

**UNIVERSITA' DEGLI
STUDI DI PADOVA**

Facoltà di Scienze
Facoltà di Ingegneria

**ISTITUTO NAZIONALE
DI FISICA NUCLEARE**

Laboratori Nazionali di Legnaro

Con la Federazione Regionale degli Industriali Veneti

**Tesi di MASTER in
“Trattamenti di Superficie per l’Industria”**

**Trattamenti di superficie applicati alla decontaminazione
da ultra-tracce da elementi radioattivi di componentistica
in rame utilizzata per l’Osservatorio Criogenico
Sotterraneo di Eventi Rari CUORE**

Relatori: Prof. V. Palmieri
Dott. G.Keppel

Candidato: **Dott. Paolo Menegatti**
No Matr.: **886705**

Anno Accademico 2005/06

SOMMARIO:

CAPITOLO 0	V
Introduzione	V
0.1 Il problema della contaminazione radioattiva.....	V
0.2 Il problema della radioattività in CUORE.....	VI
0.3 Il problema della contaminazione radioattiva.....	VIII
0.3.1 Contaminazione massiva (o di bulk).....	VIII
0.3.2 Contaminazione di superficie.....	VIII
0.4 Materiali impiegati.....	IX
CAPITOLO 1	3
Applicazione dei plasmi alle applicazioni di ultra-pulizia	3
1.1 Presentazione delle tecniche di pulizia.....	3
1.1.1 Pulizia mediante abrasivi.....	3
1.1.2 Pulizia chimica.....	5
1.1.3 Pulizia elettrochimica.....	5
1.1.4 Pulizia in ultrasuoni.....	6
1.1.5 Pulizia con plasmi.....	7
1.1.6 L'operazione di <i>rinsing</i> , l'asciugatura e il degassaggio.....	9
1.2 Protocollo di pulizia proposto.....	10
CAPITOLO 2	3
Applicazione dei plasmi alle operazioni di ultra-pulizia	3
2.1 Teoria del plasma.....	3
2.1.1 Potenziale di plasma.....	4
2.1.2 Accensione e mantenimento del plasma.....	7
2.1.3 Confinamento magnetico.....	9
2.2 Configurazione a confinamento assiale.....	12
2.2.1 Confinamento magnetico assiale con specchi elettrostatici.....	12
2.2.2 Caratteristica del magnetron.....	14
CAPITOLO 3	15
Strumenti utilizzati per la caratterizzazione e la pulizia dei componenti di CUORE	15
3.1 LA-ICP-MS.....	15
3.1.1 Principio di funzionamento.....	16
3.1.2 I componenti dell' LA-ICPMS.....	17
3.2 Ion cleaning device (ICD).....	20
3.2.1 Il sistema da vuoto.....	20
3.2.2 Le bobine magnetiche.....	22
CAPITOLO 4	25
Progettazione, modifica e ottimizzazione degli strumenti di pulizia impiegati	25
4.1 Ion cleaning device (ICD).....	25
4.1.1 Modifiche effettuate sul sistema da vuoto.....	25
4.1.2 Le bobine magnetiche.....	27

4.2	Progettazione e costruzione del post magnetron	28
4.2.1	Criteri costruttivi	28
4.3	Caratteristica del magnetron.....	32
CAPITOLO 5		37
Tecniche sperimentali.....		37
5.1	Cenni preliminari e convenzioni.....	37
5.1.1	Pulizia meccanica	39
5.1.2	Trattamento chimico	41
5.1.3	Trattamento in plasma	42
5.2	Organizzazione dei campioni.....	43
5.3	Misura del volume di rame eroso	44
5.4	Analisi LA-ICPMS.....	46
5.4.1	Manipolazione dei campioni.....	46
5.4.2	Tecniche di campionamento	46
CAPITOLO 6		49
Risultati e discussione.....		49
6.1	Caratterizzazione LA-ICPMS dei campioni.....	49
6.1.1	Il segnale del Cu e del CuAr.....	49
6.1.2	Il segnale di una singola serie	49
6.1.3	Confronto tecniche di pulizia.....	50
6.1.4	I sacchetti di polietilene.....	55
6.1.5	Contributi alla contaminazione	56
CAPITOLO 7		65
Conclusioni.....		65
7.1	CUORE	65
7.1.1	Il post-magnetron	65
7.1.2	Protocollo di pulizia.....	66
7.1.3	Fonti di contaminazione	67

Capitolo 0

Introduzione

Verrà introdotto il problema della contaminazione radioattiva e relativa rimozione in materiali impiegati per applicazioni tecnologiche. Si vede la applicazione di tali tecniche per risolvere l'analogo problema negli esperimenti dell'INFN, CUORICINO e CUORE. Saranno anche analizzati i principi di costruzione e di funzionamento di CUORE, con un particolare accento sui problemi della contaminazione radioattiva e sui materiali impiegati

0.1 Il problema della contaminazione radioattiva

Uno dei problemi che sorgono quando si ha a che fare con impianti centrali nucleari di potenza[1,2] è la contaminazione radioattiva dei materiali impiegati nell'arco di tutto il processo produttivo: dalla estrazione e macinazione del minerale, alla raffinazione e arricchimento, al funzionamento del reattore e ricondizionamento del combustibile esausto.

Abitualmente i rifiuti nucleari vengono solidificati e compattati prima di essere sepolti in depositi sotterranei civili e militari che sono per loro natura di capacità limitata; di conseguenza è di primario interesse lo studio di tecniche in grado di separare la frazioni a diverso grado di radioattività, dette di decontaminazione, per permettere una ottimizzazione degli spazi disponibili.

Le tecniche di decontaminazione possono esser sia di natura chimica che fisica.

LIQUID WASTE	SOLID WASTE	GASEOUS WASTE
Chemical Treatment	Compaction	Scrubbing
Ion Exchange	Incineration	Adsorption/Absorption
Reverse Osmosis	Size Fragmentation	Prefiltration
Evaporation	Repackaging	High Efficiency Filtration

Tabella 0.1: Tecniche di trattamento delle scorie radioattive a seconda dello stato in cui si trovano. Verde indica prodotti a bassa attività, mentre l'arancione scuro indica quelli ad alta attività. Noi prenderemo in considerazione solo i rifiuti solidi.^[1]

Fra le tecniche ormai mature impiegate per la decontaminazione si annoverano la pallinatura, la lucidatura con miscele acqua/ceramica e la dissoluzione ad opera di agenti chimici, che però propongono ulteriori problemi in quanto le miscele lucidanti e gli acidi impiegati devono poi essere considerati a loro volta radioattivi ai fini dello smaltimento.

Recentemente[2], si è pensato di utilizzare tecniche di arco a bassa pressione per trattare le superfici contaminate da radiazioni. La tecnica si basa sulla possibilità di erodere lo strato radioattivo superficiale preferenzialmente rispetto al substrato metallico sottostante: l'arco catodico permette di erodere lo strato superficiale in tempi dell'ordine di un secondo per cm^2 . L'efficienza di questa tecnica è stata valutata nell'80%.

Il materiale radioattivo proveniente dal materiale da decontaminare si deposita sulle superfici affacciate all'arco, e risulta quindi di facile eliminazione.

Partendo da questo problema tecnologico, si è pensato di applicare tecniche simili per pulire i telai in Cu che costituiscono parte del rivelatore dell'esperimento CUORE.

0.2 Il problema della radioattività in CUORE

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

Lo scopo dell'esperimento è la misura della misura del tempo del decadimento doppio beta (decadimento $\beta\beta$ o DBD) del neutrino e consiste nell'occorrenza simultanea di due decadimenti beta nello stesso nucleo: è un processo estremamente raro e osservato in alcuni nuclidi con vite molto lunghe, dell'ordine dei $10^{20}\div 10^{21}$ anni e consiste nell'occorrenza simultanea di due decadimenti beta nello stesso nucleo: è un processo estremamente raro e osservato in alcuni nuclidi con vite molto lunghe, dell'ordine dei $10^{20}\div 10^{21}$ anni.

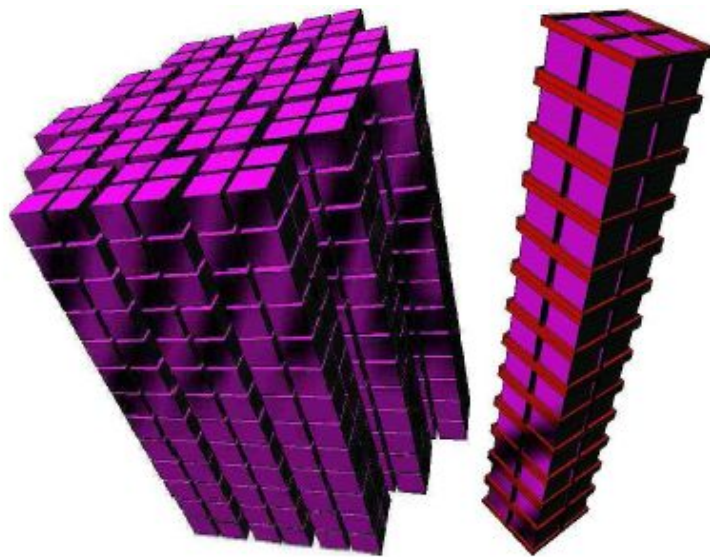


Figura 0.1 Il rivelatore CUORE (sinistra) e una delle 19 torri con l'intelaiatura in rame in evidenza^[3]

Dalla misura del tempo di decadimento è possibile risalire direttamente alla massa del neutrino, che è uno dei grandi obiettivi della ricerca attuale.

Il rivelatore di CUORE consiste in una schiera di 988 bolometri di TeO_2 disposti in una configurazione cilindrica di 19 torri da 52 cristalli ciascuna. (Figura 0.1).

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

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

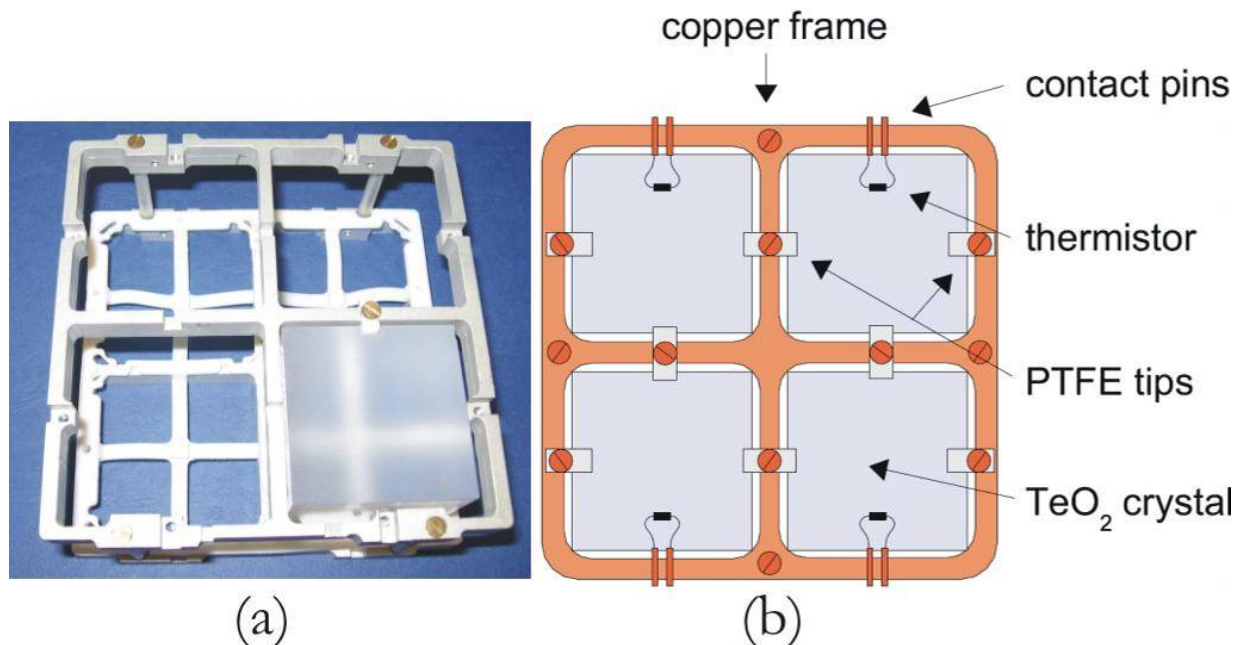


Figura 0.2 (a) Prototipo in alluminio del modulo a quattro rivelatori che costituisce l'unità di base. Si nota che i cristalli sono tenuti in posizione da una struttura in teflon, che ne impedisce il contatto col metallo. Tredici di questi moduli formano la torre visibile a destra in Figura 0.1. (b)^[3] Schema del modulo assemblato.

Naturalmente, un esperimento complesso come CUORE non è stato impostato senza prima una prototipizzazione: l'esperimento CUORICINO, consistente in un criostato in cui è attiva una singola torre di cristalli visibile in Figura 0.1b.

0.3 Il problema della contaminazione radioattiva.

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

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

Si possono suddividere in contributi di bulk e in contributi di superficie.

0.3.1 Contaminazione massiva (o di bulk)

La contaminazione in fase massiva che disturba l'acquisizione del segnale nella regione di interesse è imputabile alla presenza di ^{232}Th negli schermi di piombo e negli scudi termici del criostato (Tabella 0.2).

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

Queste fonti di disturbo (unitamente ai raggi γ provenienti dall'esterno del criostato) sono state ridotte aumentando lo spessore del Piombo romano (un tipo di piombo a bassissima radioattività, recuperato da un relitto al largo della Sardegna) posto a ridosso del rivelatore.

0.3.2 Contaminazione di superficie

L'inquinamento della superficie del telaio in rame e della superficie dei cristalli rappresenta la sorgente del rumore di fondo praticamente continuo nella regione compresa fra i 3 e 4 MeV, e contribuisce in misura minore della contaminazione di bulk nella regione del decadimento $\beta\beta$ (Tabella 0.2).

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

La prova dell'inquinamento presente sulla superficie del telaio di rame inizialmente era basata sul fatto che la quantità di radionuclidi sulla superficie dei cristalli non giustificava completamente il fondo fra i 3 e i 4 MeV, e si era pensato a una fonte situata sul telaio. Successivamente la congettura è stata dimostrata essere valida: vi era effettivamente presenza di Th e U sulla superficie dei frame, che poteva essere ridotta drasticamente con opportuni trattamenti di etching superficiale (Tabella 0.2).

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

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

Tabella 0.2 Contributo al rumore di fondo dei contaminanti dei materiali usati in MiDBD. le proporzioni fra i diversi contributi sono diverse di quelle rilevate con CUORICINO, ma meno affette da errore statistico a causa del maggior tempo di funzionamento dell'esperimento.^[3]

0.4 Materiali impiegati

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Capitolo 1

Applicazione dei plasmi alle applicazioni di ultra-pulizia

Si analizzeranno i metodi di pulizia fisici, chimici ed elettrochimici impiegati nel progetto CUORICINO e CUORE. Viene inoltre illustrato il protocollo proposto per CUORE.

1.1 Presentazione delle tecniche di pulizia

Il più importante obiettivo della fase di R&D di CUORE consiste nello sviluppare metodi per controllare e ridurre a livelli trascurabili il fondo radioattivo derivante da eventi di superficie. La configurazione di CUORE non permette un sostanziale aumento della sensibilità se prima non viene messa a punto una procedura per abbattere di un ordine di grandezza l'inquinamento da Th e U presente sulla superficie dei cristalli e del rame (par. 0.3).

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

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

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

Si fornisce ora un breve riassunto delle tecniche di pulizia impiegate[3]

1.1.1 Pulizia mediante abrasivi

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

- 1) Superfici abrasive: carta vetrata, carta smerigliata, paglietta d'acciaio, scotch-brite, ecc.

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

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

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

- 1) Inglobamento di abrasivo nella superficie anche a centinaia di micron
- 2) Aumento della rugosità superficiale
- 3) Introduzione di microfessure alla superficie dei materiali fragili
- 4) Produzione di una inaccettabile distorsione della superficie metallica dovuta agli stress compressivi introdotti.
- 5) Rilascio di residui organici sulla superficie nel caso di sabbiatura con abrasivi inglobati in matrice plastica. In parte questo è compensato da un ridotto danneggiamento superficiale a causa di una minore durezza del *media*.

1.1.2 Pulizia chimica

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

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

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

1.1.3 Pulizia elettrochimica

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



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

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

L'elettropulitura è un processo più sottile, in cui la corrente di lavoro è scelta accuratamente. In caso di rame elettropulito in un bagno di H_3PO_4 , in prima approssimazione l'azione di livellamento è dovuta alla protezione delle aree lucide da un sottile strato di fosfato, che permette solo l'erosione dei picchi esposti.

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

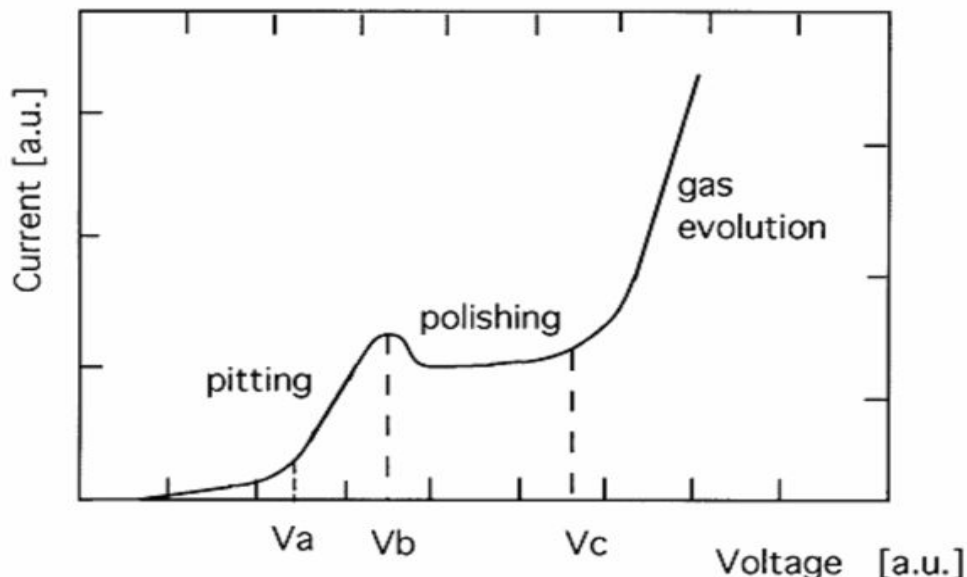


Figura 1.2 Curva I-V tipica per l'elettropulitura del rame. Sono evidenziati i fenomeni che avvengono alla superficie dell'anodo.^[4]

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

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

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

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

1.1.4 Pulizia in ultrasuoni

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

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

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

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

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

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

1.1.5 Pulizia con plasmi

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

La pulizia con gas inerte è detta anche "*Ion scrubbing*", e avviene quando una superficie in contatto con un plasma sviluppa uno strato (*sheat*) che accelera gli ioni verso il materiale da pulire. Generalmente gli ioni hanno energia insufficiente a provocare danneggiamento della superficie o polverizzazione ionica (*sputtering*), ma adeguata a desorbire i contaminanti presenti.

L'energia che acquistano gli ioni è proporzionale alla differenza di potenziale presente nello *sheat*: da pochi V (plasmi freddi) a diverse decine di V. Contemporaneamente agli ioni, altre

specie possono bombardare il substrato: specie eccitate, specie termiche, fotoni ad alta energia (UV o raggi-X morbidi) che rilasciano la loro energia quando collidono con la superficie.

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

I gas di solito usati per rimuovere contaminanti superficiali di tipo idrocarburi e H_2O adsorbita sono O_2 o H_2 , mentre per impurezze che richiedono un'azione più aggressiva si usano composti del F (SF_6 , CF_4 , CHF_3 , C_2F_6 , C_3F_8) o del Cl (HCl , CCl_4 , BCl_3) spesso in miscela con O_2 per promuoverne la dissociazione. Le tecniche di pulizia/etching in plasma sono specifiche, e possono essere usate per rimuovere selettivamente l'ossido dalla superficie e poi avere un basso tasso di erosione del materiale del substrato. Nel caso di trattamento del Cu con gas clorurati si forma cloruro di rame ($CuCl_2$) residuo, che può essere volatilizzato per trattamento termico sopra i $200^\circ C$

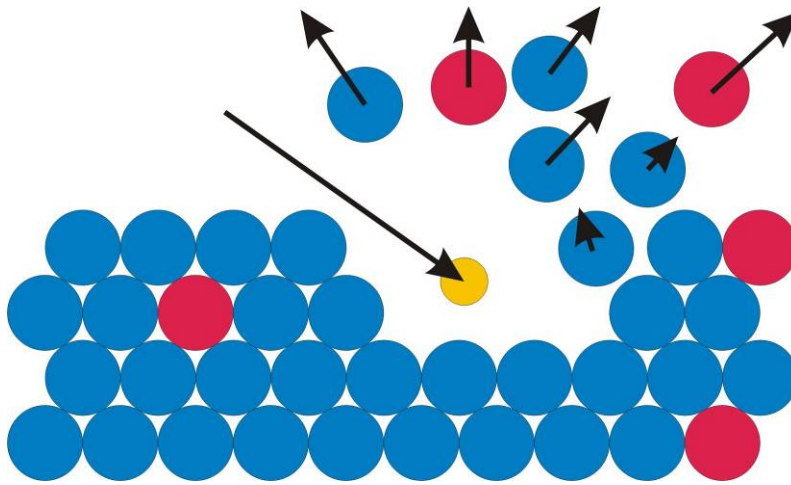


Figura 1.3 Effetto di uno ione Ar (in giallo) su una superficie formata da Cu (blu) in cui sono presenti delle impurezze (rosso). L'energia cinetica dello ione viene trasferita al materiale, che viene polverizzato. La tecnica dello sputtering è detta anche "Polverizzazione anodica".

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

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

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

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

Durante il bombardamento, inoltre, il gas può venire incorporato nella superficie, e successivamente liberato per riscaldamento.^[3]

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

Dopo ogni processo di lavaggio umido, il campione deve essere risciacquato in liquido ultrapuro, usualmente acqua, prima che sia asciutto. Questo permette di evitare residui sulla superficie. Una tecnica molto usata consiste nel risciacquo in acqua pura o ultrapura fino a che il liquido di risciacquo non presenta una resistività sufficientemente alta (maggiore di 12 M Ω , per esempio). Dopo il risciacquo è necessario procedere ad un'asciugatura rapida per evitare che eventuali particelle di polvere presenti nell'ambiente vengano inglobate dal film acquoso e rimangano in seguito appiccicate alla superficie.

Un metodo di asciugatura, detto "di spostamento", utilizza liquidi anidri (Etanolo anidro, acetone o metanolo, per esempio). Solitamente le superfici vengono asciugate ponendole in un flusso a bassa velocità di gas secco. E' necessario porre sull'ugello un filtro da 0.2 micron o inferiore per il particolato.

Dopo il risciacquo la parte pulita deve essere manipolata e conservata in modo da non ricontaminare la superficie, per esempio immagazzinandola in un contenitore in cui è stato insufflato N_2 puro (Figura 1.4).

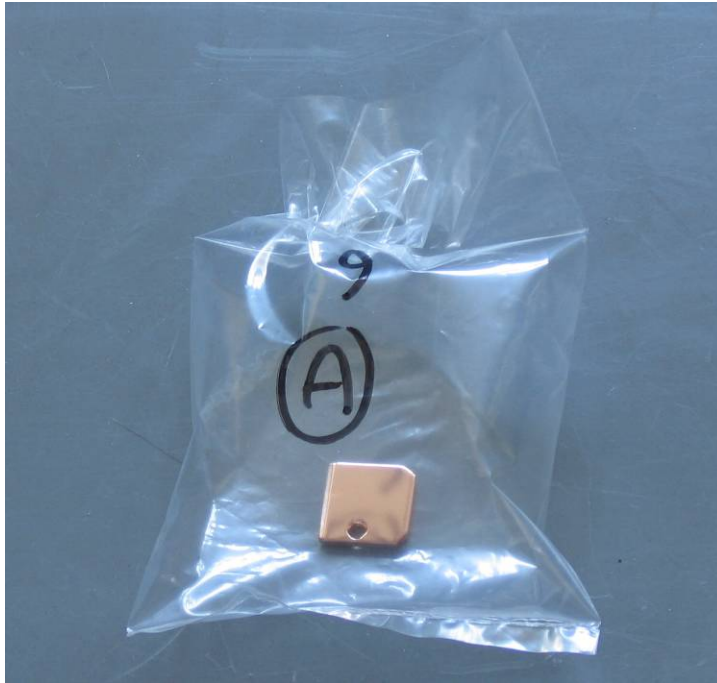


Figura 1.4: i campioni di rame trattati sono inseriti in sacchetti di LD-PE (polietilene a bassa densità) in cui viene insufflato N secco prima di sigillarli termicamente.

1.2 Protocollo di pulizia proposto

In base all'analisi delle possibilità di pulizia esistenti, proponiamo questa due diversi protocolli di pulizia, uno per il Rame, e uno per i cristalli di TeO_2 .

Per la pulizia del rame consegnato dopo la fabbricazione:

- Finitura meccanica
- Sgrassatura
- Burattatura o vibrazione
- Risciacquo
- Bright dipping
- Risciacquo
- Elettropulitura
- Risciacquo
- Risciacquo in ultrasuoni
- Attacco chimico
- Passivazione del rame
- Asciugatura
- Degassaggio in vuoto

- Pulizia per sputtering (Ion cleaning, sputter etching, plasma etching)
- Immagazzinamento in atmosfera controllata

Per la pulizia dei cristalli di TeO_2 :

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

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

Capitolo 2

Applicazione dei plasmi alle operazioni di ultra-pulizia

Verrà data una panoramica della teoria del plasma di interesse per il lavoro svolto. Si tratterà in particolar modo delle tecniche di confinamento magnetico utilizzate per aumentare l'efficienza delle scariche.

2.1 Teoria del plasma

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

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

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

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



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

La eccitazione è definita come:



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

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

2.1.1 Potenziale di plasma

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

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

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

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

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

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

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

in cui per la densità elettronica n_e e per la densità n_i è stato supposto un valore tipico di circa 10^{16} particelle/m³. Siccome $J_e \gg J_i$, la corrente netta che raggiunge il substrato è negativa, e quindi il campione assume un potenziale minore rispetto al plasma. Conseguentemente, il moto delle particelle nella regione circostante il substrato viene perturbato dall'instaurarsi del campo elettrico: siccome il substrato è caricato negativamente, gli elettroni vengono respinti e gli ioni attratti. Questo comporta una diminuzione della corrente elettronica e un incremento di quella ionica fino al raggiungimento di uno stato di equilibrio in cui $J_i = J_e$ (Figura 2.1).

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

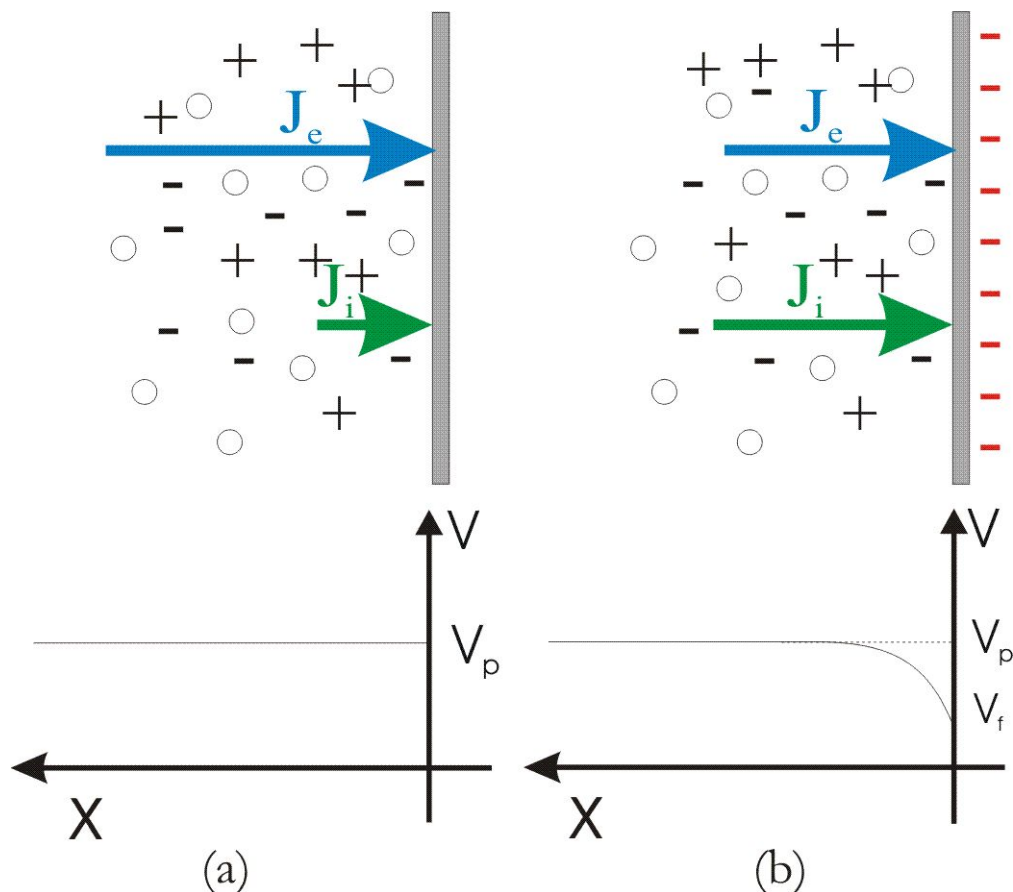


Figura 2.1 Andamento del potenziale di plasma in due diversi istanti all'interfaccia con un oggetto conduttore elettricamente isolato. I segni “-“ simboleggiano gli elettroni, i “+” gli ioni e i cerchietti gli atomi neutri. (a) Nel momento in cui viene creato il plasma la corrente elettronica J_e è tre ordini di grandezza superiori a J_i . Il plasma è equipotenziale anche in prossimità della superficie dell'oggetto. (b) Quando il sistema raggiunge l'equilibrio, la corrente ionica e quella elettronica diventano uguali, e l'oggetto si carica negativamente (segni “-“ rossi a destra), di conseguenza viene perturbato il potenziale di plasma in prossimità della superficie, che assume un andamento in figura. Questo potenziale è “in salita” per gli elettroni, che ne vengono respinti, mentre è “in discesa” per gli ioni.

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

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

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

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

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

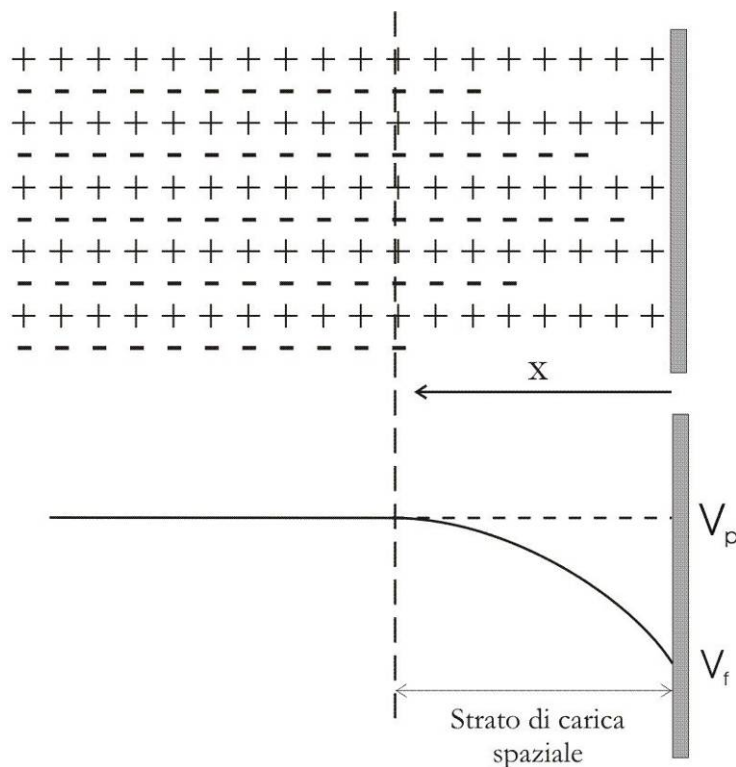


Figura 2.2 Una carica spaziale si sviluppa di fronte al substrato flottante (sopra), e stabilisce un potenziale di strato (compreso fra V_p e V_f)

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

2.1.2 Accensione e mantenimento del plasma

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

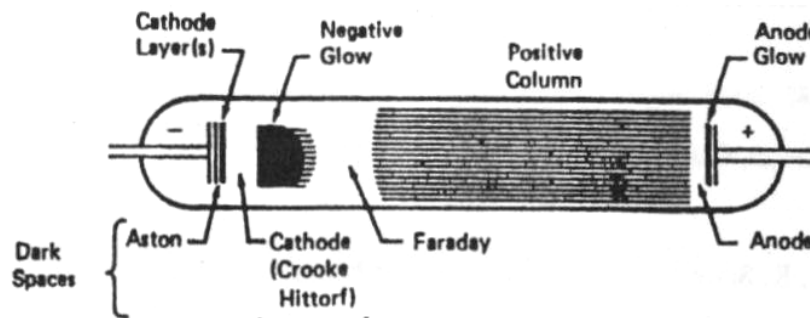


Figura 2.3 L'aspetto di una scarica in un tubo a vuoto, così come viene riportata dagli anni '50 in molti testi. Le zone segnate in nero sono le più luminose. Queste zone sono separate da zone relativamente poco luminose.[5]

Con riferimento alla Figura 2.3 la zona luminosa in prossimità del catodo è detta *negative glow*, mentre la zona scura che la separa dal catodo è detta *dark space*, che corrisponde allo strato catodico di cui abbiamo parlato nel paragrafo precedente. La colonna positiva è la regione della scarica più simile a un plasma ideale, e se variamo la distanza fra anodo e catodo è l'unica che cambia dimensioni.

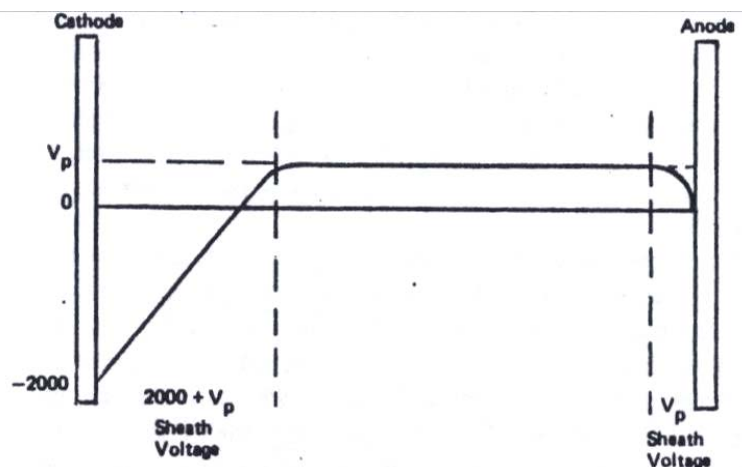


Figura 2.4 Distribuzione del potenziale in un processo di scarica DC. Notiamo come il plasma sia l'oggetto più positivo del sistema, e che i campi elettrici sono limitati allo strato catodico e anodico.[5]

La configurazione dei potenziali di anodo, catodo e plasma sono schematizzati nella Figura 2.4. Come si nota, il plasma è ancora l'oggetto più positivo di tutto il sistema. Questo è spiegabile, come nel caso dell'oggetto flottante introdotto al paragrafo 2.1.1, partendo dal presupposto che la massa dell'elettrone è molto inferiore a quella dello ione.

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

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

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

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

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

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

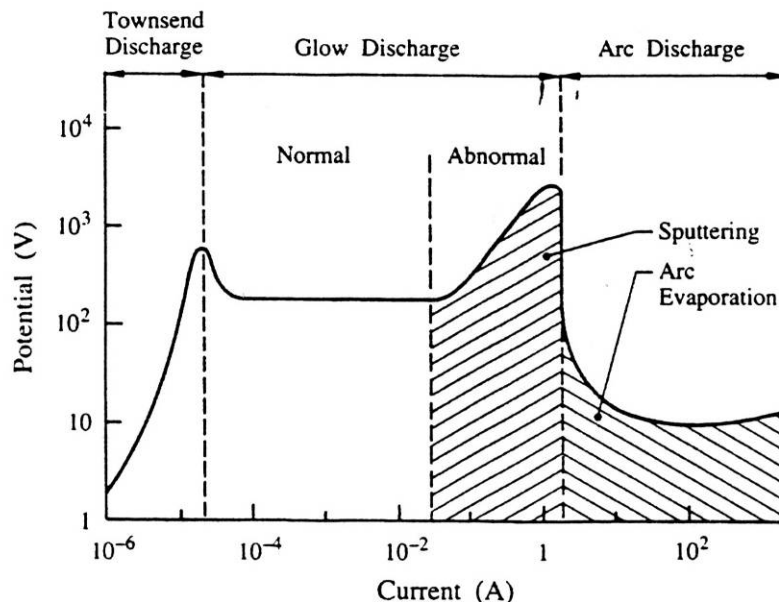


Figura 2.5 Curva corrente - potenziale di una scarica in vuoto.[6]

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

2.1.3 Confinamento magnetico

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

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

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

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

Lo scopo di usare un campo magnetico è di ottimizzare l'impiego degli elettroni, e permettere loro di produrre più ionizzazione. In una scarica a bagliore gli elettroni sono persi soprattutto per ricombinazione all'anodo; per minimizzare queste perdite, è possibile ricorrere all'applicazione di un campo magnetico.

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

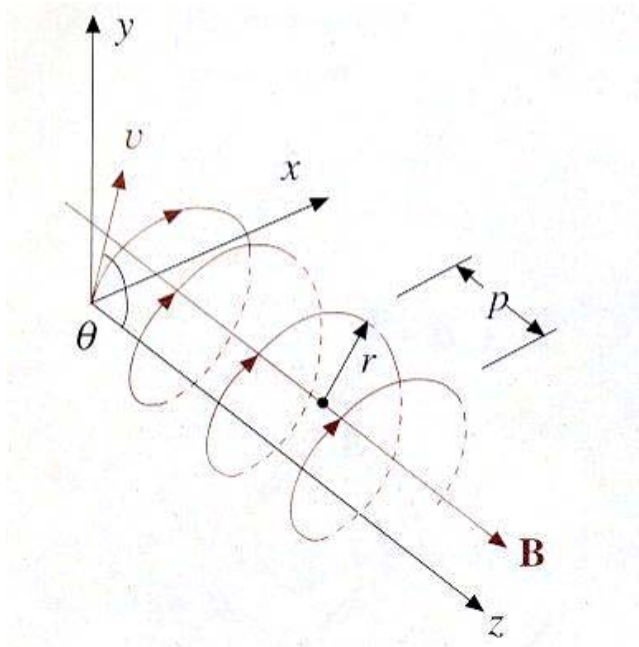


Figura 2.6 Generica traiettoria di una particella in un campo magnetico uniforme. la velocità iniziale della particella entrante nel campo è segnata con la \mathbf{v} (che giace sul piano yz e che ha componenti non nulle in ambedue le direzioni). La componente parallela a \mathbf{B} non viene influenzata, e definisce il passo dell'elica descritta.[7]

Un effetto del campo magnetico è quindi quello di ridurre la velocità netta dell'elettrone verso le pareti, riducendo quindi il tasso di ricombinazione. Il secondo effetto del percorso

elicoidale è di aumentare il percorso totale dell'elettrone all'interno del plasma, aumentando quindi la probabilità di collisione con i neutri e quindi aumentando l'efficienza della ionizzazione. Dal punto di vista macroscopico la scarica appare confinata in un nucleo che al crescere di B rimpicciolisce e diventa più luminosa.

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

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

e la traiettoria della particella nel vuoto diventa simile a quella in Figura 2.7.

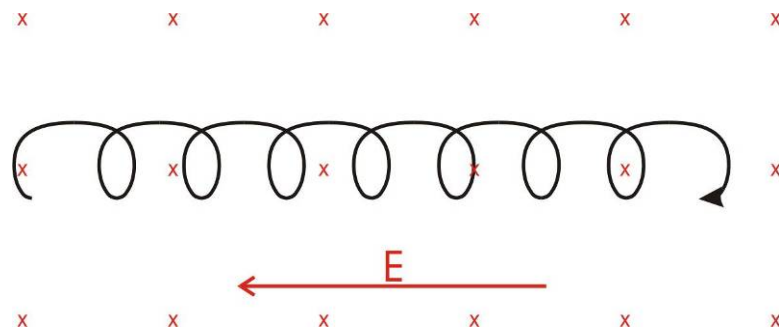


Figura 2.7 Il moto di un elettrone immerso in un campo elettrico e magnetico. B è entrante nel foglio. La curva descritta è una cicloide.

Questa configurazione di campo elettrico e magnetico viene sfruttata nei magnetron. Consideriamo un elettrone emesso con velocità v dalla superficie in Figura 2.8:

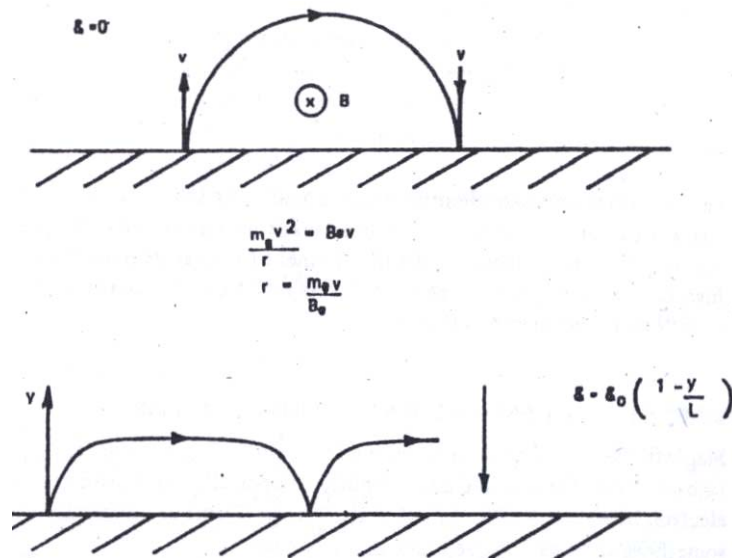


Figura 2.8 Moto di un elettrone espulso da una superficie con velocità v in una regione di campo magnetico B parallelo alla superficie: in alto senza campo elettrico ($\varepsilon=0$), in basso con un campo elettrico decrescente, come ci si aspetta in uno strato frontale a un elettrodo immerso nel plasma.[5]

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

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

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

2.2 Configurazione a confinamento assiale

2.2.1 Confinamento magnetico assiale con specchi elettrostatici

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

Una configurazione a confinamento assiale come quella Figura 2.9a, consiste in un catodo cilindrico con due flangie alle estremità che fungono da specchio elettrostatico. Un elettrone spiraleggia lungo una linea di campo magnetico (traiettoria verde) e poi viene riflessa dagli schermi (traiettoria rossa). Il risultato netto è che gli elettroni sono confinati in prossimità del cilindro, e ivi il plasma avrà massima densità incrementando la resa di sputtering.

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

Il campo magnetico sortisce dunque, unitamente alla superficie del catodo, una trappola per elettroni, purché la velocità di drift imponga agli elettroni un circuito chiuso. Il magnetron illustrato in Figura 2.9 è solo una delle possibilità per soddisfare a questa condizione[8]

La configurazione a confinamento magnetico presenta numerosi vantaggi pratici rispetto alla generazione di plasmi in diodo:

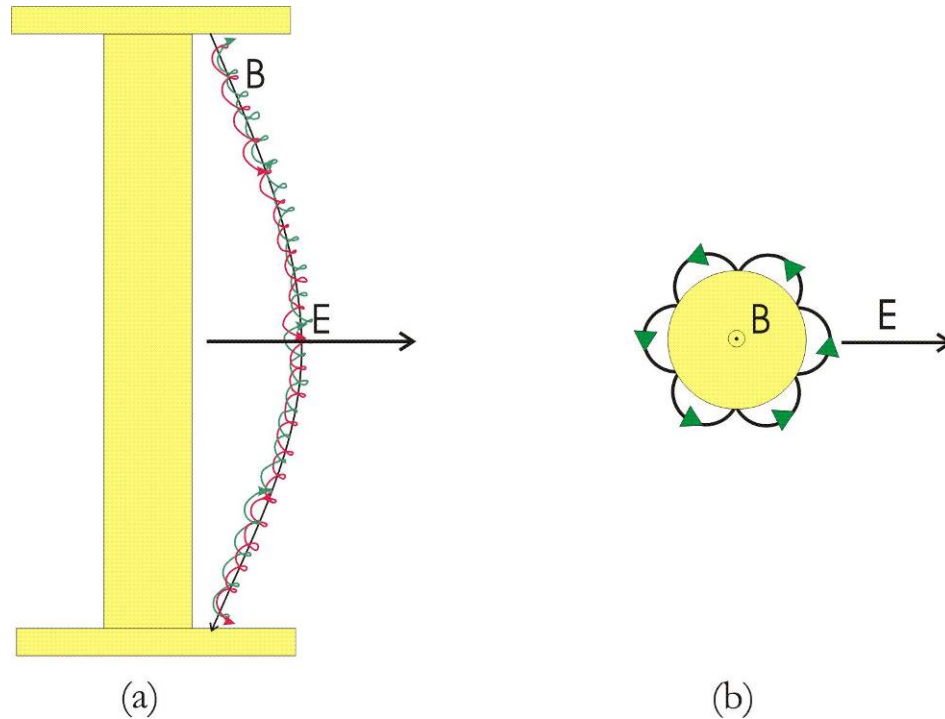


Figura 2.9 Schema di un confinamento a campo assiale visto in prospettiva (a) e in pianta (b). (a) Il target di metallo (in giallo) è a potenziale, e genera un campo \mathbf{E} radiale. Gli elettroni spiraleggiano lungo la linea di campo magnetico fino a giungere sugli schermi alle estremità del magnetron, che fungono da specchio elettrostatico, dai quali vengono riflessi lungo la stessa linea di campo. (b) Vista in pianta della parte centrale del catodo (senza gli schermi). Gli elettroni saltano da una linea di campo a quella successiva dove esse sono più vicine; questo da origine alla velocità di drift.

Pressione di innesco più bassa (attorno a $5 \cdot 10^{-3}$ mbar anziché attorno i $5 \cdot 10^{-2}$ mbar)

Maggiore densità di plasma (quindi più elevati tassi di etching)

Confinamento del plasma solo sulle zone di interesse.

Dal nostro punto di vista gli aspetti di maggiore interesse sono il secondo e il terzo: data la quantità di telai da trattare durante la fase di produzione, l'interesse è stato orientato verso la possibilità di velocizzare il processo, e inoltre la possibilità di confinare il plasma solo sui frame, permette di minimizzare l'erosione delle pareti della camera.

In un post magnetron l'erosione avviene preferenzialmente laddove le linee di \mathbf{E} e di \mathbf{B} sono perpendicolari, vale a dire nello spazio prospiciente il catodo cilindrico e l'eventuale campione annesso (Figura 2.10).

L'idea alla base della produzione dei campioni (e successivamente dei telai) di CUORE è che il campione posto in contatto col supporto del magnetron funge da catodo e diviene oggetto di plasma etching.

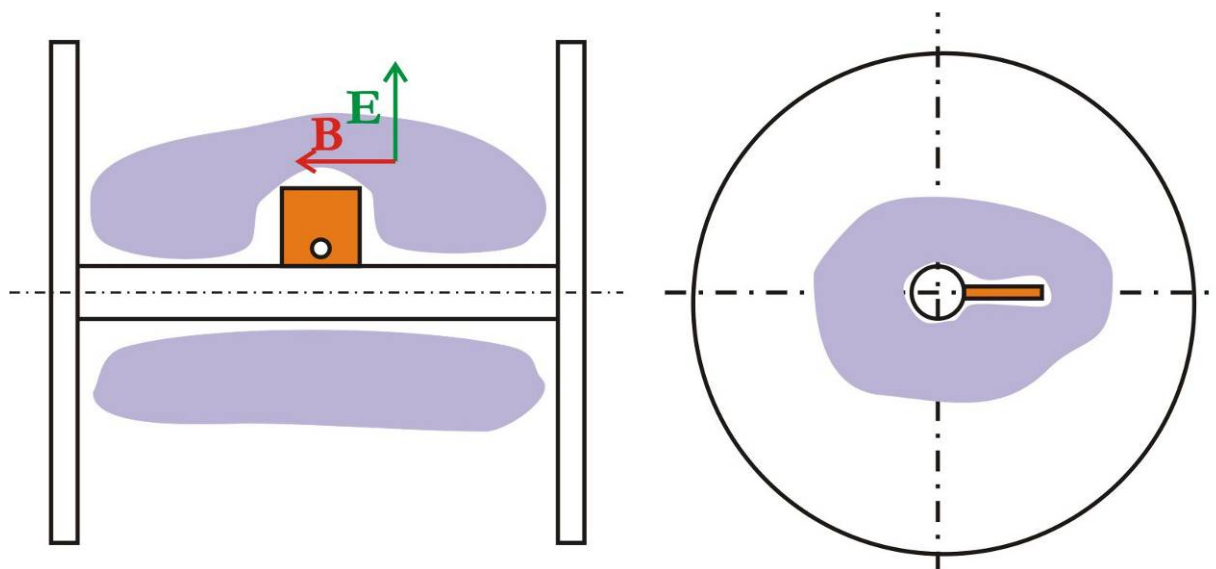


Figura 2.10 Rappresentazione qualitativa della distribuzione del plasma attorno al campione.

2.2.2 Caratteristica del magnetron

La caratteristica corrente - potenziale per un magnetron raffreddato prende la forma di

$$I \propto V^n \quad \text{Eq. 2.10}$$

in cui n è indice della bontà del confinamento elettronico ed è tipicamente compreso fra 5 e 9.[11]

Un indice di confinamento alto rappresenta il fatto che gli elettroni tendono a essere maggiormente confinati in prossimità del target cilindrico (Figura 2.9). Questo comporta minore dispersione di elettroni (e quindi un più alto coefficiente di ionizzazione) e soprattutto un plasma volumetricamente costretto attorno all'asse del magnetron e quindi meno soggetto a erodere le pareti della camera, il che per gli scopi che di questa tesi, ossia la decontaminazione dei campioni di Cu, risulta essere vantaggioso in quanto si riduce il respattering delle impurezze dalle pareti del sistema e lo sputtering delle stesse.

L'indice n è stato tenuto in considerazione per comprendere l'effetto di pressione, intensità di \mathbf{B} e geometria del progetto. I risultati sono discussi nel paragrafo 4.3.

In alternativa, per magnetron non raffreddati, viene fornita una relazione del tipo

$$I = a(V - V_0)^2 \quad \text{Eq. 2.11}$$

laddove V_0 è il potenziale di innesco del plasma e a è il parametro che caratterizza la curva.

Capitolo 3

Strumenti utilizzati per la caratterizzazione e la pulizia dei componenti di CUORE

Si parlerà della tecnica LA-ICP-MS usata per la caratterizzazione dei campioni. Verrà inoltre illustrato il sistema da vuoto impiegato per la pulizia dei campioni di CUORE così come è stato trovato all'inizio di questo lavoro. Verrà inoltre descritto il sistema di bobine magnetiche impiegate

3.1 LA-ICP-MS

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

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

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

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



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

3.1.1 Principio di funzionamento.

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

Tradizionalmente questa tecnica viene impiegata per l'analisi di campioni in fase liquida, che vengono nebulizzati per effetto venturi direttamente nel flusso di gas che alimenta la torcia al plasma. La macchina da noi utilizzata prevede invece la atomizzazione dei campioni in fase solida tramite l'impiego di un laser, (LA). Ogni colpo di laser erode circa 100nm di Cu, e quindi insistendo su una stessa area è possibile creare un profilo di profondità.

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

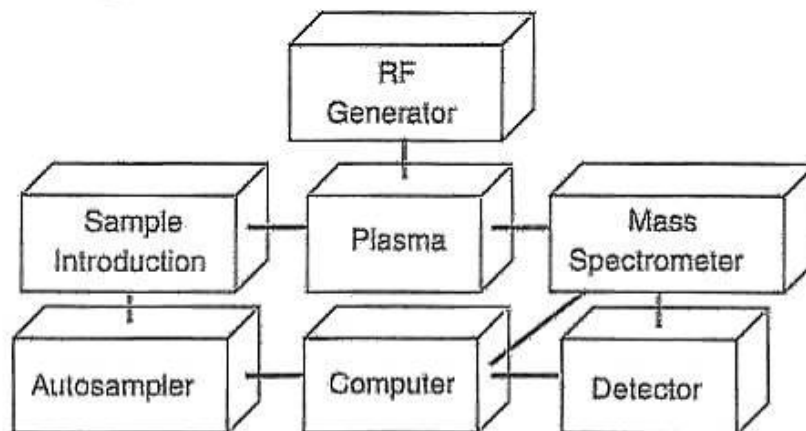


Figura 3.2. Schema a blocchi dell' ICP-MS.[9]

Descriveremo qui di seguito i componenti principali del sistema.

3.1.2 I componenti dell' LA-ICPMS

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

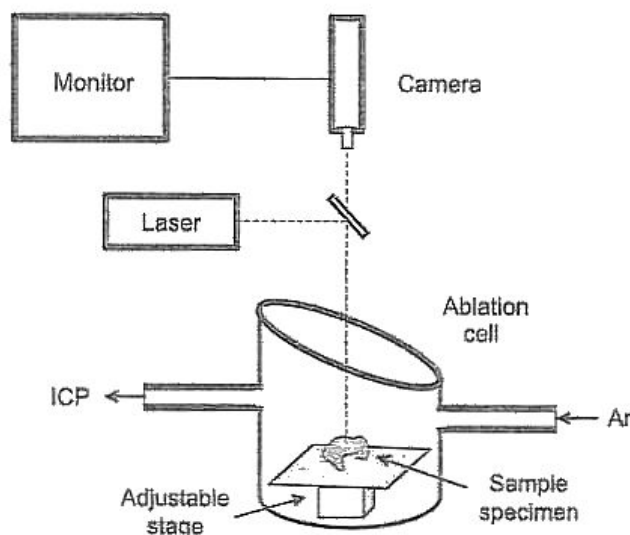


FIGURE 5.23 Laser ablation device.

Figura 3.3. Schema della camera di ablazione e del sistema di acquisizione delle immagini.[9]

La torcia al plasma: La torcia (Figura 3.4) è lo strumento che genera il plasma induttivamente accoppiato (ICP), ossia acceso accoppiando l'energia di un campo elettromagnetico RF (700÷1500 W) generato da un'antenna (*load coil*) costruita in materiale

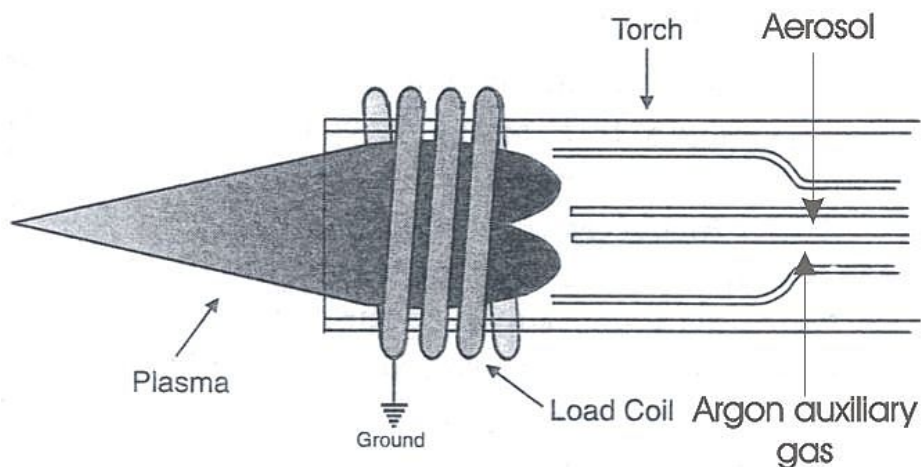


Figura 3.4. Schema della torcia al plasma. Si noti la struttura a tre tubi concentrici. Il tubo centrale trasporta con flusso lamellare l'aerosol da ionizzare, il tubo intermedio guida un flusso di argo che serve ad alimentare la fiamma e a distanziarla dalla punta dell'iniettore, mentre il tubo più esterno trasporta l'argo di raffreddamento, che previene la fusione delle pareti e rende toroidale il plasma.[9]

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

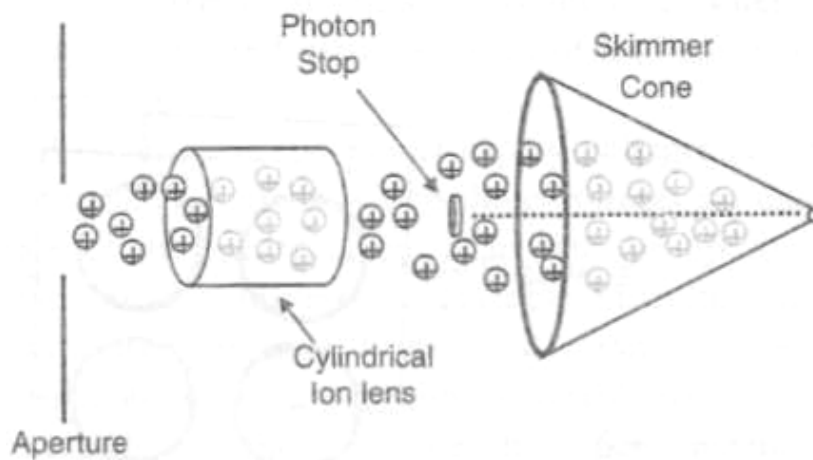


Figura 3.5. Schema del sistema di collimazione del fascio.[9]

Filtro di massa e rivelatore: Lo strumento utilizzato in questo lavoro è dotato di filtro di massa a quadrupolo (Figura 3.6), che consiste in quattro barre di metallo lavorate ad alta precisione e posizionate al centesimo di millimetro parallele una all'altra e in configurazione simmetrica; lo spazio all'interno delle barre è allineato concentrico con il raggio ionico collimato dalle lenti cilindriche.

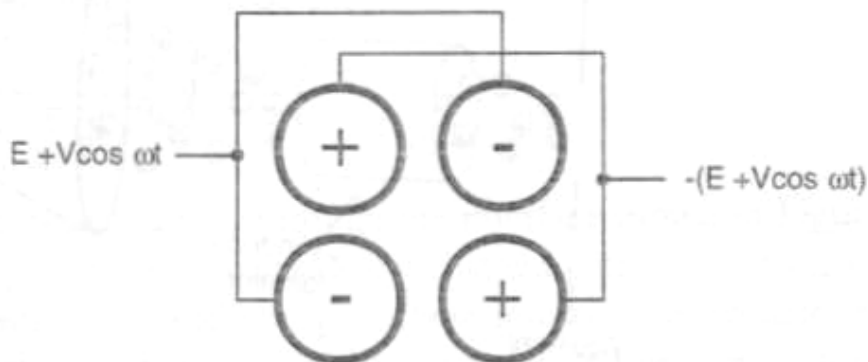


Figura 3.6 Schema della configurazione del quadrupolo.[9]

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

Rivelatore a dinodi discreti: Trattasi di una serie di piastre configurata come in Figura 3.7.

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

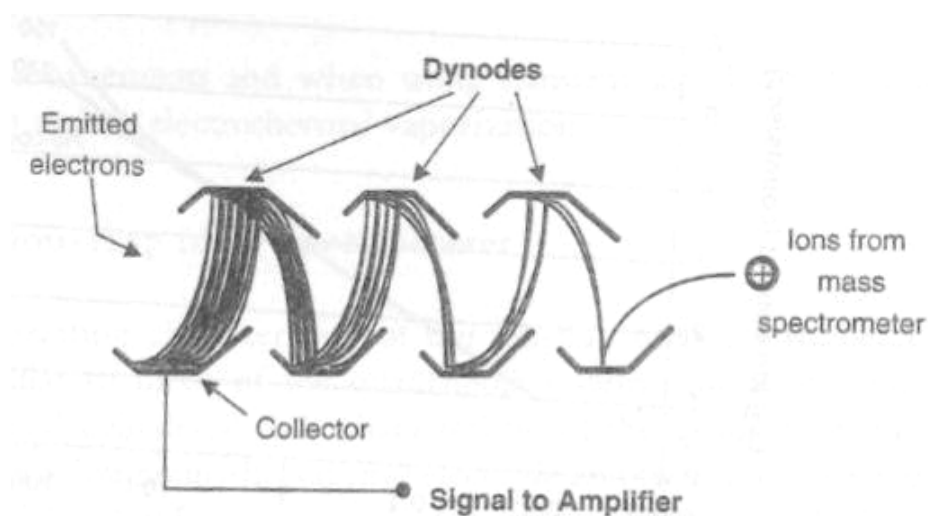


Figura 3.7 Moltiplicatore di elettroni a dinodi discreti. In realtà un rivelatore tipico presenta da 12 a 24 stadi di moltiplicazione.[9]

3.2 Ion cleaning device (ICD)

3.2.1 Il sistema da vuoto

All'inizio del lavoro di tesi, il sistema da vuoto che è stato utilizzato dal candidato si presentava nella configurazione visibile in Figura 3.8 e Figura 3.9.



Figura 3.8 Il sistema denominato ICD così come si presentava all'inizio del lavoro di tesi. Si noti l'altezza da terra della camera di processo, tale da permettere il posizionamento e successivo sollevamento delle bobine magnetiche con un muletto pneumatico manuale. Appare inoltre evidente la scomodità di operazione e introduzione dei campioni. Si tenga presente che il solo telaio è alto 2 metri.

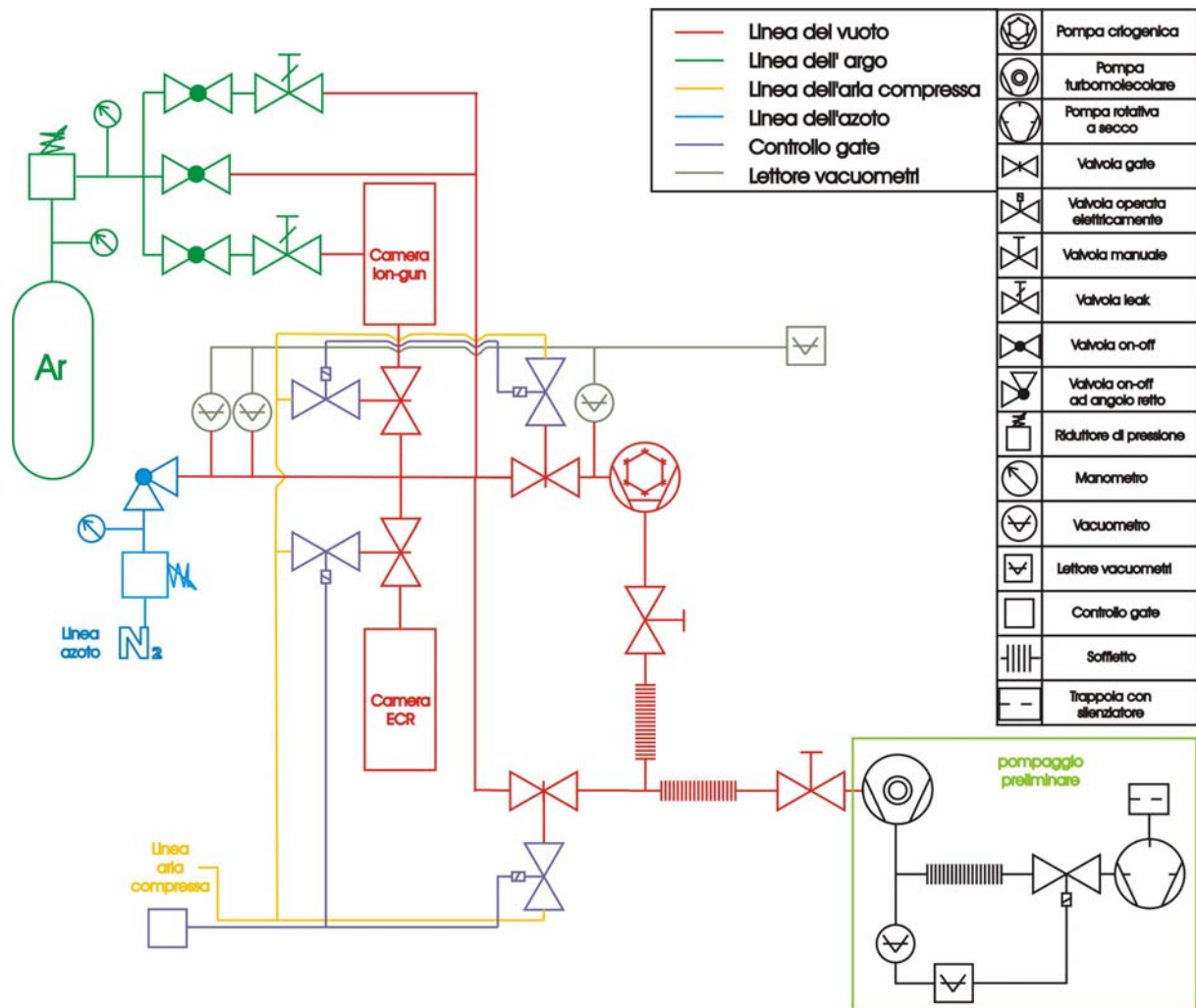


Figura 3.9 Lo schema funzionale d ICD all'inizio del lavoro di tesi

Nel sistema illustrato in figura, la pompa preliminare è collegata alla pompa criogenica Leybold RPK 1500S mediante un soffietto (*tombak*) KF40 e una valvola manuale all-metal (zona di basso vuoto). Sulla criopompa è installato un *gauge* Pirani/Bayard-Alpert, il cui intervallo di misura è 10^{-10} - 10^2 mbar, e il termostato integrato dei riscaldatori di rigenerazione delle superfici fredde della criopompa.

Le camere di processo vengono collegate alla pompa preliminare mediante un by-pass costituito da un *tombak* KF40, una transizione a gomito KF40-CF35 (di nuovo, CF indica il tipo di flangia, *conflat*, cioè con guarnizione in Cu, e 35 indica il diametro interno della stessa, 35mm) e una valvola gate UHV CF35 elettropneumatica (zona di alto vuoto). La pompa criogenica è separata dalle camere di processo mediante una valvola gate UHV VAT CF150 elettropneumatica.

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

Tabella 3.1 Velocità di pompaggio per la pompa RPK900.

La camera di processo, Ø=200mm, e collegata tramite una croce a 6 vie dotata di oblò e attacco per il pompaggio preliminare a una prolunga flangiata 150 fissata a una croce a 4 vie CF150 a sua volta ancorata al telaio. (Figura 3.8).

La scelta di utilizzare camere di queste dimensioni è data dalle misure dei frame di rame da trattare.

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

La configurazione descritta presenta numerosi vantaggi, tra cui la struttura modulare compatta, trasportabile ai Laboratori Nazionali del Gran Sasso, la capacità di alloggiare più processi di pulizia contemporaneamente, la possibilità di implementare automaticamente la procedura di pulizia tramite opportune strumentazioni, il raggiungimento della maggior pulizia possibile in camera per evitare la ricontaminazione, la semplicità di utilizzo e mantenimento.

E' presente un sistema di baking (non descritto in figura) che permette di raggiungere vuoti più spinti.

La configurazione descritta è però funestata da diversi svantaggi, descritti al paragrafo 4.1.1.

3.2.2 Le bobine magnetiche

La generazione del campo magnetico è affidato a un sistema di bobine, schematizzate in rosso in Figura 4.8, progettate e costruite dal candidato nel corso della tesi di laurea.

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

Tabella 3.2 La caratteristica Campo magnetico Vs. corrente per i due tipi di solenoidi progettati. Viene dato il valore, corredato di errore, in due punti di interesse all'interno del foro centrale. Sono stati riportati solo le caratteristiche misurate all'interno del foro in quanto sono le sole utili ai fini sperimentali.

Le bobine sono in grado di ospitare al loro interno la camera d processo e di generare un campo magnetico **B** uniforme al loro interno. Sono alimentate da due generatori LAB/SM4500 da 4,5 Kw ciascuno.

Capitolo 4

Progettazione, modifica e ottimizzazione degli strumenti di pulizia impiegati

Si parlerà delle modifiche effettuate sul sistema da vuoto impiegato per la pulizia dei campioni di CUORE. Si vedrà la progettazione e perfezionamento di un post magnetron e la ricerca della configurazione di campo magnetico ottimale.

4.1 Ion cleaning device (ICD)

4.1.1 Modifiche effettuate sul sistema da vuoto

Il sistema è stato modificato nel corso del lavoro di tesi perchè il suo impiego presentava diversi aspetti negativi che sono stati affrontati nei modi seguenti:

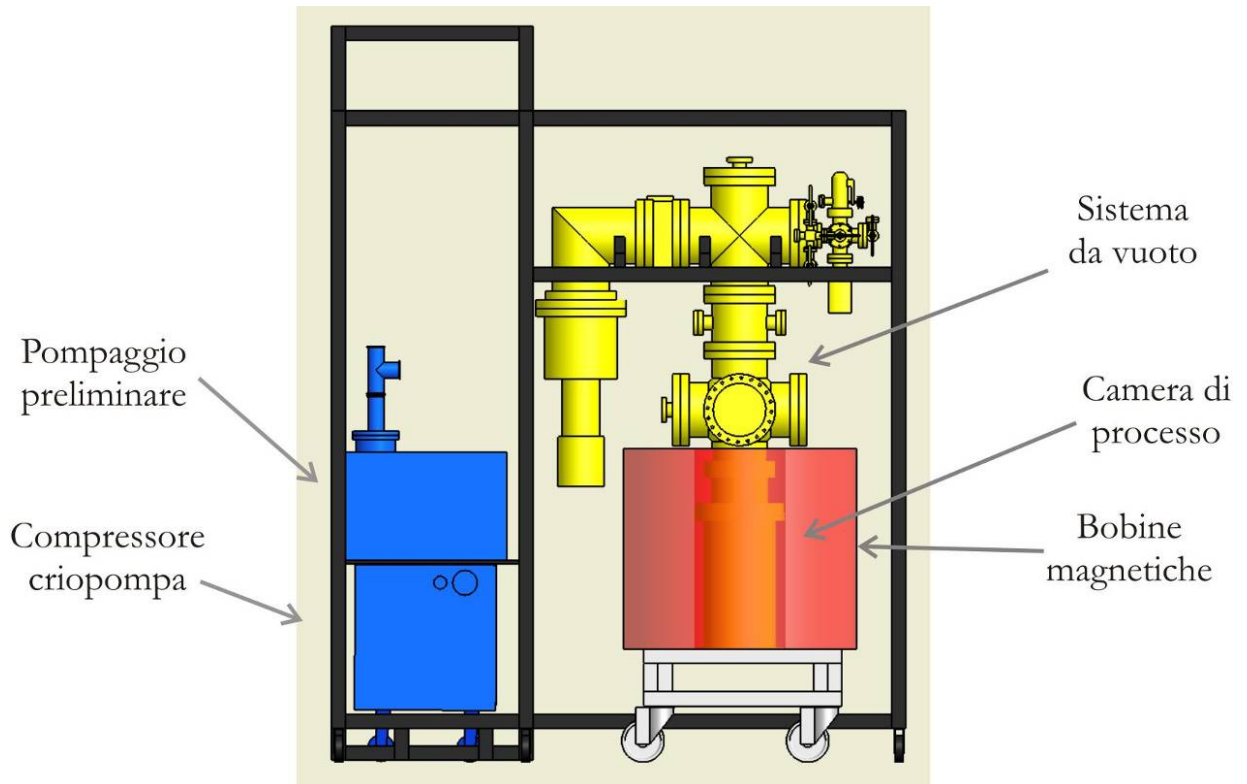


Figura 4.1 La configurazione della macchina così come è stata impiegata durante la tesi di master. La parte destra del telaio (dove c'è il sistema da vuoto, è separabile da quella sinistra in modo da poter essere sollevata e inserita nel magnete.)

Inizialmente il sistema era rialzato di circa 60 centimetri e le bobine venivano innalzate con un muletto idraulico manuale per portarle in posizione di lavoro. Questa procedura si è rivelata scomoda e inaffidabile dal punto di vista dell'allineamento meccanico.

In origine il sistema era stato pensato per essere molto più versatile, con due camere di processo e possibilità di manipolazione dei campioni. Questa configurazione, rispetto a quella attuale, prevedeva un sovrappiù di componentistica, camere e transizioni, superflue nell'economia dell'esperimento e causa di perdite di conduttanza anche rilevanti. L'intero sistema è stato di conseguenza riprogettato, smontato e riassemblato.

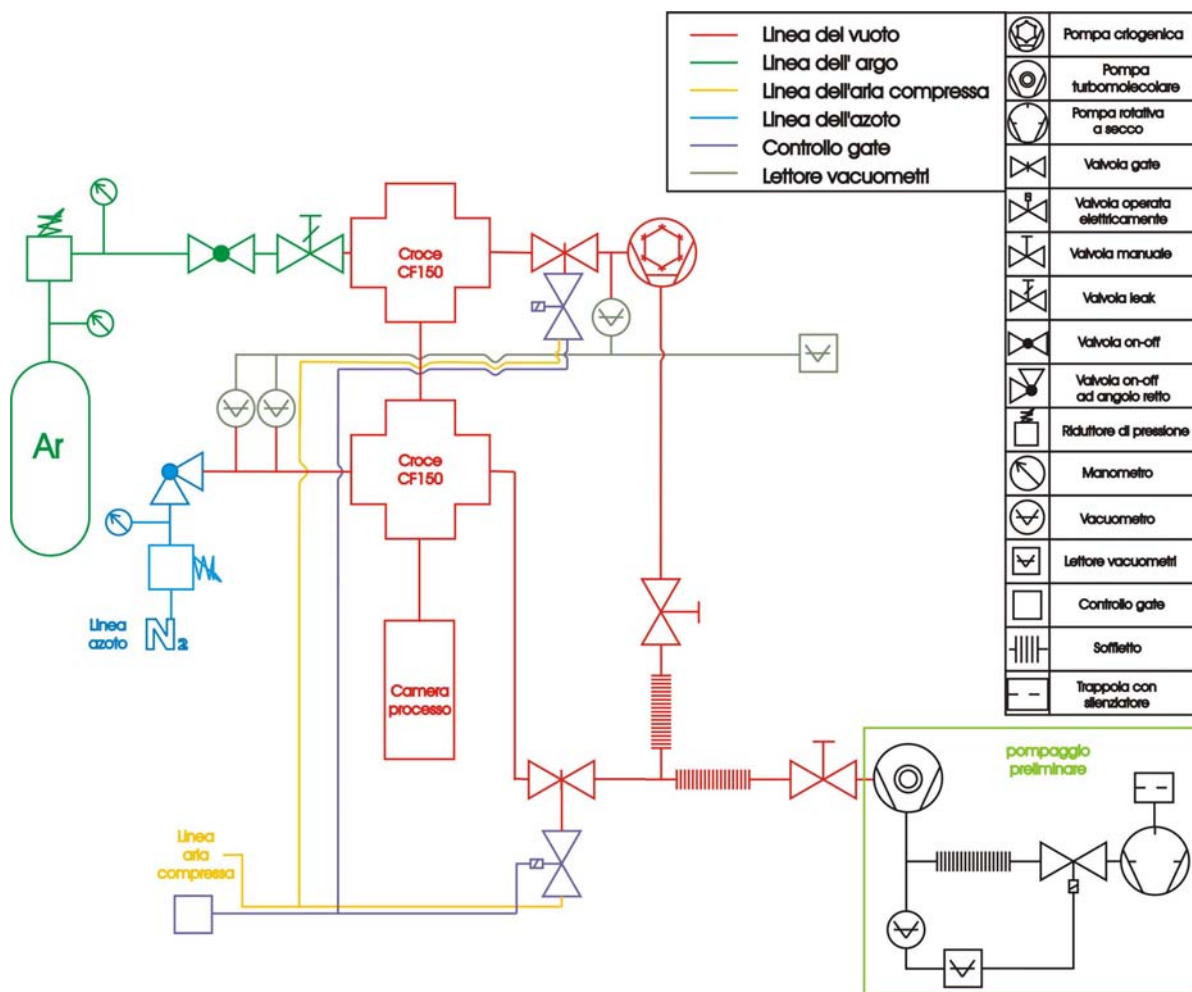


Figura 4.2 Schema funzionale del sistema da vuoto così come è stato utilizzato in questo lavoro.

Il sistema di distribuzione del gas è stato drasticamente ridimensionato. Inizialmente il progetto ICD prevedeva infatti un'alimentazione differenziata per un Ion-Gun. E' stato scelto di separare in due sistemi da vuoto ICD e PCD in due strumentazioni distinte per semplificare le camere e rendere più funzionali i trattamenti

Il telaio era costruito in un blocco unico, mentre adesso il rack è separato dalla camera per disaccoppiare meccanicamente la pompa turbo dalla criopompa e per permettere il sollevamento del sistema per il posizionamento all'interno delle bobine.

4.1.2 Le bobine magnetiche

Per trovare la giusta corrente per ogni magnete è stata eseguita una serie di simulazioni con il codice di calcolo FEMM¹⁰.

Lo scopo di questa operazione è servita per capire quanta corrente dare ai tre magneti per ottenere il campo magnetico di operazione del magnetron.

Alla fine si è trovato che per ottenere un **B** abbastanza uniforme è necessario impostare nei magneti periferici una corrente pari a $3/2$ quella del magnete centrale (Figura 4.3 sinistra).

Si è voluto inoltre provare a creare una configurazione a bottiglia magnetica per aumentare l'efficacia di confinamento del sistema. Per fare questo si è invertito il verso della corrente nel magnete centrale: il risultato è una forte disomogeneità del campo (Figura 4.3, destra), il cui effetto è di intrappolare ulteriormente gli elettroni impedendone la fuga.

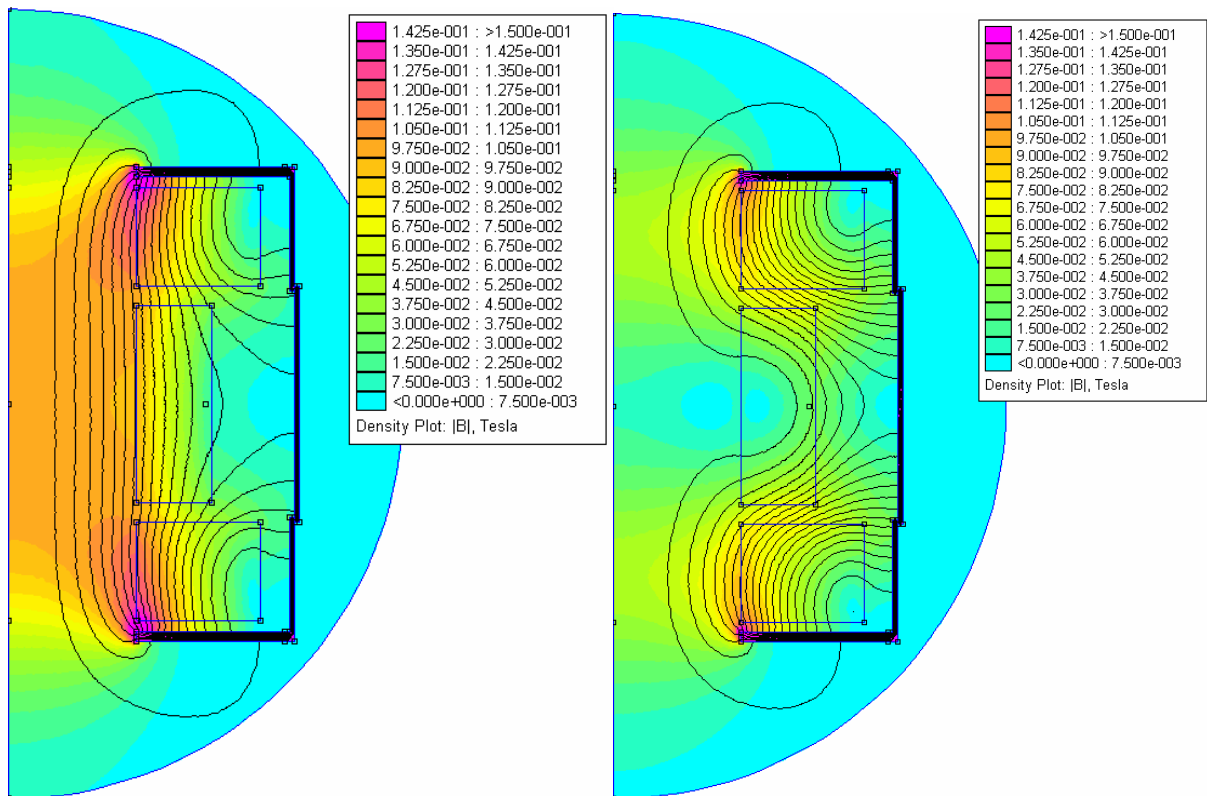


Figura 4.3 La configurazione a campo omogeneo impiegata per il confinamento magnetico, la simulazione è in simmetria assiale (sinistra). La configurazione usata per le misure del primo prototipo di post magnetron, e poi usata per confronto anche con il secondo (destra).

4.2 Progettazione e costruzione del post magnetron

4.2.1 Criteri costruttivi

In letteratura, viene data una formula empirica valida per il dimensionamento degli schermi elettrostatici (*wing*) di un post magnetron¹¹.

$$BW \geq 10\sqrt{V} \quad [G \cdot cm] \quad \text{Eq. 4.1}$$

in cui W è l'ampiezza della wing in centimetri (Figura 4.4), V è il potenziale (senza unità di misura) e B è dato in G. In pratica si sostiene che W dovrebbe essere almeno 3 volte il raggio dell'orbita percorsa dagli elettroni primari emessi dal catodo.

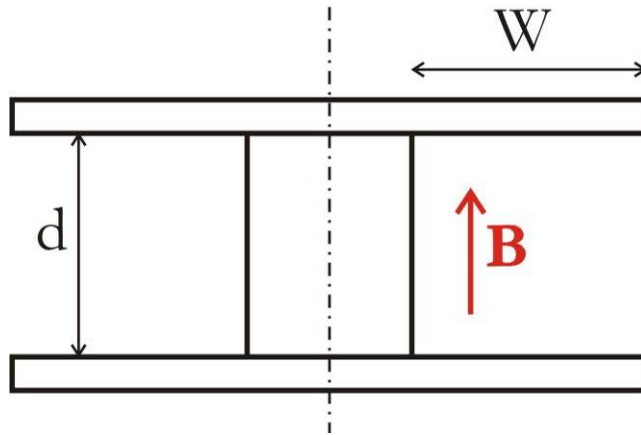


Figura 4.4 Schema costruttivo di un post magnetron.

La formula però appare sottodimensionata per gli scopi di questa tesi e quindi si è passato direttamente ad altri criteri costruttivi.

In particolare, in Figura 4.5 è mostrata l'uniformità di erosione teorica per un magnetron cilindrico in funzione della posizione lungo l'asse in presenza di un campo magnetico omogeneo.

Si vede come la zona a erosione costante sia centrata attorno alla parte centrale del catodo. Di questo si è dovuto tenere conto in fase di progettazione nel considerare l'altezza del catodo rispetto alle dimensioni dei telai.

Infatti, si è dovuto costruire un magnetron in grado non solo di contenere i telai, ma anche di garantire a priori una certa uniformità.

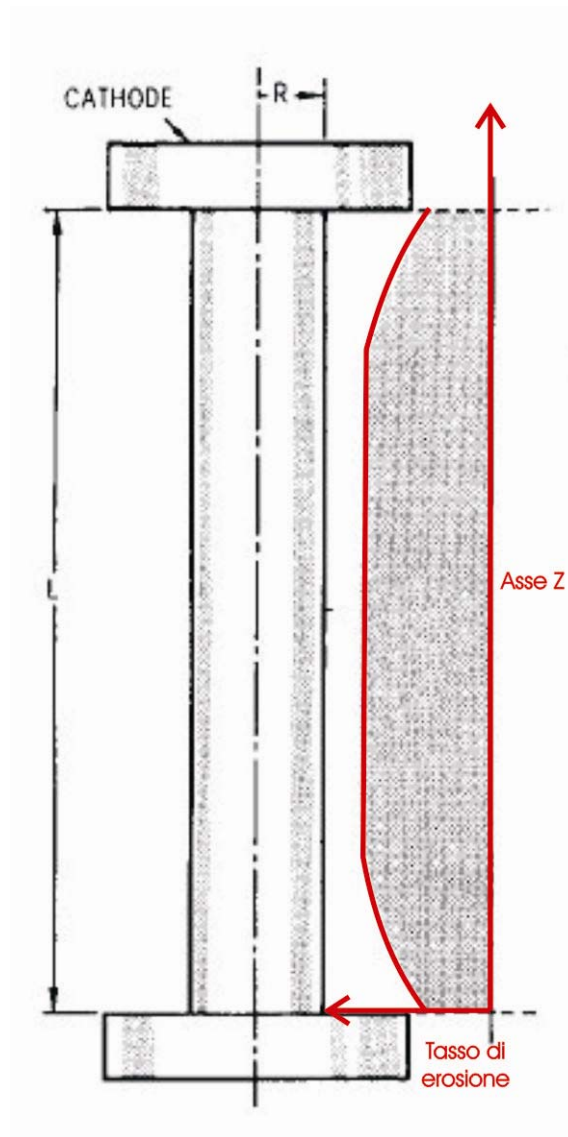


Figura 4.5 Tasso di erosione (qualitativo) in funzione della posizione lungo il magnetron.[8]

Per la ideazione del primo prototipo, seguenti parametri sono stati tenuti in considerazione:

- La dimensione dei telai di Cu, (di forma quadrata di 128 mm di lato)
- Il diametro della camera di processo (200 mm) e del resto del sistema (150 mm)
- La possibilità di trattare più telai alla volta impilandoli o affiancandoli
- L e dimensioni dello spazio entro cui il \mathbf{B} generato dai solenoidi risulta omogeneo.
- unico materiale di costruzione il Cu (in lastre spesse 3 o 5 mm e barre di diametro 6 mm), per evitare contaminazione dei campioni dovuto allo sputtering dei supporti.

Da queste considerazioni è stato creato il primo prototipo, denominato “magnetron 1” (Figura 4.6).



Figura 4.6: il primo progetto di post magnetron, chiamato “magnetron 1”.

Il magnetron si è dimostrato efficace e in grado di esercitare un buon confinamento, ma anche foriero di alcuni aspetti negativi:

- Esecuzione meccanica laboriosa (la tornitura di 20 cm della barra filettata in Cu OFHC risulta essere complessa a causa delle forze torsionali esercitate)
- Necessità , per garantire il contatto elettrico, di effettuare fori filettati M3 nel Cu nei quali avvitare grani di acciaio inox. Questo comporta due problemi: la tenuta meccanica dei filetti e il fatto di avere comunque acciaio che potenzialmente potrebbe venire eroso dal plasma
- Difficile manutenzione e tendenza a grippare in fase di montaggio: avvitare Cu su Cu con superfici pulite a ultrasuoni rappresenta un problema tecnologico non trascurabile.

Una seconda versione del magnetron (denominata “magnetron 2”) è stata ideata per compensare i difetti costruttivi evidenziati più sopra e in particolare:

- Costruzione interamente in Cu
- Possibilità di disassemblaggio e manutenzione senza rischi di grippaggio dei componenti.
- L’idea di base è stata quella di ridurre al minimo la lunghezza delle filettature coinvolte e soprattutto, la creazione di filetti Cu su Cu a tolleranza più elevata del normale,

sacrificando la capacità di tenuta in favore di una maggiore scorrevolezza dell'elemento di fissaggio.

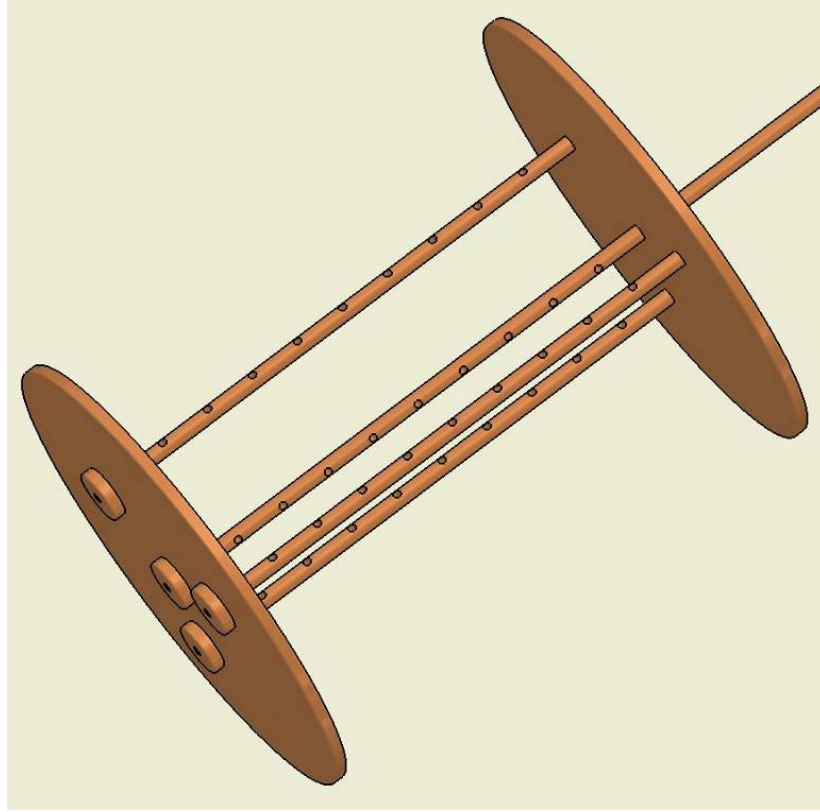


Figura 4.7 la attuale versione del magnetron ("magnetron 2"). Si notino i fori per il fissaggio di telai e campioni.

L'affidabilità del progetto si è rivelata elevata: è stato possibile smontare il magnetron più volte anche nel caso, critico, di fusione del perno centrale, evento in cui sarebbe stata massima la probabilità di brasatura.

Considerando inoltre prioritaria la velocità di processo, si è pensato di ottimizzare la configurazione in modo da poter trattare più telai in contemporanea. La struttura mostrata in Figura 4.7 è la risposta a tutte queste condizioni.

E' stato inoltre provato un fissaggio tramite due spire di filetto di riporto in acciaio inox inseriti nei dadi rotondi che tengono fissate le astine con i piatti in rame. Anche se in teoria questi non avrebbero visto il plasma e avrebbero permesso una affidabilità superiore in termini di cicli di assemblaggio, si è preferito evitare questa soluzione per essere sicuri di non introdurre Fe (e quindi Th e U) al catodo.

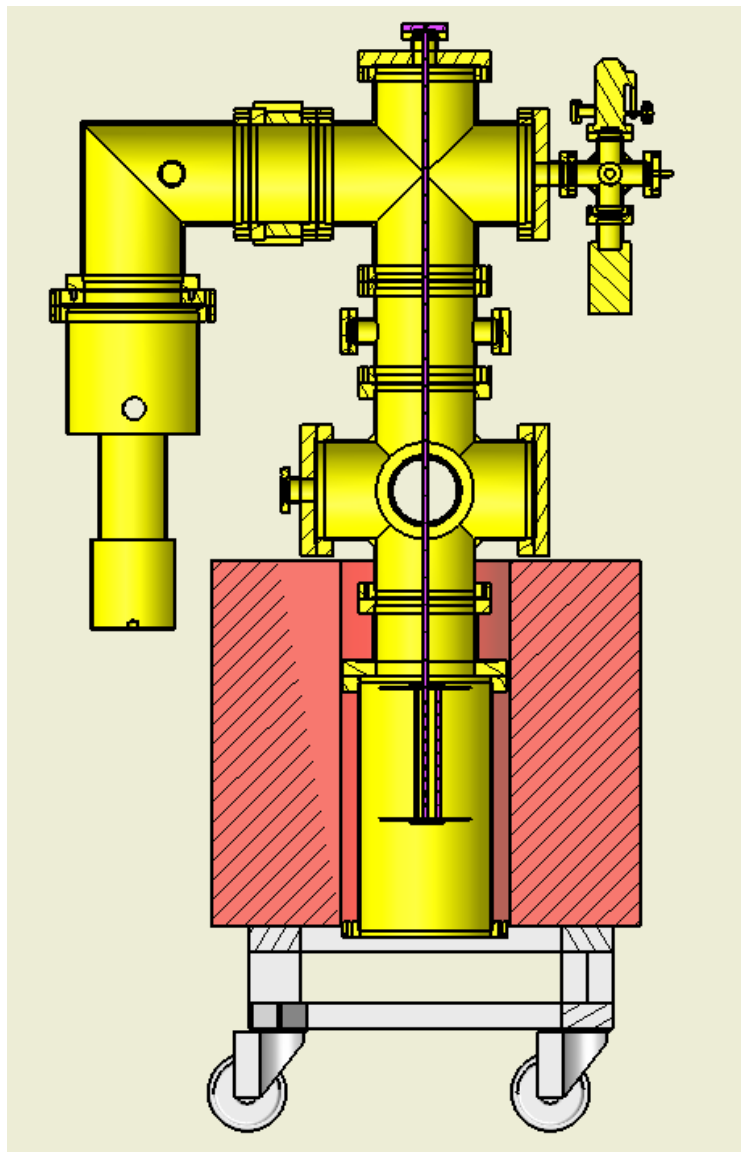


Figura 4.8 Il posizionamento del post magnetron all'interno della camera di processo.

Il Post magnetron è stato fissato alla camera tramite una flangia CF35 dotata di passante ceramico adatto sia per proprietà meccaniche sia per portata di corrente permessa. La lunghezza dell'asta di supporto è stata calcolata per posizionare il magnetron al centro dei solenoidi (Figura 4.8).

4.3 Caratteristica del magnetron

Dopo aver portato il sistema in vuoto con la pompa preliminare, sono state misurate le seguenti curve I-V per il primo prototipo del magnetron.

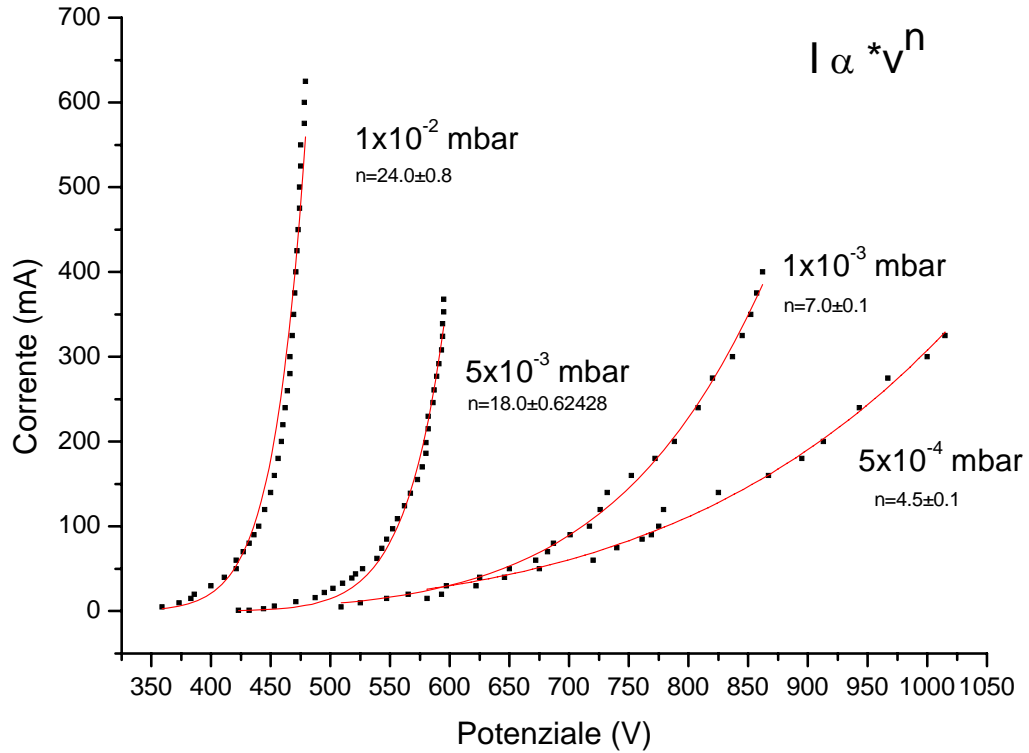


Figura 4.9 Caratteristiche I-V del primo prototipo di magnetron (Figura 4.6). $B=150$ G a bottiglia (Figura 4.3)

La caratteristica del magnetron 1 di Figura 4.6 è stata misurata applicando un campo magnetico non omogeneo, ma in forma di bottiglia, come in Figura 4.3b. Il confinamento che ne è risultato appare decisamente superiore a quelli riportati in letteratura [8]. Purtroppo il magnetron si è fuso prima di poter effettuare analoghe verifiche anche con B omogenei, e data l'inadeguatezza del modello e la scarsità delle materie prime si è scelto di non costruirne un secondo esemplare.

Nel caso del magnetron completamente in rame, invece, si è proceduto a misurare le caratteristiche con entrambe le configurazioni di campo magnetico, privilegiando però quelle a campo uniforme, sia per economia di parametri implicati sia perchè uno dei nostri obiettivi è l'uniformità del processo sui campioni in tutta la loro altezza, cosa possibile solo in caso di B uniforme.

La caratteristica del magnetron è stata ricavata applicando la formula di Thornton (Eq.2.10). Le curve a $5 \cdot 10^{-4}$ mbar, che mal si adattavano a tale equazione, sono state linearizzate e interpolate con la (Eq.2.10).

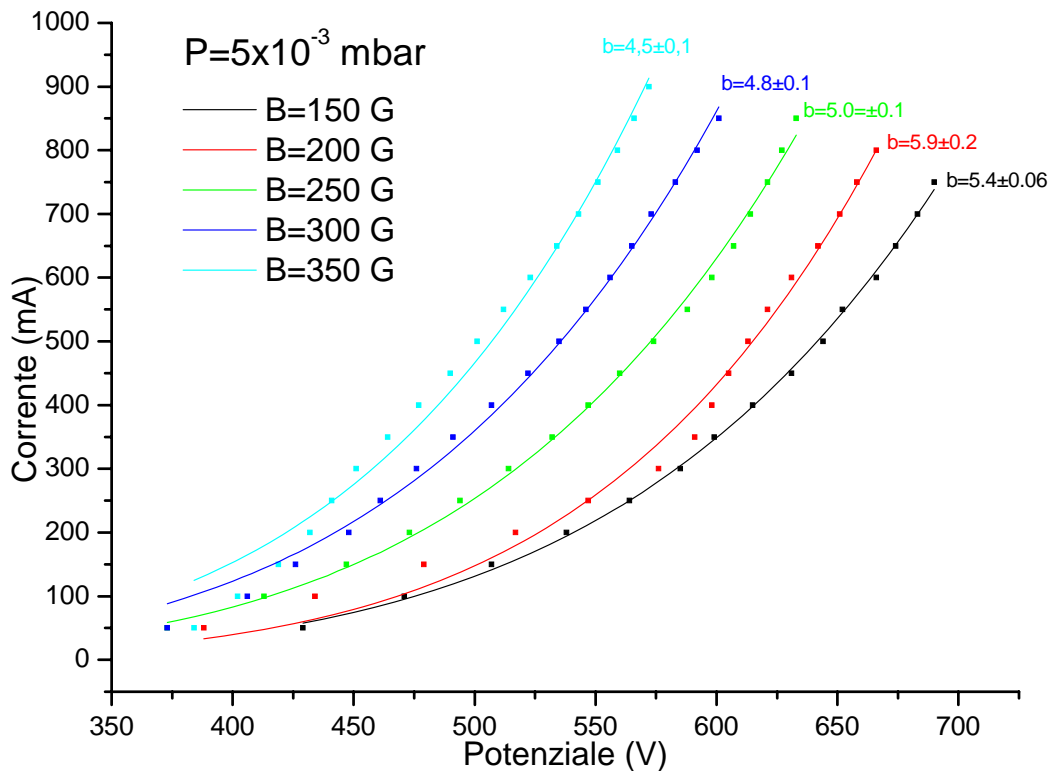


Figura 4.10 Caratteristiche I-V per il magnetron all-Cu. con le relative esponenziali a pressioni $5 \cdot 10^{-3}$ mbar. Le curve sono state interpolate con la equazione 2.10

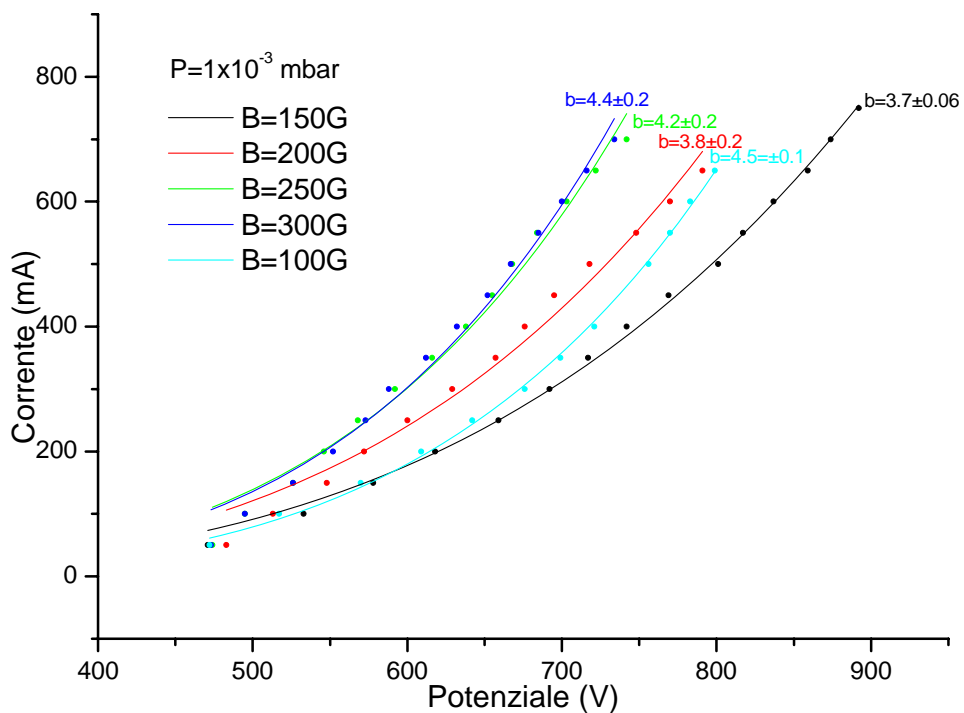


Figura 4.11 Caratteristiche I-V per il magnetron all-Cu. con le relative esponenziali a pressioni $1 \cdot 10^{-3}$ mbar. Le curve sono state interpolate con la equazione 2.10

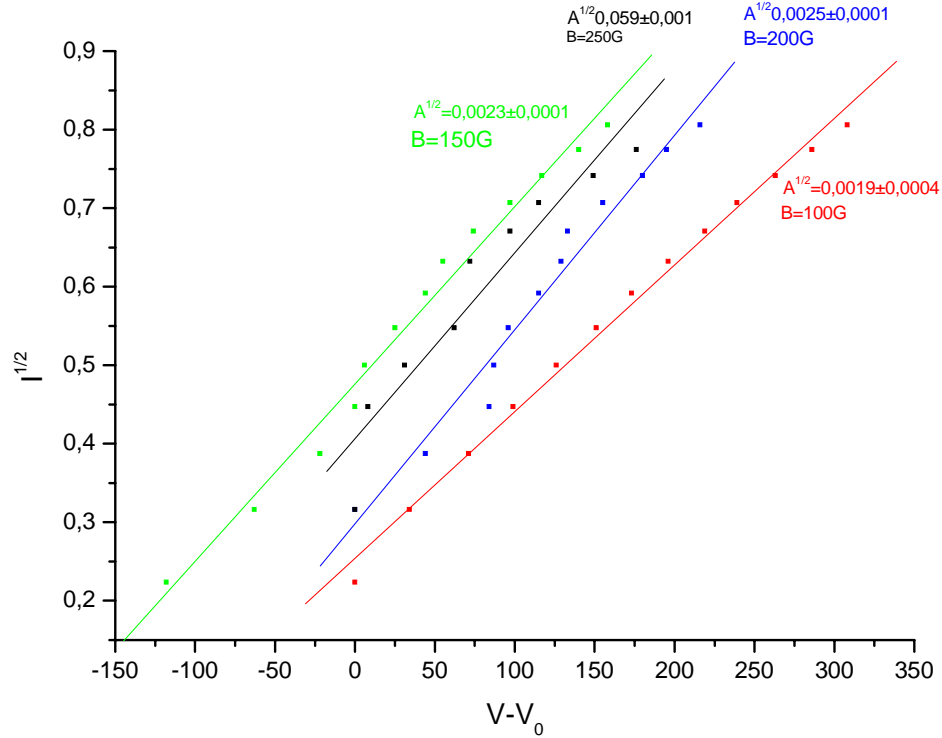


Figura 4.12 Caratteristiche I-V per il magnetron all-Cu, con le relative esponenziali a pressioni $5 \cdot 10^4$ mbar. Le curve sono state interpolate con la equazione 2.11

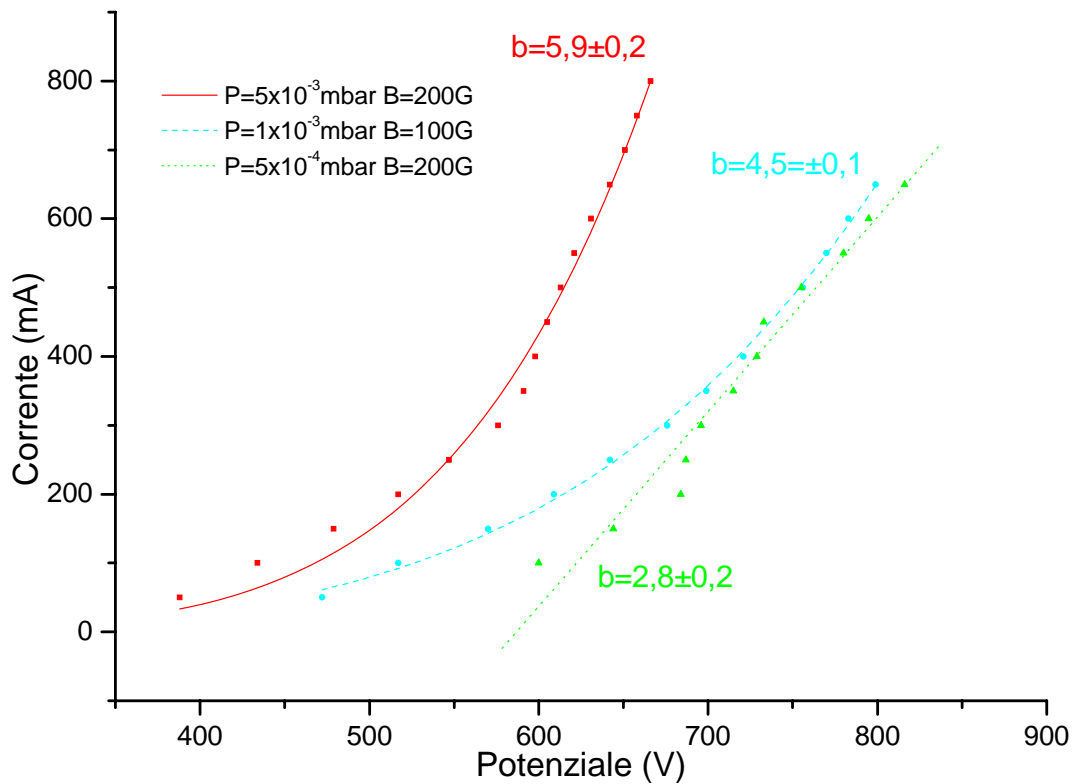


Figura 4.13 Le 3 curve a confinamento più alto raccolte dai 3 grafici precedenti. Dimostra come a pressioni più elevate si ottiene un più efficiente scambio di energia fra elettroni e plasma, e quindi un migliore confinamento.

Come da letteratura[8] si nota che il massimo dell'efficienza è situata in un intervallo di **B** centrato attorno ai 150-200G. Si vede inoltre come P maggiori permettano anche confinamenti più efficienti (Figura 4.13).

Nel campo di pressioni di 5×10^{-4} mbar (Figura 4.13c), l'acquisizione dei dati è risultata praticamente impossibile con regolazione manuale della pressione, in quanto la medesima risultava fortemente influenzata dalle potenza fornita al sistema. I punti ottenuti non mostravano chiaramente la curva tipica, e di conseguenza si è preferito interpolare con una retta, almeno per avere un'idea del confinamento.

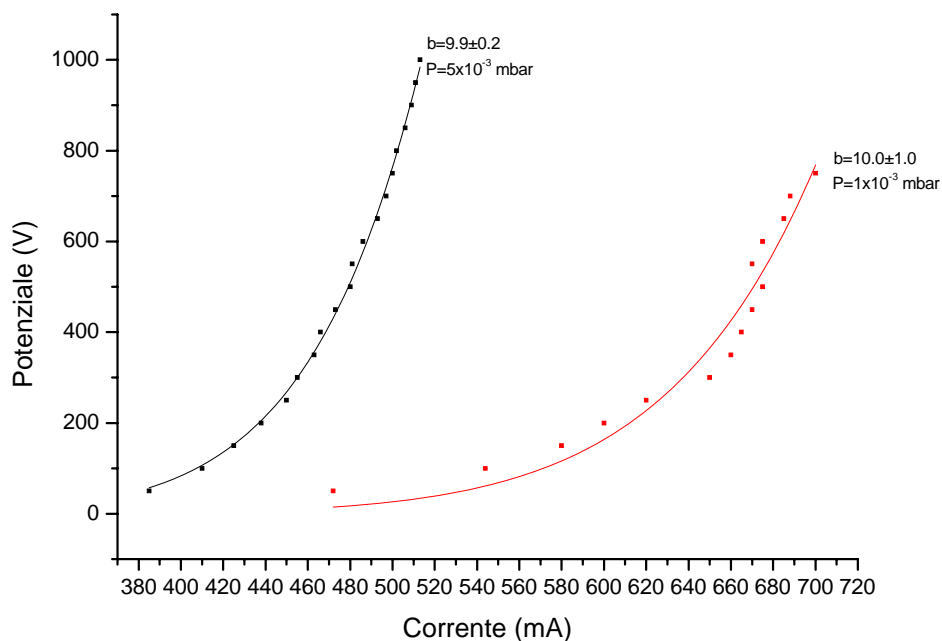


Figura 4.14 Caratteristica I-V per il magnetron all-Cu con confinamento di tipo bottiglia magnetica. Si confronti con i grafici precedenti.

Per confrontare le configurazioni di **B** possibili, sono state effettuate alcune caratteristiche del magnetron all-Cu con un campo magnetico di tipo a bottiglia (Figura 4.14) . Si noti come il confinamento è migliorato. Purtroppo non è stato possibile acquisire la curva a 5×10^{-4} mbar a causa della instabilità del plasma.

Capitolo 5

Tecniche sperimentali

Si parlerà della produzione dei campioni e di come sono state loro applicate le tecniche di pulizia. Si vedrà la progettazione dei magnetron e infine capiremo come sono stati analizzati all'ICPMS i campioni

5.1 Cenni preliminari e convenzioni

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

T= buratto (*tumbling*);

C= pulizia chimica;

E= pulizia elettrochimica;

M= Trattamento con Magnetron.

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

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

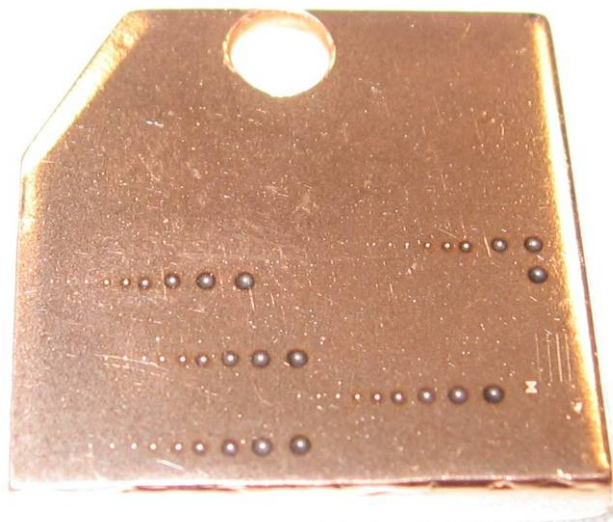


Figura 5.1 Un esempio di campione preparato: campione T+C dopo l'analisi LA-ICP-MS. Si notano le cinque file formate da 9 fori (punti bianchi) provocati da 2,4,8,16,32,64,128,256,512 spot del laser. Gli aloni neri sono materiale di ricaduta e la dimensione è proporzionale al numero di impulsi laser.

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

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

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

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

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

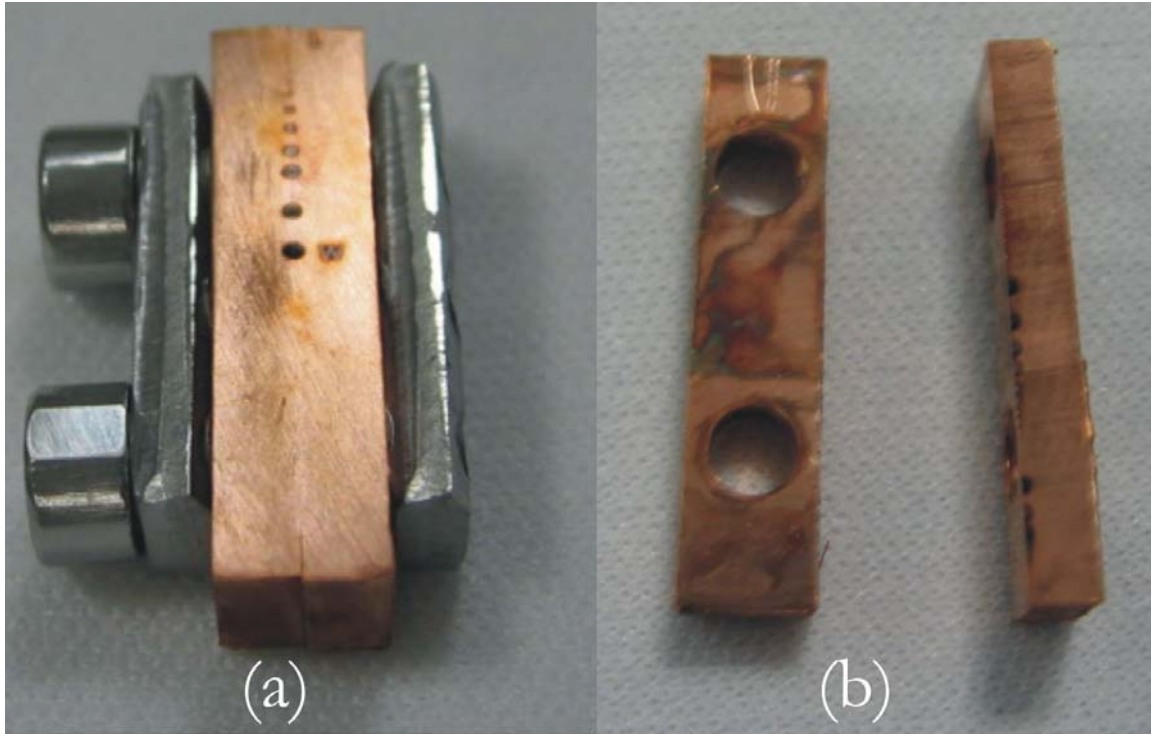


Figura 5.2:(a) Il campione dopo l'indagine LA-ICP-MS. Le ombre nere lungo la fenditura sono materiale di riporto ricaduto durante l'ablazione. La macchia più grande corrisponde a 1000 spot.(b) Le due metà del campione di rame smontato e pronto per l'indagine SEM.

5.1.1 Pulizia meccanica

Il trattamento meccanico, è stato effettuato con un buratto a movimentazione giroscopica (Figura 5.3).

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

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

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



Figura 5.31 Il buratto a movimentazione giroscopica



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

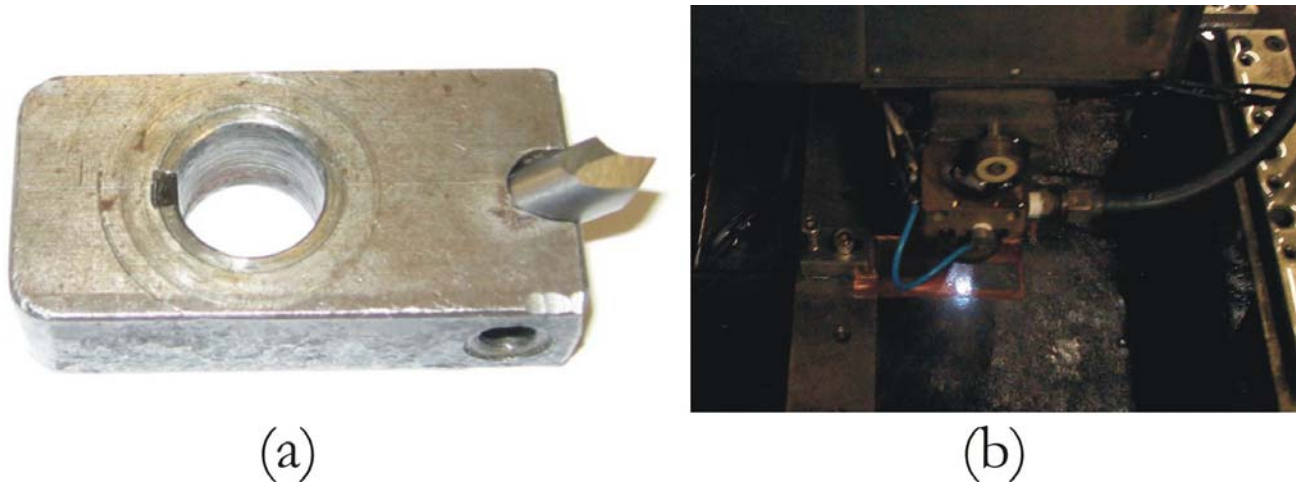


Figura 5.5 (a) La “mosca”, l’utensile usato per lucidare la superficie superiore dei campioni. (b) Il processo di taglio all’elettroerosione dei campioni in rame.

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

5.1.2 Trattamento chimico

I campioni subiscono, in successione, due diversi trattamenti di etching chimico. Entrambi avvengono in una dove non vi è controllo delle polveri presenti nell’aria, e di conseguenza il tasso di ricontaminazione è più alto di quello che troveremmo in un ambiente controllato

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

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

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

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

Prima di cominciare il 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.

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

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

5.1.3 Trattamento in plasma

Il trattamento di plasma etching è stato effettuato all’interno della camera di processo di ICD (Figura 4.8).

Il campione è stato fissato al sostegno centrale del post magnetron mediante un fascio di fili di Cu elettrolitico estratti da un cavo elettrico, puliti con scotch-brite, acetone e etanolo e con un lavaggio in ultrasuoni con il sapone rodastel.

I fili sono stati stretti attorno ai campioni tramite una pinza di ferro pulita con acetone e alcool per evitare contaminazione da oli eventualmente presenti sull’utensile e quindi tagliati a filo con un tronchesino lavato allo stesso modo (Figura 5.6).

Per garantire gli standard di pulizia richiesti dal protocollo CUORE, la pressione di base del sistema, ossia il vuoto ottenuto prima dell’immissione del gas di processo, è sempre stata attorno a $2 \cdot 10^{-8}$ mbar.

SET	Campione	Trattamenti
9	A,B,C	T+E+C
9	G,I,L	T+E+C+M
12	A,B,C	Ultrasuoni
13	A,B,C	E+C
14	A,B,C	C

Tabella 5.1 L’insieme di tutti i set di campioni prodotti.

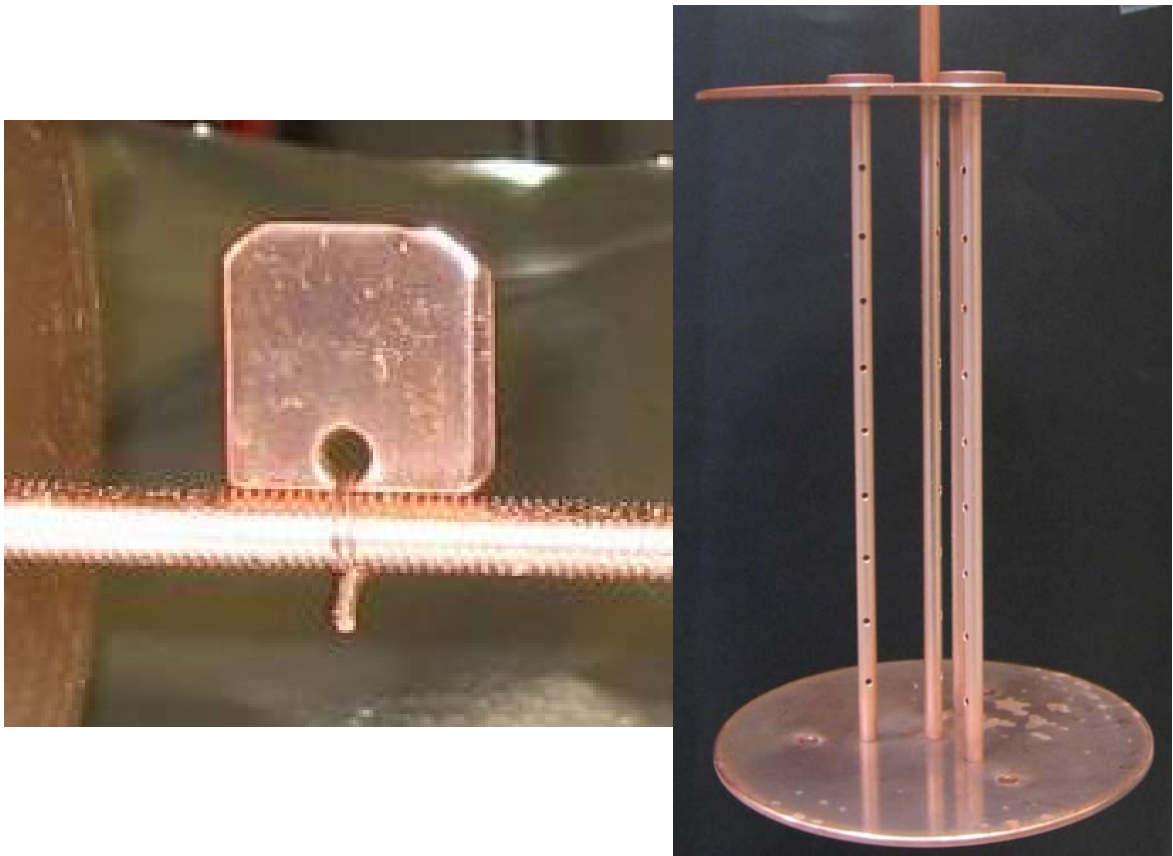


Figura 5.6 Un campione fissato sul magnetron di tipo vecchio e, a destra, il post magnetron nuovo, con i fori di fissaggio per i fili di Cu.

5.2 Organizzazione dei campioni

Il sistematico lavoro di produzione dei campioni ha portato al trattamento di circa 100 campioni, ciascuno col proprio particolare trattamento e relativi dati. Per orientarsi in questa molteplicità è stato introdotto un semplice accorgimento.

I campioni sono riuniti in *set*. I set riuniscono quindi una certa quantità di provini avente uno o più trattamenti in comune.

All'interno di ogni set, ogni campione è identificato con una lettera maiuscola.

Su ogni sacchettino, file, appunto o riferimento viene quindi apposto il codice alfanumerico identificativo del campione ivi contenuto. Per esempio, 12C significa campione C del set 12 (vedi Tabella 5.1)

5.3 Misura del volume di rame eroso

L'idea è di eseguire una serie di fori sulla superficie, ciascuno generato da un numero crescente di spot, e di andare in seguito ad osservare la sezione al microscopio elettronico. Questo tipo di indagine è stata effettuata sui campioni compositi descritti al paragrafo 5.1.

Le fotografie SEM ottenute dal campione rivelano il comportamento del materiale sottoposto all'impulso laser (Figura 5.8). Nelle immagini sono state riportate in didascalia il numero di spot, l'energia media del laser e la profondità misurata; le immagini non sono in scala fra loro. Si vede come la disomogeneità spaziale del laser ha alterato la forma di quello che, nel caso ideale, avrebbe dovuto essere un cilindro.

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

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

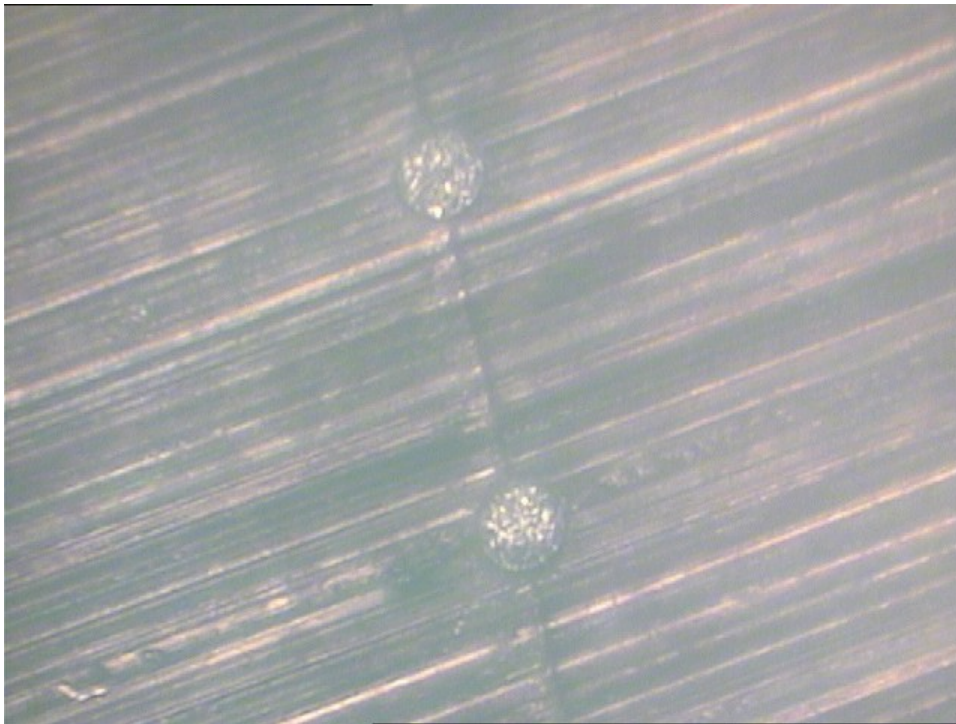
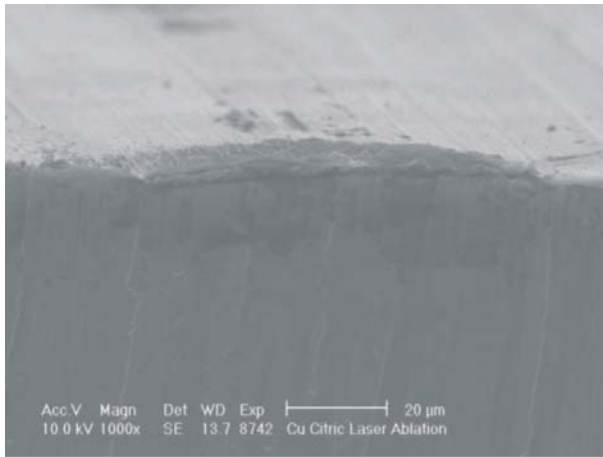
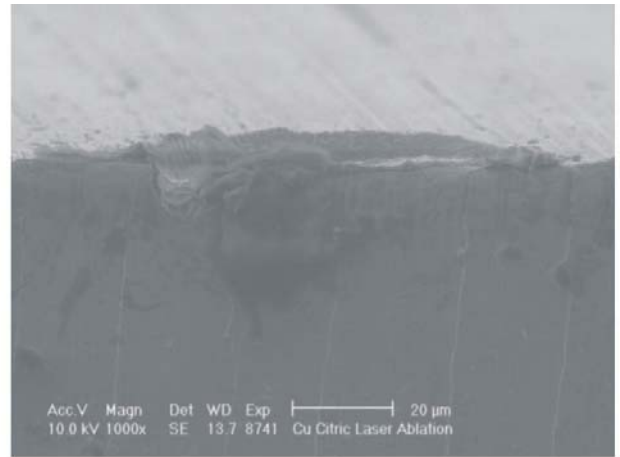


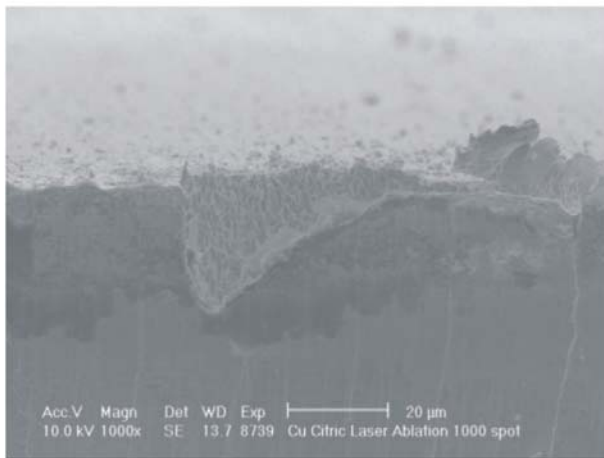
Figura 5.7 Microfotografia di spot singoli sul campione lucidato con la mosca. Si nota il solco della giunzione delle due metà



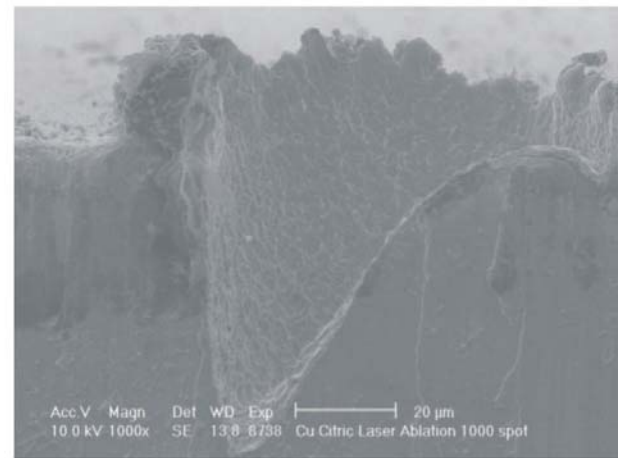
64 spot; $8,8 \text{ J/cm}^2$; circa $3,3 \mu\text{m}$



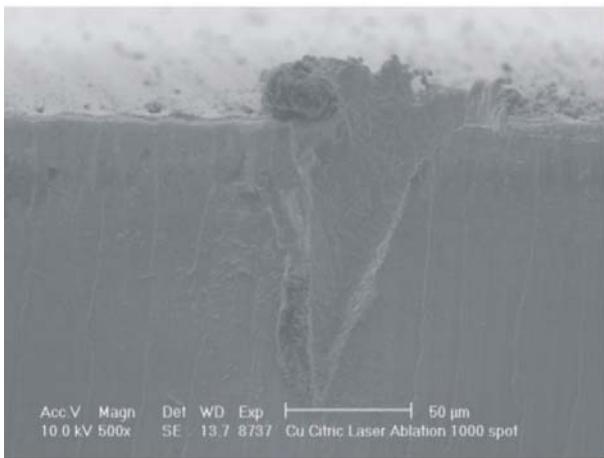
128 spot; 9 J/cm^2 ; circa $4 \mu\text{m}$



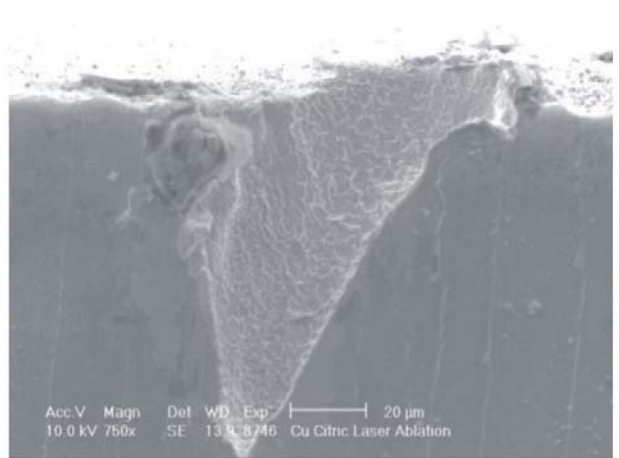
256 spot; 9 J/cm^2 ; $16,4 \mu\text{m}$



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



1000 spot; 9 J/cm^2 ; $115 \mu\text{m}$



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

Figura 5.8 Fotografie SEM dei crateri del campione di Figura 5.2. Come si nota, il foro ha una profondità proporzionale al numero di spot laser che l'ha generato; dalle ultime due foto si nota come energie più alte provochino un maggiore riporto di materiale sui bordi del cratere. Per ogni cratere sono riportati numero di spot, potenza del laser e profondità. L'aspetto inclinato del cono è dovuto alla disomogeneità spaziale dell'energia del fascio laser.

5.4 Analisi LA-ICPMS

5.4.1 Manipolazione dei campioni

Il laboratorio in cui si effettua l'analisi ICPMS non è condizionato a camera bianca, di conseguenza il campione viene estratto dal sacchettino solo al momento dell'utilizzo, per essere manipolato, prendendolo per il foro, esclusivamente con pinzette di plastica lavate con acetone ed etanolo.

Dopo la misura, il campione viene staccato dal biadesivo e rimesso nel suo sacchettino, chiuso ma non in presenza di N₂ secco.

5.4.2 Tecniche di campionamento

L'analisi dei campioni di cuore è stata effettuata con un ICPMS (del CNR di Padova) in grado di rivelare contaminazioni fra i ppb e le ppt. Esistono macchine molto più sensibili che arrivano anche alle ppt, ma sono anche molto meno accessibili (ISPRA, dove sono state fatte le prime misure nel 2004 per esempio è a Varese).

Per ovviare alla minore sensibilità della macchina, si è deciso di lavorare sulla statistica di conteggio: molti campioni, molti punti sperimentali, molti dati da cui ricavare informazioni e abbassare l'errore.

Per studiare ogni singolo protocollo di trattamenti sono stati prodotti da 3 a 5 campioni. Ogni campione è analizzato con 5 serie di crateri, ognuna formata da 9 crateri di profondità crescente (Figura 5.9).

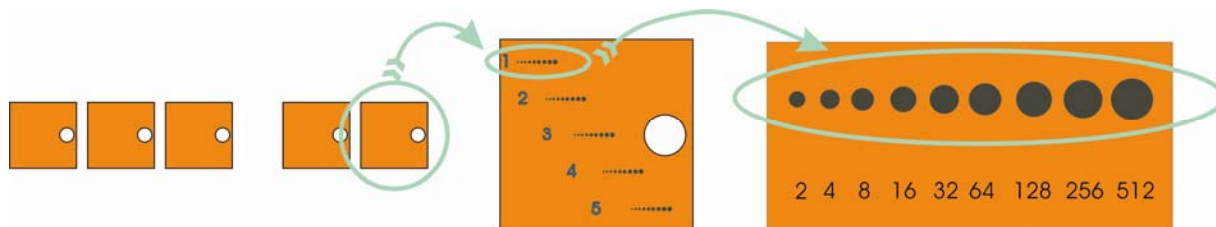


Figura 5.9 Ogni set è composto di un numero da 3 a 5 campioni. Ogni campione è stato analizzato con 5 serie di fori, e ogni serie è formata da 9 fori di profondità crescente. Il numero sotto i fori nella immagine più a destra indica il numero di spot del laser per ogni solco. I numeri a sinistra di ogni serie identificano il numero della stessa.

Il laser è stato impostato a 8,5J/cm², il diametro dello spot è di 80μm e la frequenza degli spot è di 2 Hz.

Prima di ogni singola serie di campioni è stata effettuata un'acquisizione per 130 secondi su una lastrina di vetro da microscopio ricoperto di Cu in un metallizzatore. Questa operazione è

necessaria per stabilire se il rivelatore è ancora tarato. All'interno del portacampioni, la posizione del vetrino è a valle, rispetto al flusso di Ar che trasporta il Cu eroso verso la torcia al plasma, del campione da analizzare in modo da evitare che particolato sollevato dall'ablazione laser andasse a contaminare al superficie del campione.

Capitolo 6

Risultati e discussione

Si riassumeranno i dati raccolti durante il lavoro di tesi e verranno discussi

6.1 Caratterizzazione LA-ICPMS dei campioni

6.1.1 Il segnale del Cu e del CuAr

Il segnale dell'ICPMS, riferito a una singola serie di fori (vedi 5.4.2), e quello mostrato in Figura 6.1. In nero il segnale del CuAr, una specie proporzionale al Cu che si forma in torcia.

L'impiego della specie CuAr anziché Cu, è stato reso necessario a causa dei limiti tecnologici del rivelatore dell' LA-ICPMS. Infatti, questo componente può lavorare in due diversi regimi: analogico in caso di elevate concentrazioni di analita, digitale in modalità di rilevamento di tracce e ultra-tracce.

Le due modalità di operazione sono mutuamente esclusivi, ossia non si possono conteggiare simultaneamente gli atomi di Cu e quelli di Th e uranio: in regime analogico i secondi non sarebbero rilevati, mentre in regime digitale, il segnale del Cu provoca la cecità del rivelatore.

In modalità digitale, si verifica in media un conteggio per ogni 10^{13} atomi di Cu eroso: una quantità compatibile con il contenuto in Th e U del nostro campione.

6.1.2 Il segnale di una singola serie

In Figura 6.1 è mostrato il grafico di una singola serie di fori.

La forma è dovuta al fatto che mentre il rivelatore conteggia ininterrottamente il segnale, il laser esegue la serie di fori in superficie: si nota infatti che i picchi neri, corrispondenti al segnale del CuAr sono ognuno il doppio del precedente. Per esempio, il picco segnato fra le due frecce è quello corrispondente ai 256 spot (ossia lungo 128 secondi dato che il laser lavora a 2 hz) e che è il doppio di quello prima e la metà di quello successivo..

Il segnale del CuAr, ritenuto quindi costante su tutta la superficie del campione, è stato usato sia per normalizzare i segnali di Th e U (rosso e verde) in modo da poter confrontare i valori provenienti dai vari grafici, sia per capire a quale cratere appartiene una determinata frazione del segnale delle impurezze.

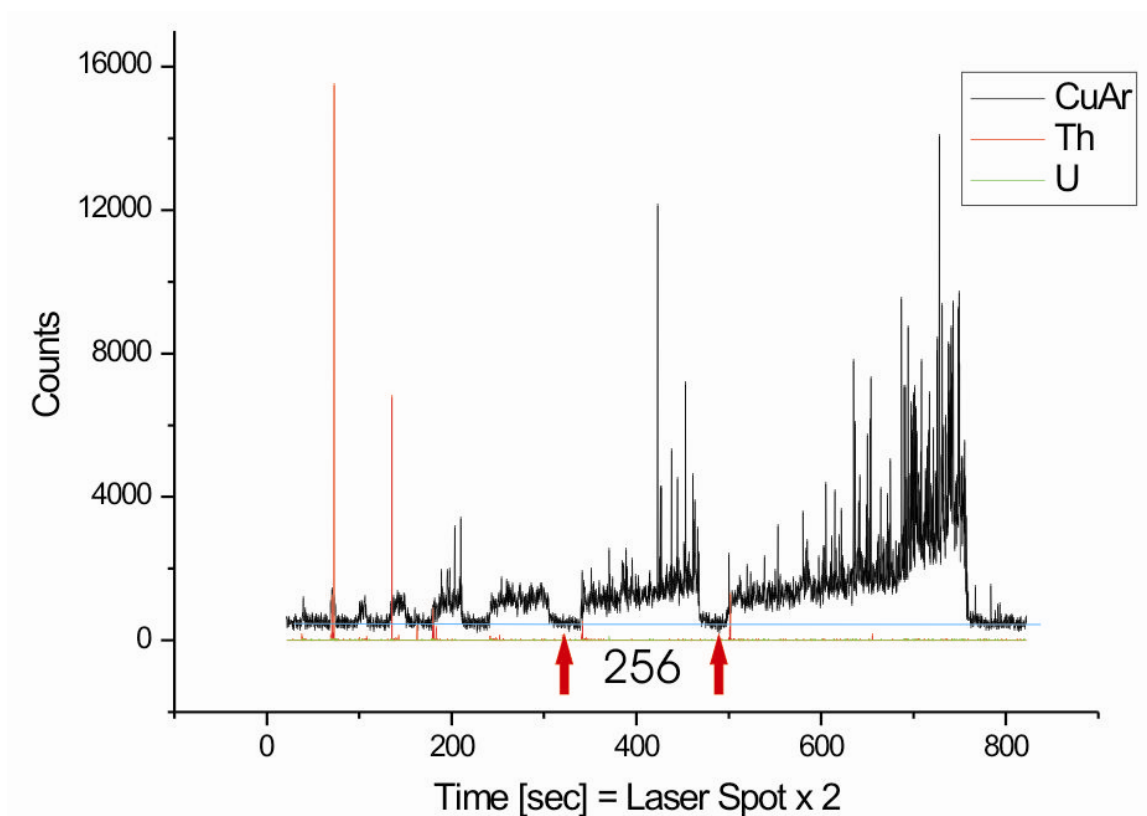


Figura 6.1 Il generico grafico dell'ICPMS. Fra le due frecce rosse è indicato il segnale proveniente dal cratere di 256 spot. La sottile linea azzurra è la baseline impiegata per il calcolo degli integrali dei picchi del CuAr.

Per la stesura del seguente lavoro sono stati acquisiti 60 tracciati come questo, al ritmo di 10 al giorno (5 per campione, tranne per il campione senza nessun trattamento, al ritmo di 2 campioni al giorno).

6.1.3 Confronto tecniche di pulizia

Per confrontare la contaminazione residua fra i vari set, è stato preso il segnale di Th e U del cratere da 256 spot di ciascuno di 60 tracciati, integrato e normalizzato col segnale del CuAr del medesimo spot. Il risultato è mostrato in Figura 6.3.

Per confronto, è stato anche integrato il segnale di ogni serie dei vari campioni, ed è stato graficato in un istogramma simile in Figura 6.2

In pratica, prendendo come riferimento la Figura 6.1 (più sopra), la singola colonna del grafico Figura 6.2 è stato ottenuto integrando l'intera curva del Th (in rosso) e normalizzando il risultato per il segnale del CuAr integrato tenendo conto della baseline.

Ogni insieme di 5 colonne rappresenta quindi gli integrali di ciascuna delle 5 serie di ogni campione. Si può quindi osservare l'andamento della contaminazione in funzione della posizione sul campione.

Per capire la effettiva posizione di ogni serie, si faccia riferimento alla Figura 5.9.

Il grafico di Figura 6.3, invece, è stato ottenuto in maniera analoga, ma integrando e normalizzando, per ogni serie, il picco dei 256 spot.

Si è infatti ritenuto più significativo trarre le conclusioni un segnale di contaminazione ben definito, con un ben preciso rapporto fra segnale di contaminazione e segnale di CuAr, piuttosto di tenere in considerazione l'intero segnale della serie, in cui i picchi acquisiti nei primi crateri pesano più di quelli degli ultimi.

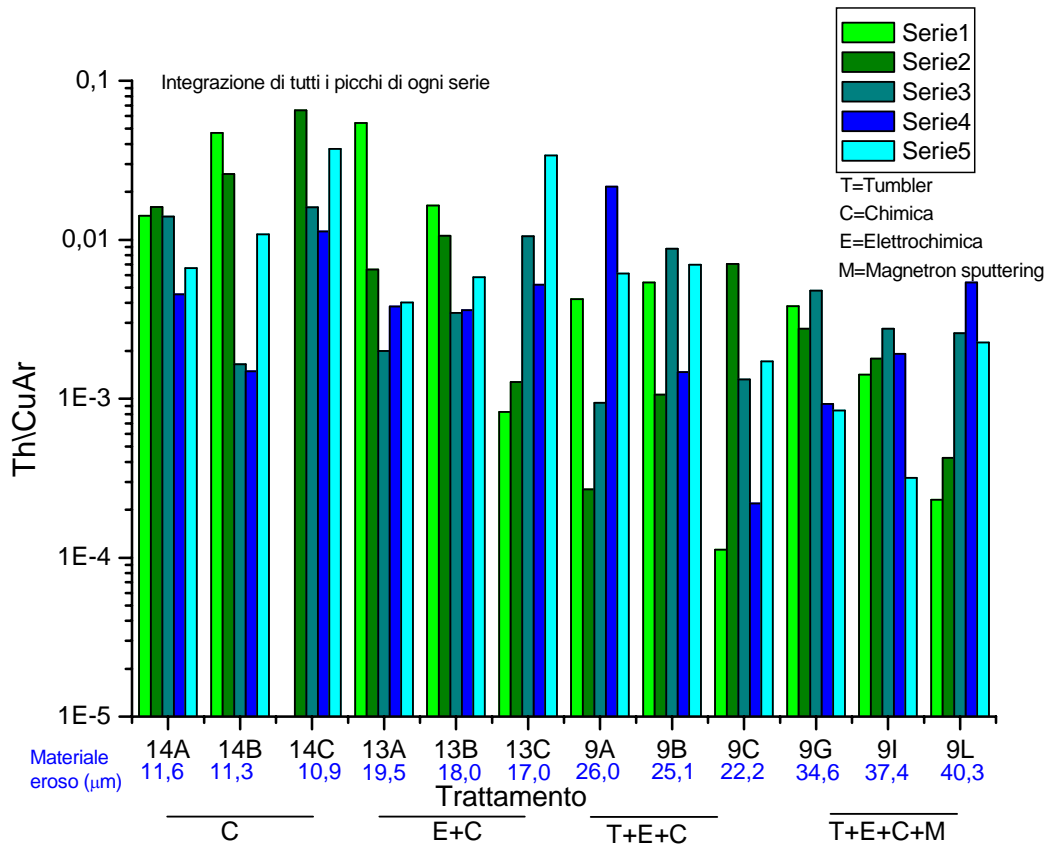


Figura 6.2 L'insieme delle misure effettuate per il Th sui vari set di campioni. Ogni barra rappresenta l'integrale su tutta l'acquisizione di una serie. Ogni serie è in una determinata posizione sul campione (Figura 5.9). I numeri in blu identificano la quantità complessiva di Cu eroso nel corso dei vari processi di etching. Al di sotto di essi, le barre orizzontali identificano i trattamenti cui sono stati sottoposti i campioni.

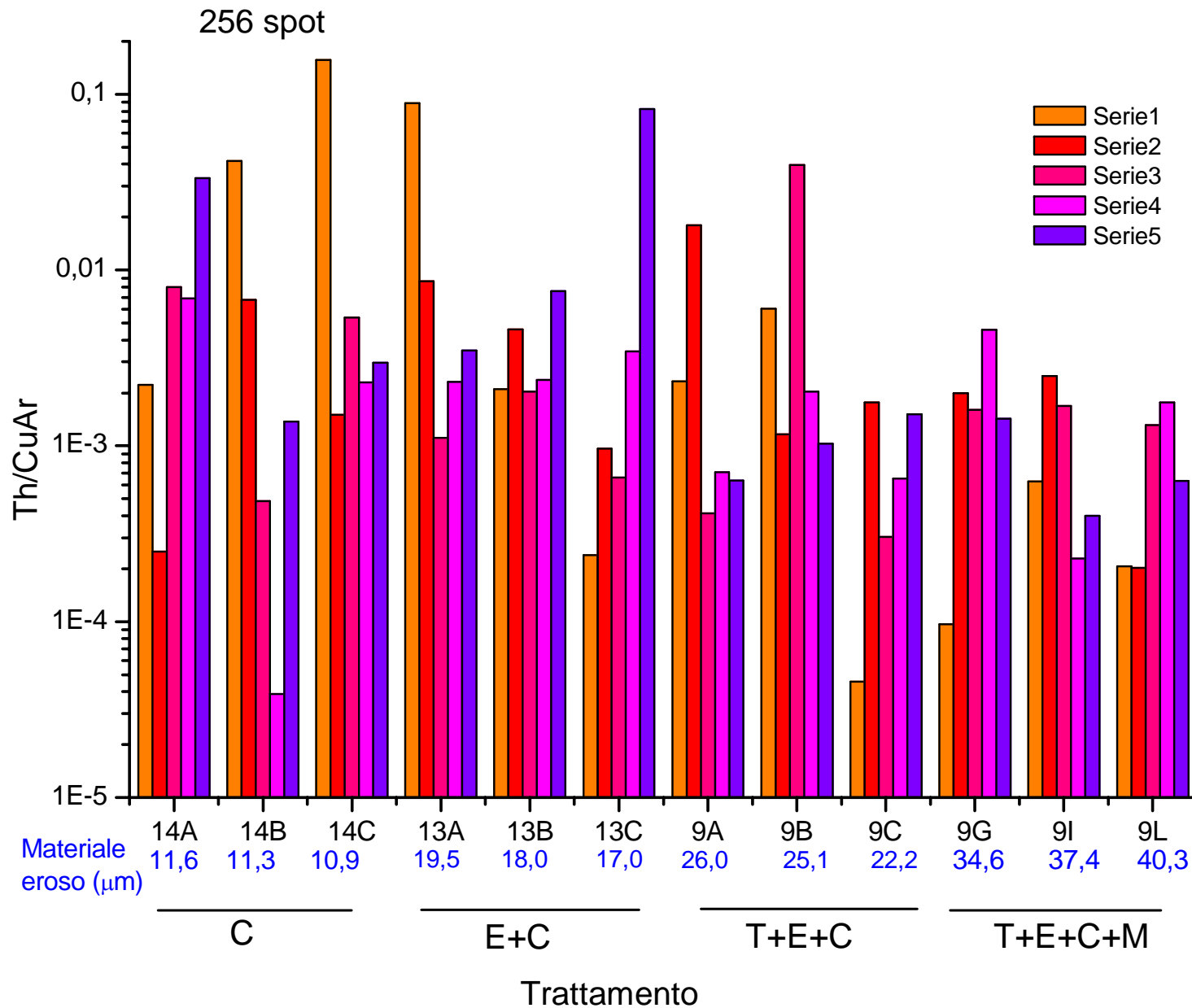


Figura 6.3 L'insieme delle misure effettuate per il Tb sui vari set di campioni. Ogni barra rappresenta l'integrale sul cratere da 256 spot per una singola serie. Ogni serie è in una determinata posizione sul campione (Figura 5.9). I numeri in blu identificano la quantità complessiva di Cu eroso nel corso dei vari processi di etching. Al di sotto di essi, le barre orizzontali identificano i trattamenti cui sono stati sottoposti i campioni.

Dai grafici riportati qui sopra, è possibile notare una regolarità nella distribuzione della contaminazione sui campioni. Riferendoci ai campioni trattati con il buratto (serie 9), si nota come le zone periferiche dei campioni (serie 1 e 5), siano generalmente più pulite che non quelle centrali. Al contrario, l'andamento della contaminazione sui campioni trattate senza buratto, evidenzia una maggiore pulizia nelle regioni più esterne.

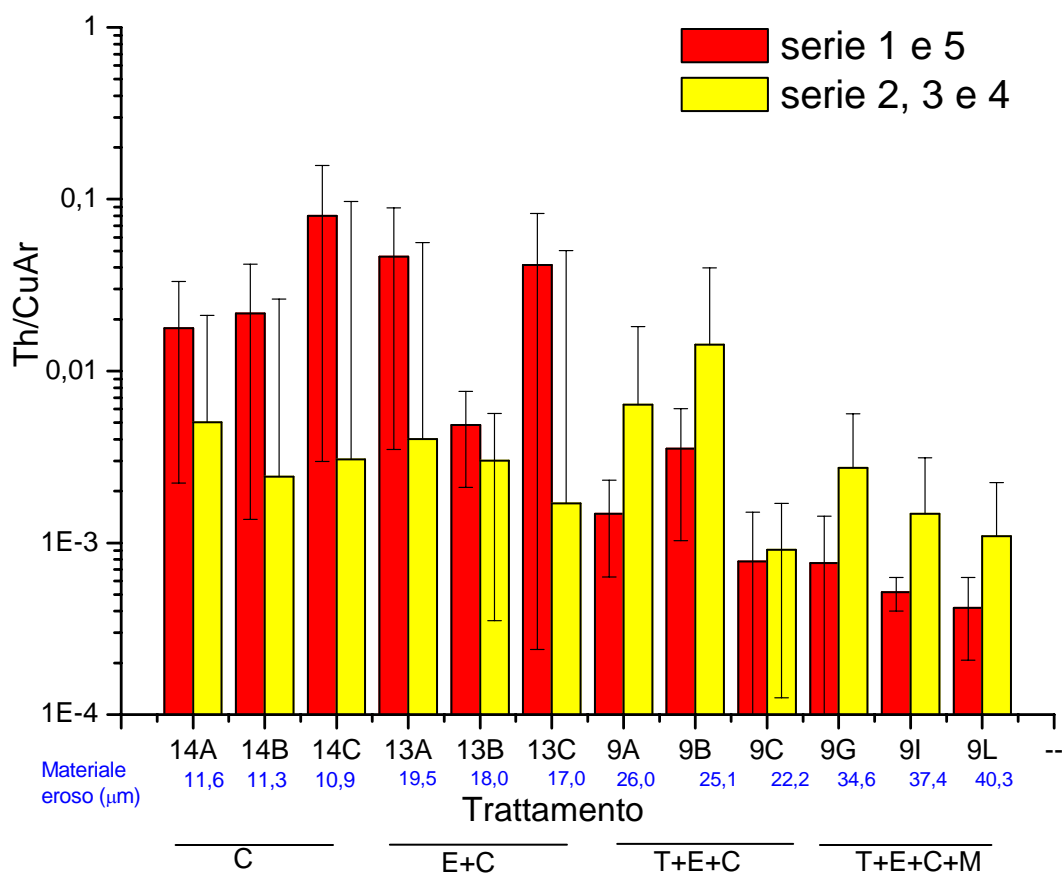
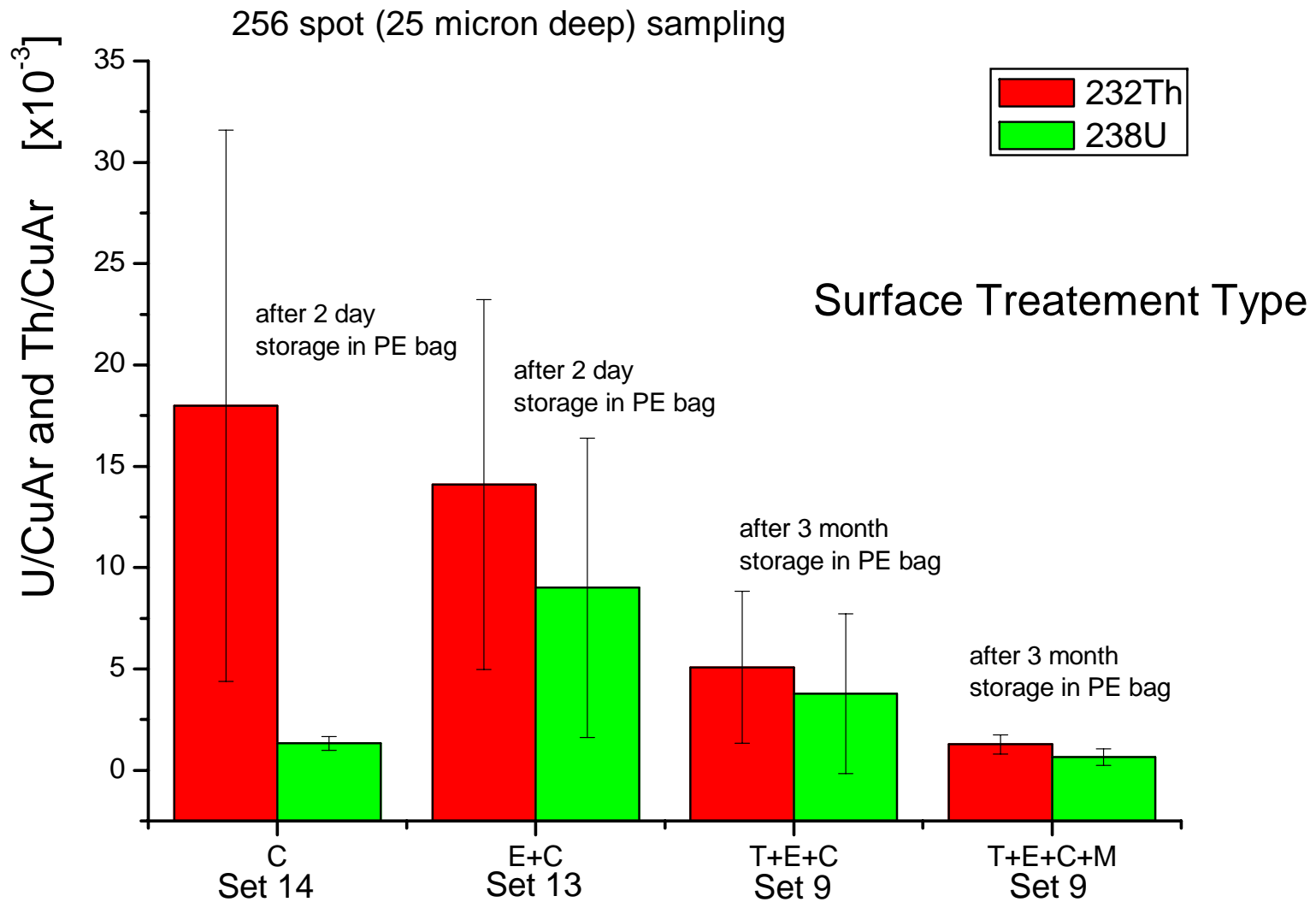


Figura 6.4 Confronto fra contaminazione sui bordi (serie 1 e 5) e sul centro (serie 2,3,4) dei campioni.

Si pensa che questo sia dovuto al modo in cui il buratto erode i campioni, preferenzialmente sui bordi.

Per confrontare l'efficacia effettiva delle varie tecniche di pulizia, è stata fatta la media fra i picchi dei 256 spot dei campioni di ogni seti, in modo da avere una buona statistica di acquisizione. Il risultato è illustrato in Figura 6.5, in cui ogni colonna è in pratica la media di 15 colonne dell'istogramma in Figura 6.3



Buratto (μm)			9,0 \pm 1,6	8,7 \pm 0,4
Tratt. chimici (μm)	11,3 \pm 0,3	18,2 \pm 1,0	15,5 \pm 0,4	24,9 \pm 2,3
Magnetron (μm)				3,9 \pm 0,5
Totale (μm)	11,3\pm0,3	18,2\pm1,0	24,4\pm1,7	37,5\pm2,3

T=Tumbler
 C=Chimica
 E=Elettrochimica
 M=Magnetron sputtering

Figura 6.5 Il livello di contaminazione residua mediata sul singolo set. Si vede che il trattamento in plasma è quello che permette di abbassare maggiormente la contaminazione..

Il grafico in Figura 6.5 è la parte centrale dei risultati di questa tesi di master. Infatti, mostra che il trattamento con plasma in UHV porta non solo a una riduzione del livello generale di contaminazione, ma permette anche di certificare il rame trattato in quanto si assiste a una drastica riduzione dell'errore sulla misura della contaminazione.

Sopra le colonne dell'istogramma è descritto il tempo di permanenza medio nei sacchetti di polietilene prima della misura. Si vede come il trattamento T+E+C e T+E+C+M, nonostante siano rimasti in un sacchetto per 3 mesi, risultano comunque meno contaminate dei trattamenti C ed E+C. Questo lascia supporre che lasciandoli in attesa per soli 2 giorni prima della misura il dato sulla contaminazione possa solo migliorare.

6.1.4 I sacchetti di polietilene

I sacchetti di polietilene impiegati finora per la conservazione in atmosfera modificata dei campioni sono risultati contaminati da Th e U. E' stata effettuata una serie di righe di scansione per un totale di 400 secondi. E' impossibile per ora quantificare la contaminazione presente sul sacchetto di PE, ma è possibile fare un confronto fra sacchetti e altre materie plastiche di diversa provenienza.

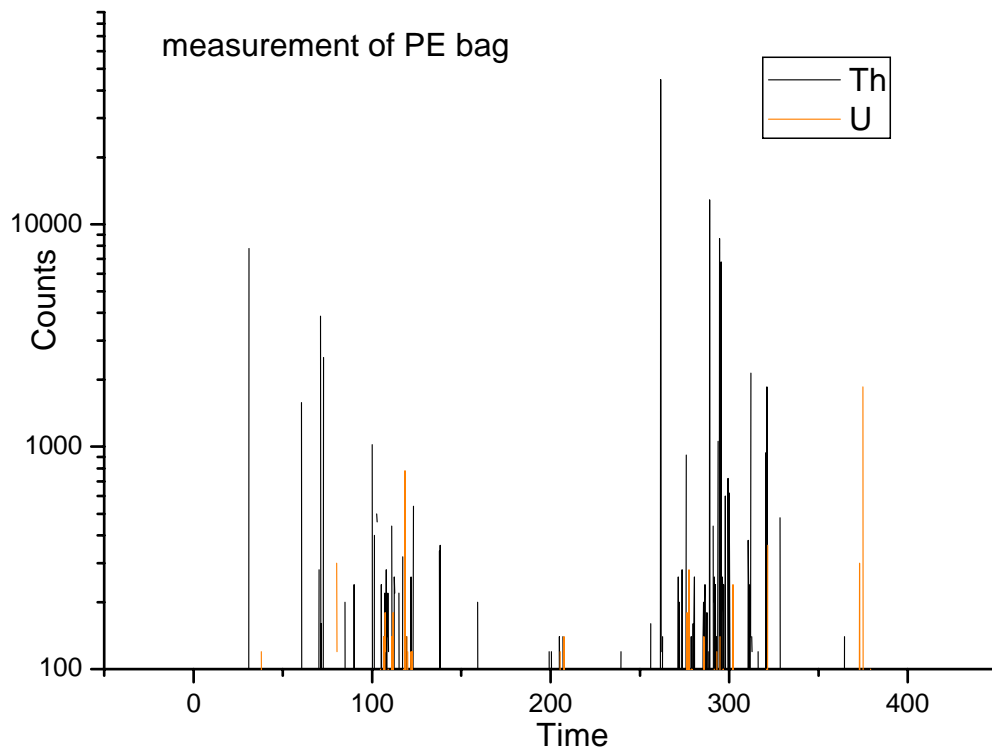


Figura 6.6 Misura qualitativa di uno de sacchetti di polietilene utilizzati per il trasporto dei campioni.

Si pensa che la presenza di residui di lavorazione (plastificanti o distaccanti) siano le cause della contaminazione di Th e U misurata. Questi residui sono evidentemente tollerati per quello che riguarda il contatto con gli alimenti (i sacchetti sono infatti marchiati “per alimenti”), ma non possono esserlo per i nostri scopi.

Il segnale di Th e U sul PE è apparso piuttosto semplice da misurare, a differenza di quello presente sul Cu, il che ha dato adito a dubbi sulla efficacia protettiva del contenitore.

Siamo tuttora alla ricerca di stabilire se conviene o meno orientarsi su un'altra soluzione.

6.1.5 Contributi alla contaminazione

Per valutare la dipendenza della contaminazione dalla profondità, sono stati graficati i segnali di Th e U (14A serie 1 e 14A serie 2) e altre quantità da loro derivate in funzione della profondità di acquisizione.

In Figura 6.10 sono stati riportati, a titolo di esempio, i dati ricavati per la serie1 del campione 14A.

L'idea di base è di creare un profilo di distribuzione lungo le singole serie per cercare di capire l'andamento della contaminazione e distinguere fra contributi di bulk e di ricontaminazione superficiale.

I gruppi di 5 grafici successivi, Figura 6.11 e Figura 6.12, raccolgono i dati relativi alle 5 serie per il campione 14A e 13A.

Si è scelto di studiare il segnale di Th e U Vs profondità di acquisizione (linearmente dipendente dal tempo di acquisizione) perchè permette di stabilire se a profondità maggiori risieda un maggiore contenuto di Th e U. In questa prospettiva, si ritiene che la risposta del rivelatore sia lineare nell'arco della misura. In questo modo è possibile confrontare i segnali di impurezze all'interno di una stessa serie, ma non è possibile farlo fra diverse serie perchè non possiamo normalizzare il segnale in quanto è difficile stabilire con precisione un livello medio di segnale di CuAr.

Si è anche guardato il rapporto, cratere per cratere, fra Th e U e il relativo segnale di CuAr. Questo è stato fatto per disaccoppiare il contributo di superficie da quello di bulk.

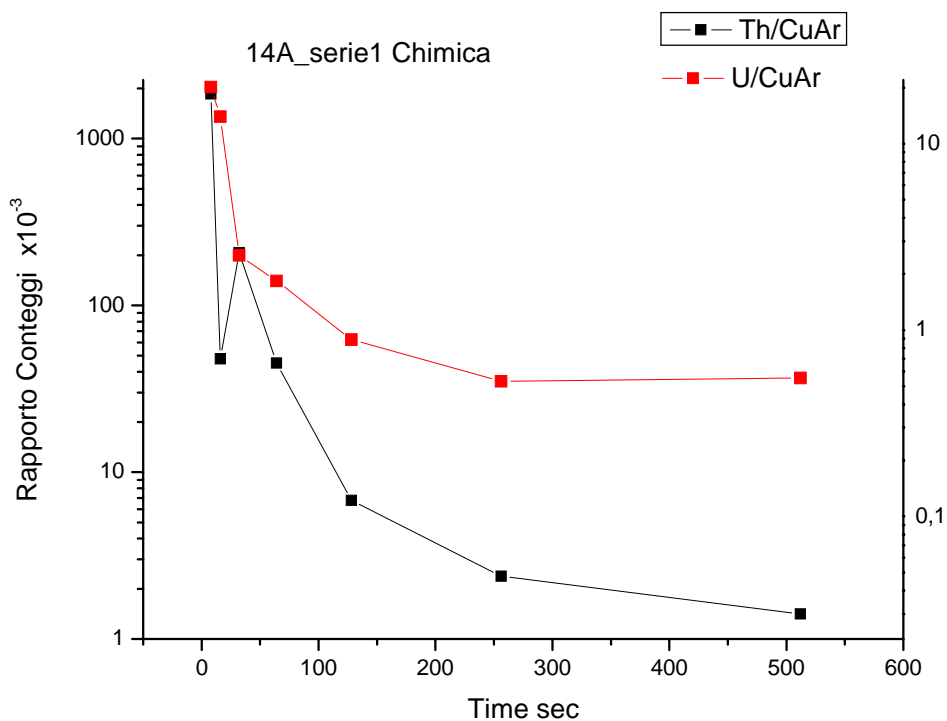


Figura 6.7 Profili di profondità: per la serie 1 del campione 14A è stato valutato l'andamento, in funzione del numero di spot indagati, del segnale del Th e dell'U normalizzato rispetto al segnale del Cu.Ar.

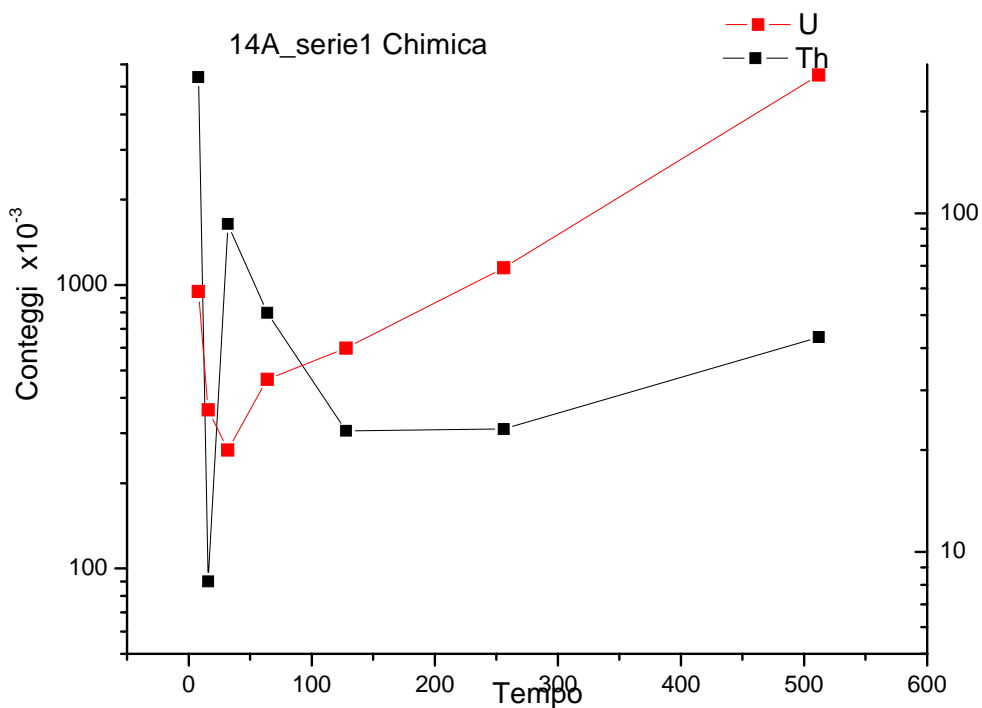


Figura 6.8 Profili di profondità: per la serie 1 del campione 14A è stato valutato l'andamento, in funzione del numero di spot indagati, del segnale del Th e dell'U.

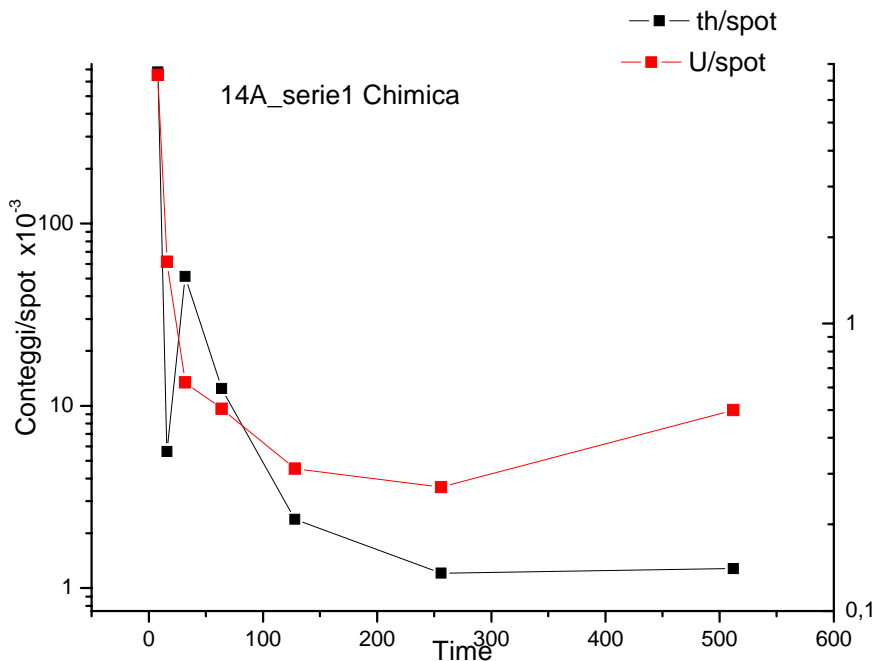


Figura 6.9 Profili di profondità: per la serie 1 del campione 14A è stato valutato l'andamento, in funzione del numero di spot indagati, del segnale del Th e dell'U in funzione del numero di spot.

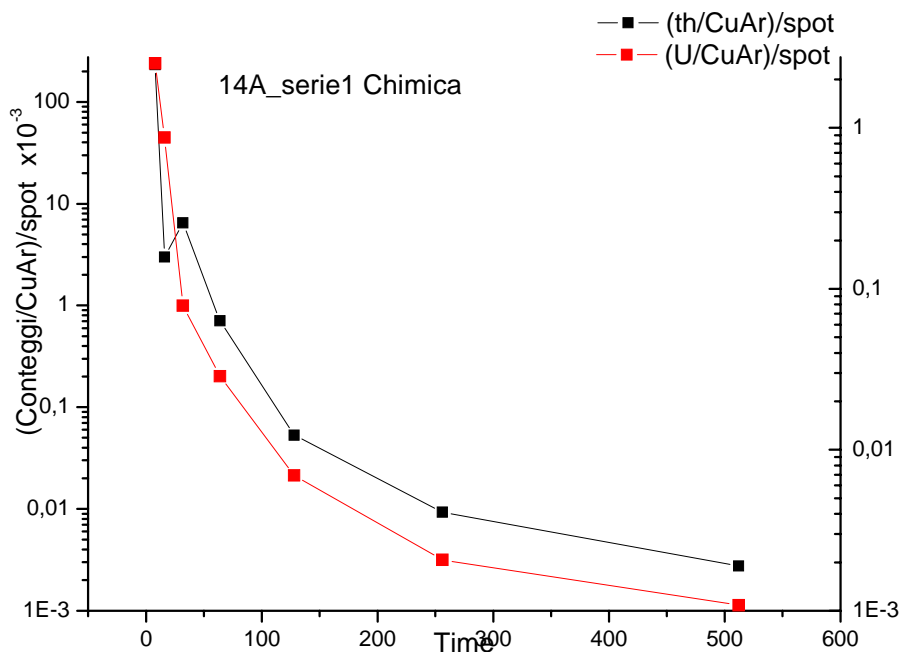


Figura 6.10 Profili di profondità: per la serie 1 del campione 14A è stato valutato l'andamento, in funzione del numero di spot indagati, del segnale del Th e dell'U normalizzato rispetto al segnale del CuAr e .

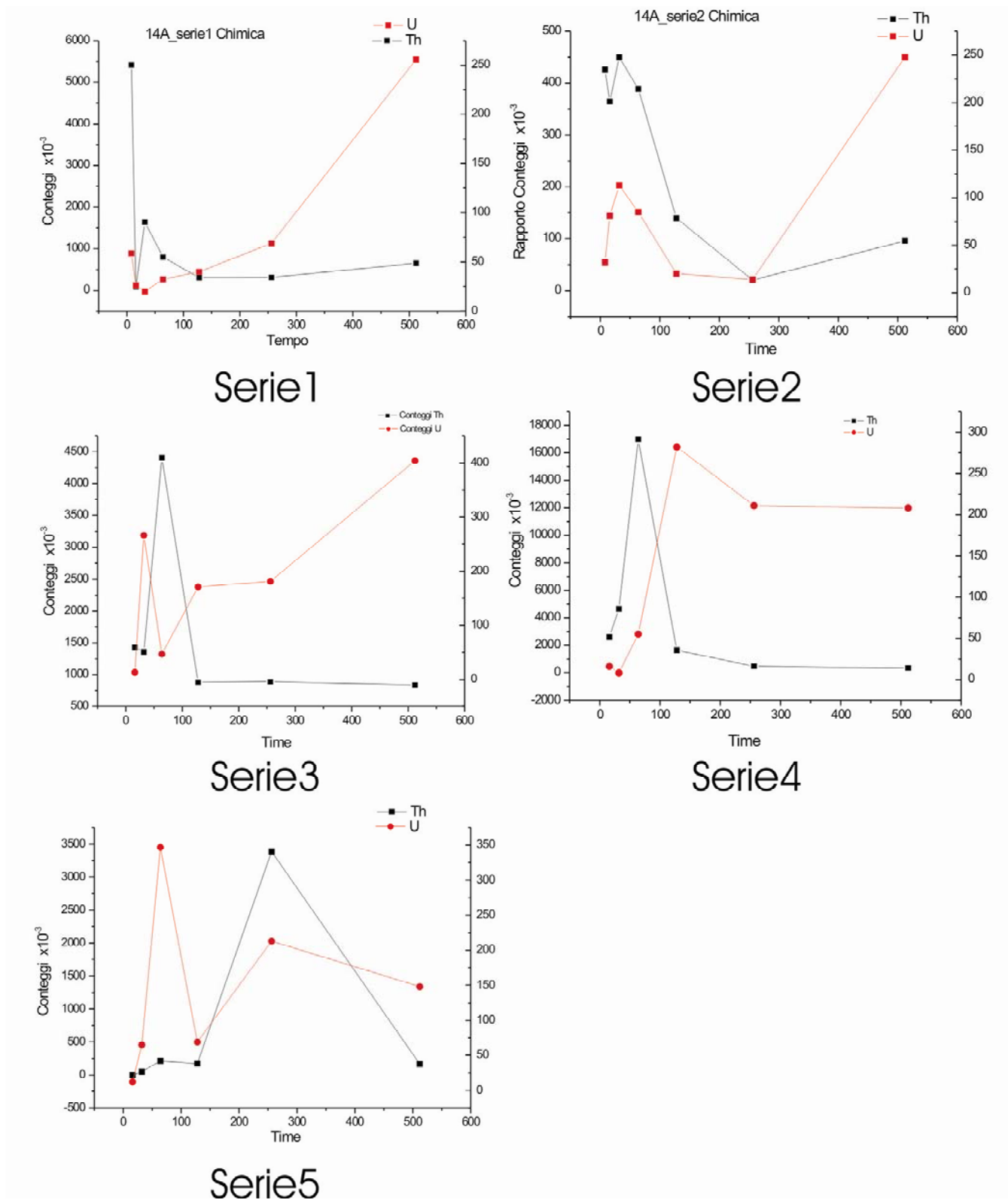
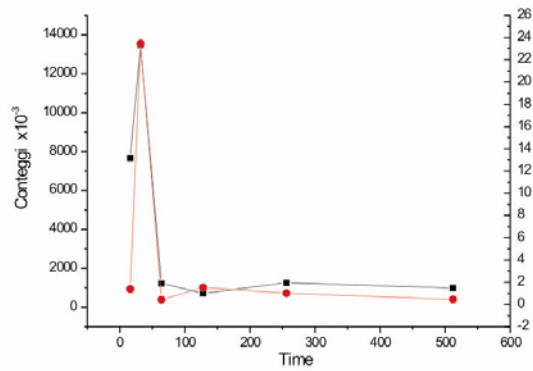
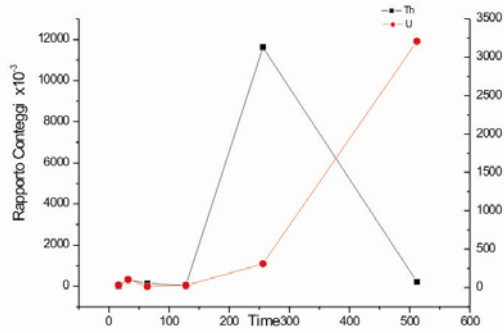
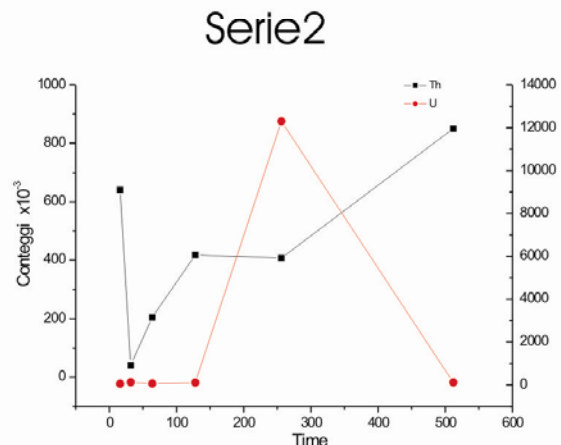
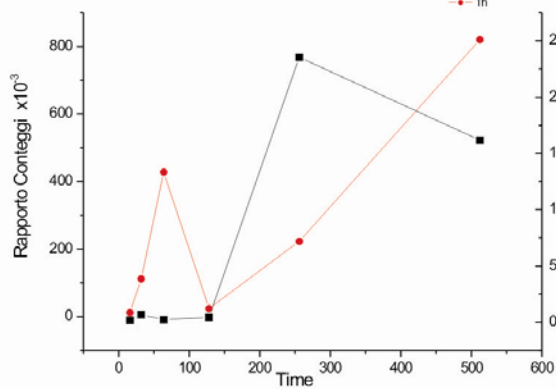


Figura 6.11 Andamento dei conteggi di Th e U per ogni cratere in funzione del tempo di erosione di ogni singolo cratere per il campione 14.A. Ogni grafico si riferisce ad una singola serie.

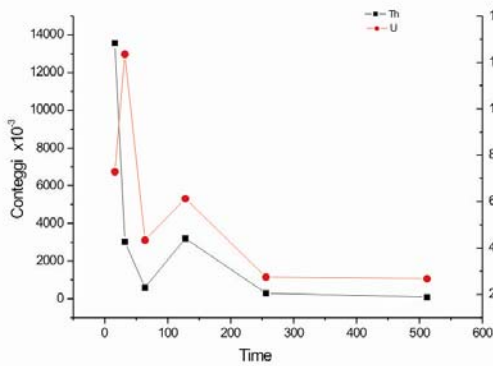
The UE+C



Serie1



Serie3



Serie5

Figura 6.12 Andamento dei conteggi di Th e U per ogni cratere in funzione del tempo di erosione di ogni singolo cratere per il campione 13.A. Ogni grafico si riferisce ad una singola serie.

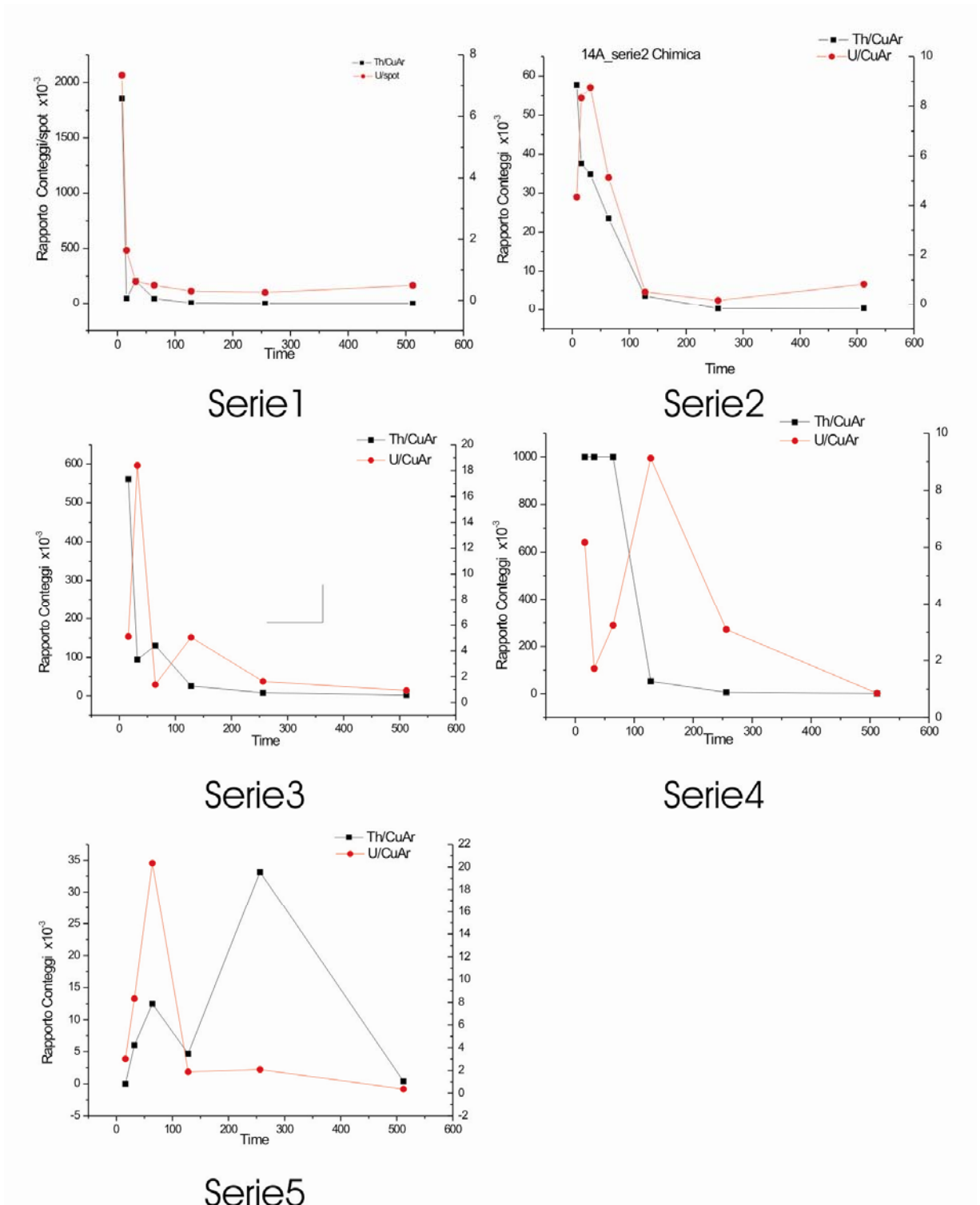


Figura 6.13 Andamento dei conteggi di Th/CuAr e U/CuAr per ogni cratere in funzione del tempo di erosione di ogni singolo cratere per il campione 14A. Ogni grafico si riferisce ad una singola serie.

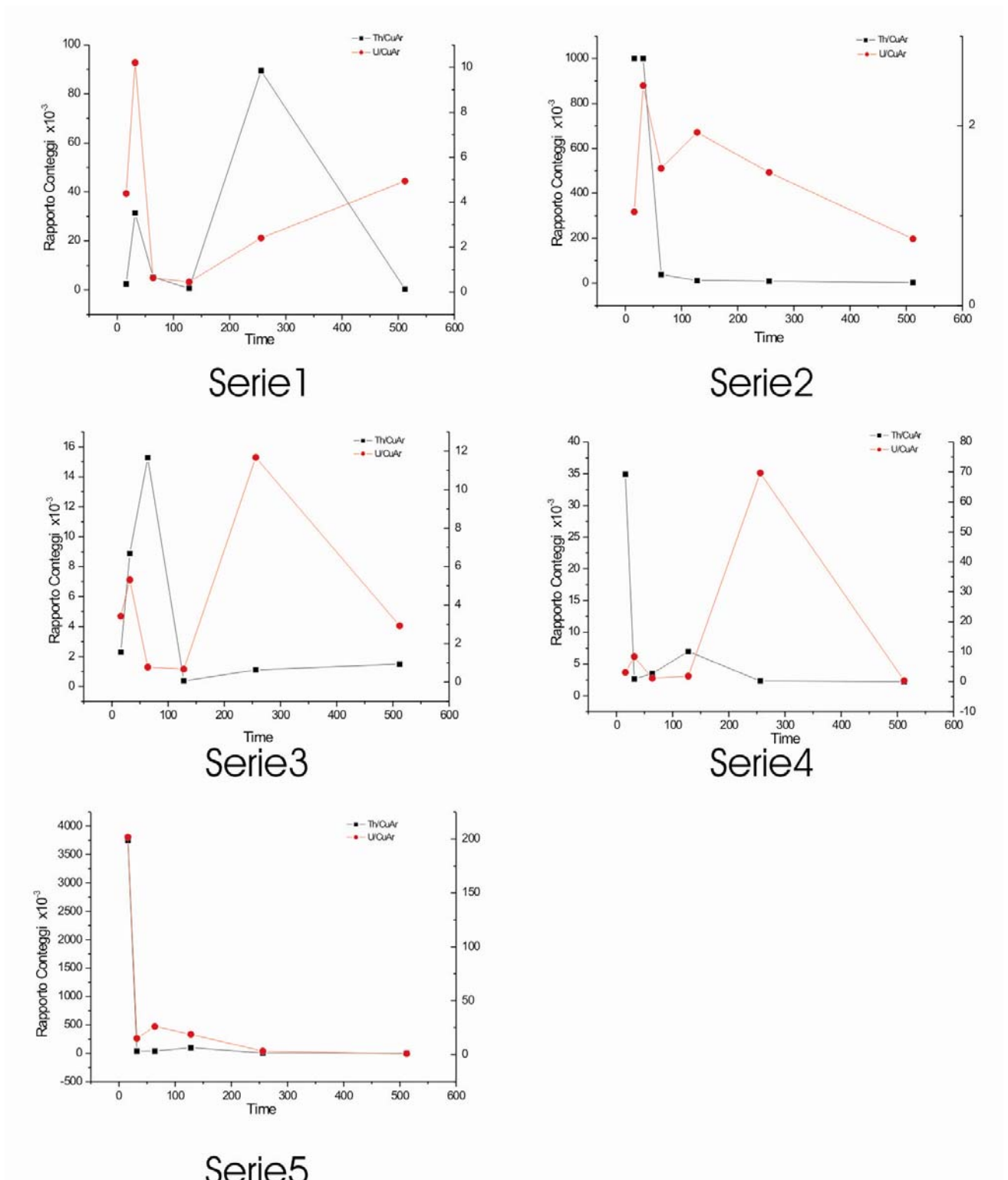


Figura 6.14 Andamento del rapporto fra i conteggi di Th/CuAr e U/CuAr per ogni cratere in funzione del tempo di erosione di ogni singolo cratere per il campione 13A. Ogni grafico si riferisce ad una singola serie.

Dall'analisi del profilo di profondità dei vari grafici al paragrafo 0, notiamo una disposizione non casuale dei punti sperimentali. Si vedono infatti alcuni picchi ai lati dei quali gli

altri punti sono disposti con andamento monotono. Questo contributo si pensa sia dovuto alla una diffusione di U e Th durante il processo di laminazione. Una qualsiasi particella proveniente dai laminatoi e inglobata nel Cu eventualmente sarebbe sottoposta a una temperatura e a una pressione elevate durante la lavorazione e questo avrebbe permesso al materiale di diffondere.

Il picco più alto sarebbe dunque il campionamento più vicino alla fonte della contaminazione, e gli altri sarebbero posti lungo il gradiente.

Si tenga presente che i punti all'interno di una serie sono separato all'incirca 1 mm uno dall'altro.

Questa visione sarebbe compatibile con una mappa della distribuzione che è stata in sede di tesi di laurea e che mostrerebbe concentrazione massima di Th in una piccola zona circondata da aree a concentrazione calante di impurezze.

Capitolo 7

Conclusioni

Dove verranno tratte le conclusioni sul lavoro svolto per questa tesi di master e verranno proposti ulteriori sviluppi.

7.1 CUORE

Il lavoro svolto in questo anno di tesi ha permesso di confermare che la pulizia con i plasmi in UHV consente un miglioramento del livello di pulizia rispetto alle tecniche basate su approcci chimici.

E' stata messa a punto la macchina, ICD, per la pulizia dei telai con le tecniche di plasma etching. Questa macchina rappresenta già un punto di partenza per la pulizia in serie della componentistica per CUORE: permette infatti di produrre, a regime, un campione al giorno.

Nel corso del lavoro di tesi è stata resa più ergonomica, e sono state separate le due funzionalità per cui era stata in origine progettata, in modo da semplificare il design rendendolo più mirato e permettere una operatività più spinta.

E' tuttora in valutazione la effettiva deadline per la consegna dei telai, e in base a questa data dovrà essere decisa la eventuale costruzione di una seconda macchina.

Per incrementare l'affidabilità della macchina appare opportuno introdurre una pompa turbomolecolare a levitazione magnetica, che non avendo cuscinetti in vuoto risulterebbe essere una pompa con un grado di pulizia paragonabile a quelle dell'attuale criopompa.

7.1.1 Il post-magnetron

E' stato prodotto un primo prototipo di magnetron per il trattamento dei campioni, che nonostante si sia dimostrato efficiente nel confinamento presentava dei difetti rilevanti, quale difficoltà di montaggio e presenza di componenti in acciaio inox.

Il secondo prototipo invece è risultato molto più affidabile per quello che riguarda l'assieme e la manutenzione, più versatile nella possibilità di inserire i campioni e completamente costruito in Cu.

Il campo magnetico necessario è stato studiato con codici di calcolo per avere un campo il più possibile omogeneo.

Per verificare l'efficienza del confinamento sono state misurate le caratteristiche corrente-potenziale a diversi valori di campo magnetico e pressione.

Dalle misure effettuate per i due prototipi di magnetron, si può dire che il magnetron di primo tipo permette confinamenti migliori e quindi una resa di sputtering (tradotta in velocità di erosione), maggiore di quello di tipo all-Cu. Purtroppo questo vantaggio diventa trascurabile rispetto alla affidabilità meccanica e dall'assenza di Fe (e quindi U e Th) di quest'ultimo, che presenta un confinamento inferiore.

Il motivo è da imputarsi alla struttura con i tre pilastri, che in pratica vedono una wing meno ampia di quella con il singolo asse centrale.

Il massimo confinamento si ha per $P=5 \times 10^{-3}$ mbar e un campo di 200 G.

In realtà nella pulizia di CUORE è necessario non ricuocere i telai perchè questo porterebbe a una notevole riduzione delle proprietà meccaniche del materiale e quindi lo renderebbe inutilizzabile, di conseguenza il confinamento che verrà applicato non sarà necessariamente quello più elevato, perchè rischierebbe di renderli inutilizzabili.

Sono necessarie ulteriori modifiche alla posizione delle colonnine di supporto per capire la dipendenza del confinamento dalla loro distanza radiale dall'asse del magnetron

7.1.2 Protocollo di pulizia

Per misurare l'effettiva efficacia del protocollo di pulizia è stata impostata una campagna di misure tale da poter applicare la statistica per la valutazione dei risultati abbassando così l'errore.

Dai dati in nostro possesso risulta evidente che il processo di pulizia più efficiente per la pulizia dei telai è la combinazione T+E+C+M, che permette un abbassamento della contaminazione rispettivamente di 2,8 volte per il Th e di 5,8 volte per l'U rispetto al protocollo T+C+E finora utilizzato, ed è stato proposto alla commissione di CUORE come baseline per la produzione dei telai.

E' stato inoltre verificato come i campioni sottoposti anche a una pulizia meccanica col buratto siano risultati sistematicamente più puliti ai bordi rispetto agli altri. Questo probabilmente è da imputare alla azione abrasiva degli agenti abrasivi, che presumibilmente insistono maggiormente sulle zone periferiche del campione.

Per valutare l'omogeneità del profilo di erosione del buratto è allo studio un set di campioni particolari, tagliati all'elettroerosione in modo da valutare con un comparatore la morfologia della superficie.

Il comportamento dei campioni sottoposti solo agli ultrasuoni e al campione pulito non è ancora del tutto compreso, ed è tuttora oggetto di studio perchè questo contrasta con i dati acquisiti nel corso dell'esperimento CUORICINO, secondo i quali il fondo radioattivo è stato abbattuto di una fattore 3 applicando un protocollo di pulizia chimica rispetto all'uso del solo rame sgrassato. Sono in preparazione altre serie di campioni per stabilire l'esatta natura di questo fenomeno contraddittorio.

7.1.3 Fonti di contaminazione

E' necessario distinguere fra i vari contributi alla contaminazione dei telai di Cu. Si pensa che ci siano tre fattori che influenzano la quantità di impurezze presenti: contributi di superficie, dovuti al contatto con i laminatoi in fase di lavorazione; contributi di bulk, presumibilmente segregazioni intergranulari avvenute durante il processo di raffinazione del fuso o dovute a diffusione durante la laminazione e ricontaminazione dopo la pulizia dovuti all'esposizione all'atmosfera.

Dall'analisi del profilo di profondità dei vari grafici al paragrafo 0, notiamo una disposizione non casuale dei punti sperimentali. Si vedono infatti alcuni picchi ai lati dei quali gli altri punti sono disposti monotonamente. Questo contributo si pensa sia dovuto alla diffusione di U e Th durante il processo di laminazione. Una qualsiasi particella proveniente dai laminatoi e inglobata nel Cu eventualmente sarebbe sottoposta a una temperatura e a una pressione elevate durante la lavorazione e questo avrebbe permesso al materiale di diffondere.

Il picco più alto sarebbe dunque il campionamento più vicino alla fonte della contaminazione, e gli altri sarebbero posti lungo il gradiente.

Si tenga presente che i punti all'interno di una serie sono separato all'incirca 1 mm uno dall'altro.

Questa visione sarebbe compatibile con una mappa della distribuzione che è stata in sede di tesi di laurea e che mostrerebbe una concentrazione massima di Th in una piccola zona circondata da aree a concentrazione calante di impurezze.

Potrebbe essere utile studiare una tecnica di campionamento più adatta allo studio sistematico della rilevazione delle impurezze in superficie, basato non sui 6 crateri significativi

Conclusioni

della serie standard di 10 fori, ma su una scansione composta da più righe equispaziate, per creare una mappa della superficie.

Il problema della ricontaminazione è tuttora allo studio, ed è in parte stata risolta con l'imballaggio in sacchetti di PE contenenti un'atmosfera prevalentemente di N₂ secco.

-
- ¹ K. Raj, K.K. Prasad, N.K. Bansal: Nuclear Engineering and Design 236 (2006) 914–930
- ² K. Fujiwara et al. / Corrosion Science 48 (2006) 1544–1559
- ³ E. Fiorini, *CUORE: a cryogenic underground observatory for rare events, A proposal submitted to the INFN, the US NSF by the international CUORE collaboration*
- ⁴ V.Palmieri, *fundamentals of electrochemistry: the electrolytic polishing of metals, application to Copper and Niobium*, workshop of XI Proc RFSC 2001 Travelmunde Lubeck, October 2003, D. Proch ed.
- ⁵ B.Chapman, *Glow Discharge Processes: Sputtering and Plasma Etching, 1980*, John Wiley & Sons, Inc.
- ⁶ P.J. Martin, *Handbook of Thin Film Process Technology, 1997*, Noyes ed.
- ⁷ P. Mazzoldi, R. Nigro e R. Voci “*Fisica*” Vol. 2 , EdiSES
- ⁸ John A. Thornton J. Vac. Sci. Technol 15(2) March/April 1978
- ⁹ H.E.Taylor, *Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry, 2000*, Academic Press
- ¹⁰ <http://femm.foster-miller.net/wiki/HomePage>
- ¹¹ Thornton, Penfold in *Thin Film Processes*, edited by Vossen and Kern (academic, New York, 1978)