scan area 60x60 μm)

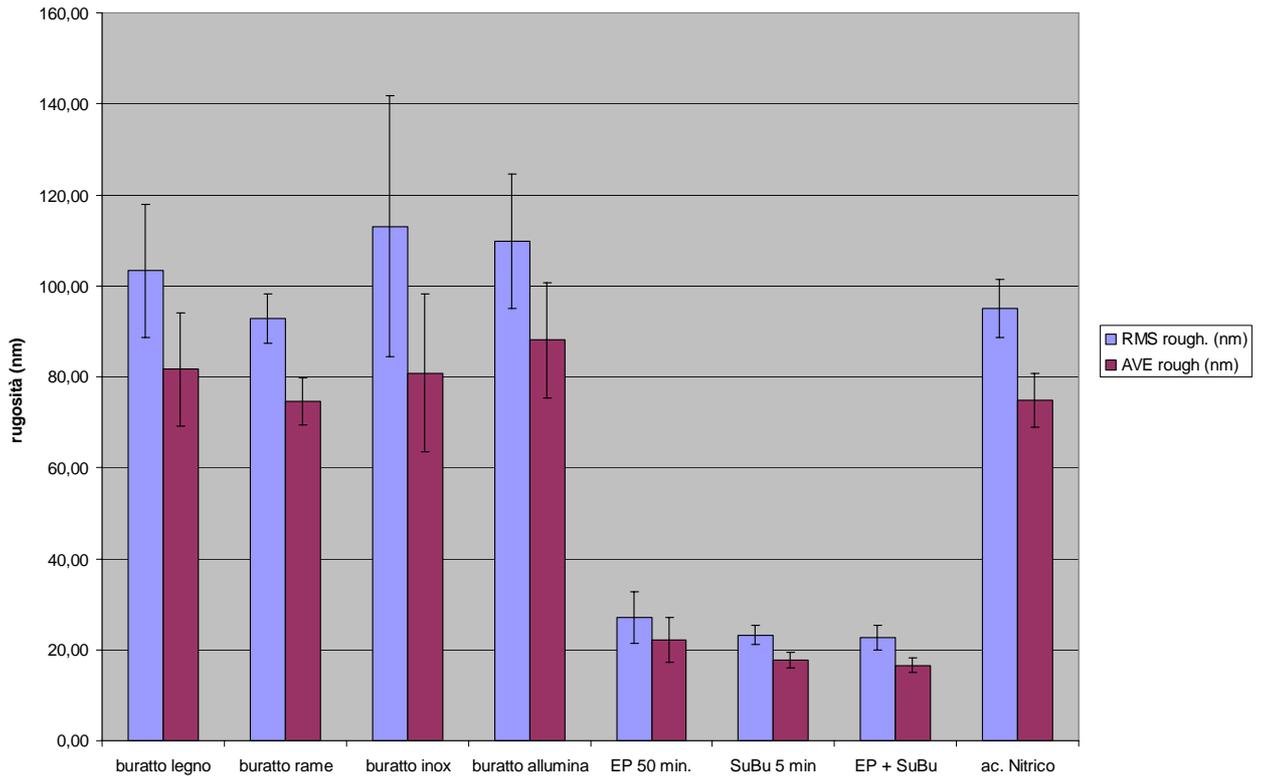


Fig.19 Misure di rugosità superficiale per i campioni trattati

5.3.2 Analisi quantitative di concentrazione

Presso Ispra vengono analizzati mediante tecnica HR-ICMS i campioni di rame OFHC trattati denominanti TC3, TC9, TEC1, TECM6 in ragione del trattamento di pulizia superficiale subito nei laboratori LNL-INFN.

Campione TC3

- 12h di burattatura con allumina
- 10 min in bagno a ultrasuoni con acqua deionizzata
- 5 min di etching chimico
- 10 min di passivazione

Campione TC9

- 12h di burattatura con allumina
- 10 min in bagno a ultrasuoni con acqua deionizzata
- 5 min di etching chimico
- 10 min di passivazione

Campione TEC1

170 h di burattatura con allumina
10 min in bagno a ultrasuoni con acqua deionizzata
45 min di elettropulizia
10 min in bagno a ultrasuoni con acqua deionizzata
30 min di etching chimico
5 min di passivazione
10 min in bagno a ultrasuoni con acqua deionizzata

Campione TECM6

170 h di burattatura con allumina
10 min in bagno a ultrasuoni con acqua deionizzata
45 min di elettropulizia
10 min in bagno a ultrasuoni con acqua deionizzata
30 min di etching chimico
5 min di passivazione
10 min in bagno a ultrasuoni con acqua deionizzata
1 h sputtering cleaning

Il metodo di analisi consiste nei seguenti passi:

- Attacco chimico delle dei campioni $20 \times 4 \times 0.3 \text{ cm}^3$ mediante acido nitrico ultrapuro al 2,5% alla temperatura controllata di 45°C
- Raccolta di 5 campionamenti della soluzione acida contenente il rame disciolto al variare del tempo insieme al campionamento di un bianco
- Determinazione mediante spettrofotometria nel visibile del rame disciolto in soluzione
- Aggiunte in peso di standard certificati U e Th per ottenere una curva di calibrazione (tre aggiunte per ogni campione)
- Analisi dei campionamenti mediante HR-ICPMS

Alla fine di questa procedura si ottengono 24 campionamenti da analizzare per ogni campione di rame fornito. Risulta necessario costruire sei curve di calibrazione per l'uranio e sei curva di calibrazione per il Th se si vuole garantire che la funzione di risposta del campione sia indipendente da fattori sperimentali.



Fig. 20 Attacco acido dei campioni mediante acido nitrico

I campioni mostrano una velocità di erosione molto diversa gli uni dagli altri. Inizialmente si pensava a una diversa reattività delle superfici a seconda dei trattamenti subiti: tuttavia risulta più probabile le condizioni sperimentali (temperatura del bagno, posizione e quantità del rilevamento dei campionamenti) non siano riproducibili.

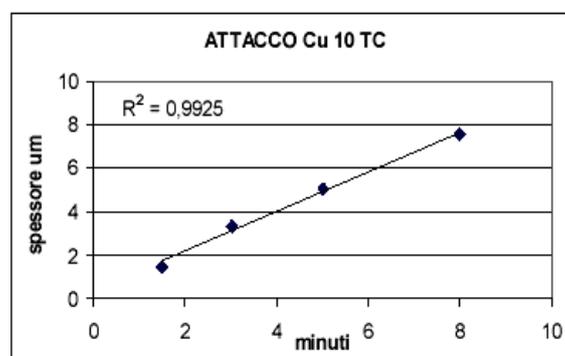
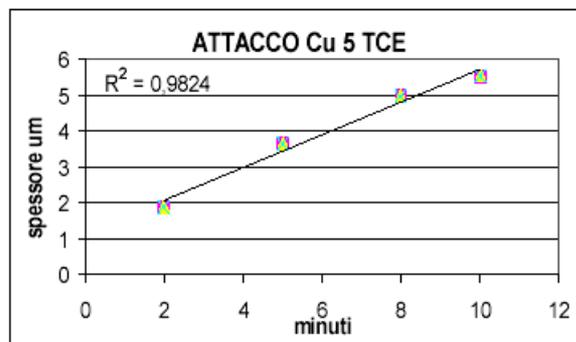


Fig.21 Curve di erosione per due campioni differenti

Per ogni contaminante viene determinata la curva che porta in ascissa lo spessore dello strato di rame rimosso e in ordinata il rapporto tra la massa misurata del contaminante e la massa misurata del rame rimosso (*curve integrali*).

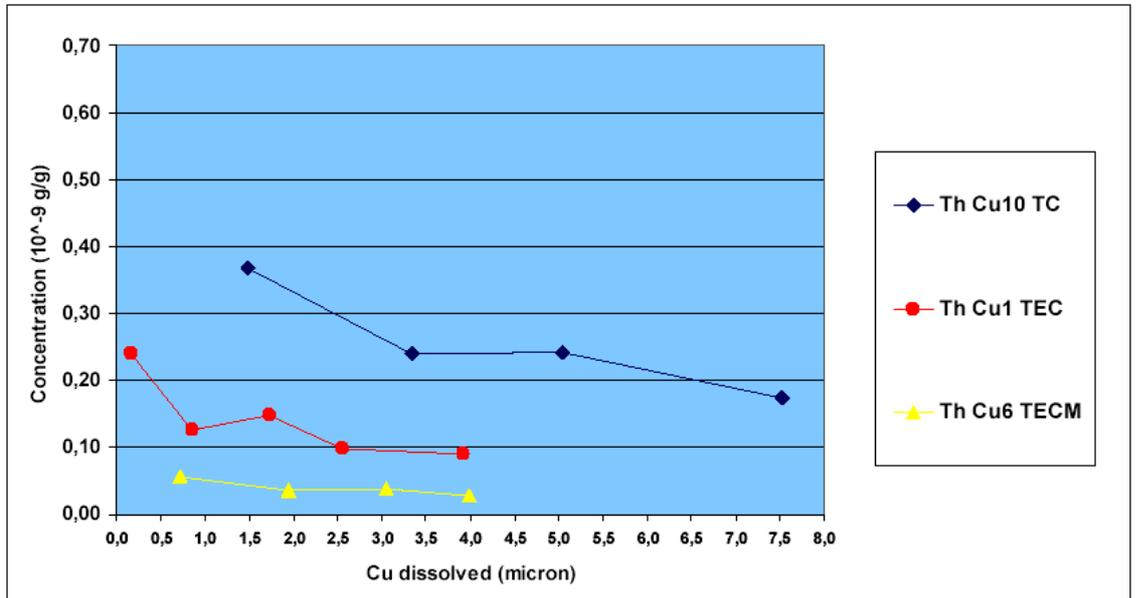


Fig.22 Concentrazione di Th a diversi spessori di Cu rimosso

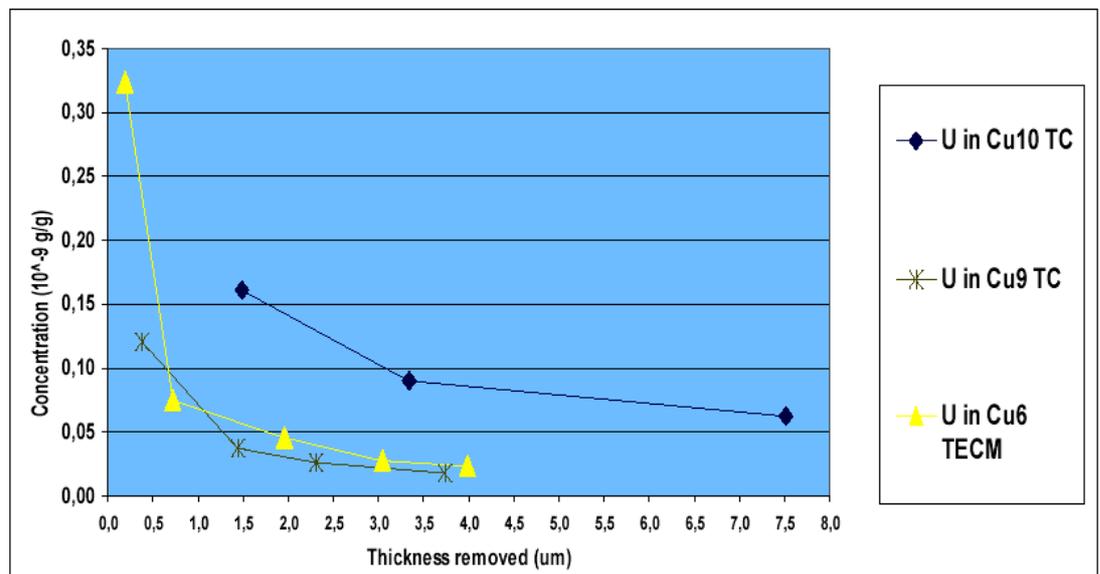


Fig.23 Concentrazione di U a diversi spessori di Cu rimosso

Si ritiene utile modificare le curve di concentrazione di U e Th in funzione dello spessore rimosso di Cu

In particolare si propone di definire lo spessore di ogni campione misurato mediante HR-ICP-MS rispetto allo spessore di un ipotetico campione grezzo, su cui non viene operata nessuna procedura di pulizia. Semplicemente viene stimato la quantità di Cu, e quindi lo spessore di ogni campione, che viene rimosso durante ogni fase delle procedure di pulizia da noi effettuate.

	TC3	TC9	TEC1	TECM6
Spessore rimosso	9,2 μm	9,2 μm	113,5 μm	125.5 μm

Tab.3 Spessore di rame rimosso durante i trattamenti di pulizia

Conseguentemente le curve di concentrazione di un dato contaminante in funzione dello spessore rimosso durante la misura HR-ICP-MS vengono traslate lungo l'asse delle ascisse, come si può osservare nei grafici di seguito riportati.

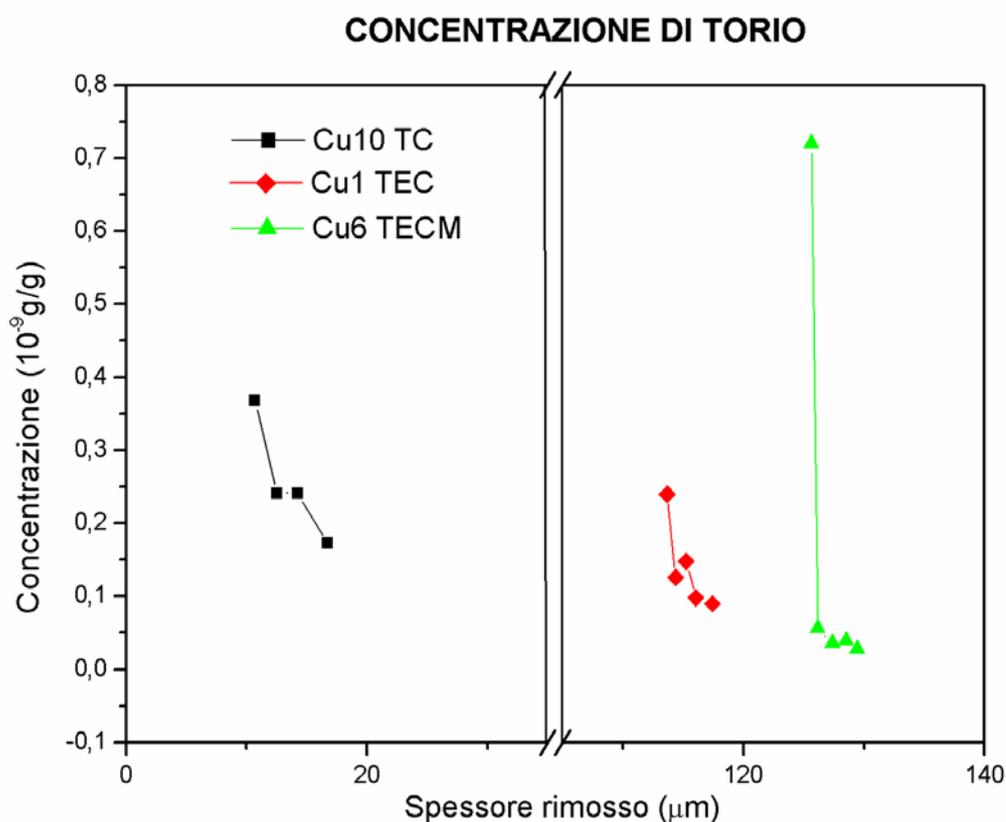


Fig.24 Concentrazione di Th nei campioni dopo aver ridefinito la scala delle profondità.

Risulta evidente, in special modo nel primo caso, come i profili di concentrazione dei contaminanti assumano un andamento decrescente all'interno dei campioni. Sarebbe necessario determinare tale andamento su un campione grezzo per poter poi verificare come le singole procedure di pulizia vengano a modificarlo.

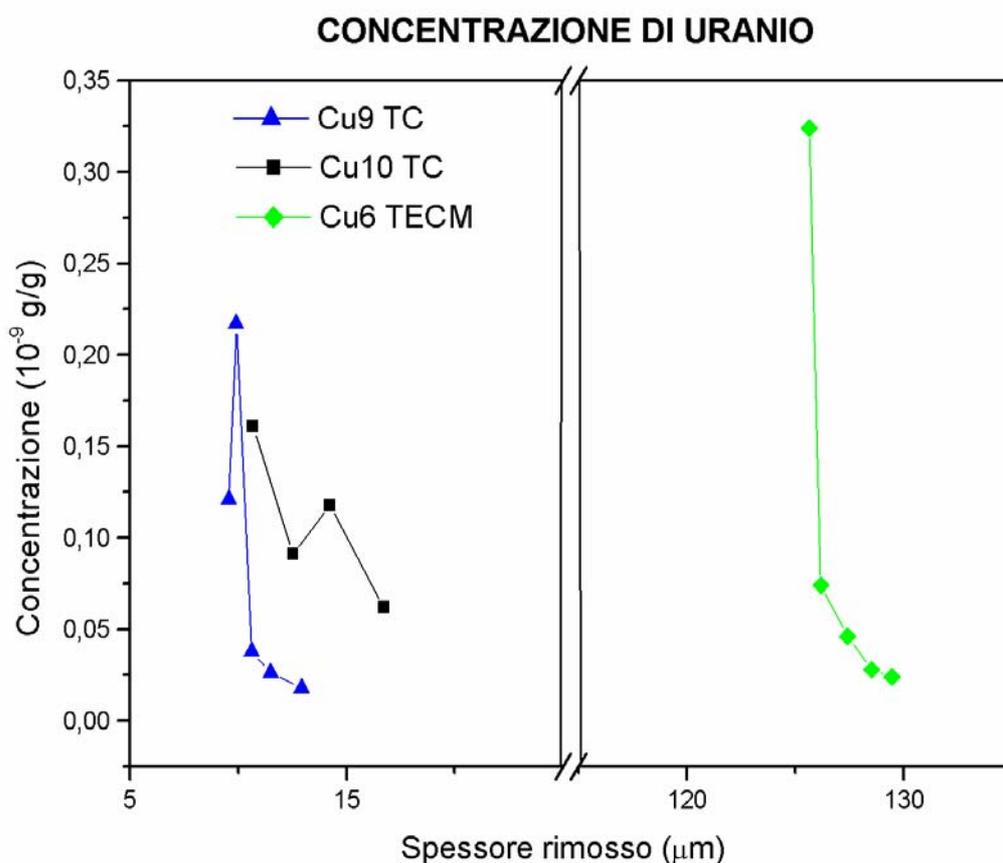


Fig.25 Concentrazione di U nei campioni dopo aver ridefinito la scala delle profondità.

Risulta evidente, in special modo nel primo caso, come i profili di concentrazione dei contaminanti assumano un andamento decrescente all'interno dei campioni. Sarebbe necessario determinare tale andamento su un campione grezzo per poter poi verificare come le singole procedure di pulizia vengano a modificarlo.

In merito ai punti di misura che si trovano palesemente al di fuori del trend, si può immaginare che essi siano dovuti a fenomeni di ricontaminazione che seguono ai trattamenti. In particolar modo per il campione Cu6 TECM, si propone che la contaminazione sia causata o dall'interazione del plasma di Ar con le pareti in acciaio inox della camera o dalla segregazione sulla superficie del campione delle impurezze, causata dal riscaldamento del campione durante il processo di sputtering.

Ci si propone quindi di sottoporre ulteriori campioni a diversi trattamenti termici prima di effettuare misure di concentrazione in funzione dello spessore.

Per i campioni ottenuti mediante trattamenti umidi si suppone che la ricontaminazione possa avvenire nel momento di estrazione del campione dalla

soluzione con la formazione di un menisco tra la superficie del campione e la soluzione ricca di contaminanti appena rimossi.

Conclusioni

Gran parte del lavoro svolto in questo internato di tesi è stato orientato alla costruzione e ottimizzazione della facility che possa permettere a breve termine di trattare tutta la componentistica che costituisce il rilevatore CUORE. In particolare molto del tempo a disposizione è stato rivolto allo studio e ottimizzazione di una sorgente ionica.

Chiaramente uno studio sistematico di tutte le variabili che possono essere modificate per ottenere il miglior processo possibile richiederebbe anni.

Dallo studio dei gas di processo, alla modifica delle sorgenti costruite e all'utilizzo di nuove forme di pulizia fisica (ECR, Laser ablation,...) tutto lascia supporre che questo sia un fertile terreno per la ricerca non solo applicata a esperimenti ambiziosi come CUORE, anche per il trasferimento tecnologico delle conoscenze acquisite all'industria.

In questo scenario così ampio, sembrerebbe che sia stato fatto un piccolo passo per la risoluzione del problema: effettivamente l'ultimo grafico riportato nel capitolo 5 mostra chiaramente che le tecniche dry-etching abbassano la quantità di contaminanti presenti nei primi layer superficiali. Quindi, viene segnato la via lungo cui muoversi, anche se nessuno garantisce che questa sia la migliore.

Chiaramente il problema della ricontaminazione rimane ancora insoluto anche se delle ipotesi plausibili possono essere fornite. Ad esempio, si pensa che le alte temperature indotte nel materiale a causa del processo di plasma possano indurre e attivare dei fenomeni di diffusione delle impurezze sedimentate all'interno del materiale. Ad esempio uno studio accurato del diagramma di fase Cu-Th potrebbe definire le condizioni migliori di temperatura in cui applicare la procedura.

Anche lo studio mediante prove di fattibilità dei trattamenti chimici e meccanici sembra aver indicato che non si potrà mai raggiungere la risoluzione del problema senza una chiara certificazione degli agenti utilizzati nella pulizia.

Più in generale è di assoluta vitale importanza la ricerca di un sistema di caratterizzazione che permetta in tempi brevi di verificare se il processo di pulizia applicato è effettivamente efficiente, anche se date le concentrazioni in gioco la scelta sembrerebbe obbligata verso la strumentazione HR-ICPMS.