

**UNIVERSITA' DEGLI
STUDI DI PADOVA**

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”

**ELECTROPLATING DI FILMS SOTTILI DI RAME
IN CAVITA' RISONANTI NORMALCONDUTTIVE
PER L'INIETTORE DEL SINCROTRONE DEL
CENTRO NAZIONALE
DI ADROTERAPIA ONCOLOGICA
(CNAO)**

Relatori: Prof. V. Palmieri

Candidato: **Dott. Nicola Schiccheri**

Anno Accademico 2004/05

Indice.

Introduzione	pag. 1
Bibliografia	pag. 3
Capitolo 1. Cavità Acceleratrici	pag. 5
1.1 Generalità	pag. 5
1.2 Effetto Pelle	pag. 6
1.3 Il Quadrupolo a Radiofrequenza – RFQ	pag. 8
Bibliografia	pag. 9
Capitolo 2. Elettrochimica	pag. 11
2.1 Principi di Elettrochimica	pag. 11
2.2 Elettrodeposizione	pag. 14
2.3 Analisi dei Brevetti	pag. 16
2.3.1 Brevetto US 6 911 068 B2	pag. 16
2.3.2 Brevetto US 6 919 013 B2	pag. 18
2.3.3 Brevetto US 2 250 556	pag. 19
2.3.4 Soluzione Wagramjan	pag. 19
Bibliografia	pag. 20
Capitolo 3. Spettroscopia di Impedenza	pag. 21
Bibliografia	pag. 26
Capitolo 4. Risultati Sperimentali	pag. 27
4.1 Introduzione	pag. 27
4.2 Brevetto US 6 911 068 B2	pag. 27
4.3 Brevetto US 6 919 013 B2	pag. 30
4.4 Brevetto US 2 250 556	pag. 34
4.5 Soluzione Wagramjan	pag. 36
4.6 Spettroscopia di Impedenza	pag. 38
Conclusioni	pag. 41

Introduzione.

L'adroterapia fu proposta per la prima volta da Robert R. Wilson nel 1946. Sfruttando il modo particolare in cui gli adroni carichi depositano energia nella materia, il cosiddetto picco di Bragg, è possibile rilasciare un'elevata dose in tumori anche profondi, limitando l'irradiazione sia dei tessuti sani circostanti che del canale d'entrata. La figura della pagina seguente mostra come diversi tipi di radiazione depositano energia in acqua; in essa è ben visibile il picco degli ioni carbonio.

Gli adroni carichi rilasciano molta della loro energia alla fine del percorso; inoltre, grazie alla loro massa, hanno una traiettoria pressoché rettilinea. Queste due proprietà fondamentali permettono un trattamento conforme in cui la dose viene rilasciata nel bersaglio tumorale con un'accuratezza più elevata rispetto alla radioterapia convenzionale che si avvale di elettroni e fotoni. I tumori per i quali è indicata l'adroterapia sono quelli localizzati nella base cranica, sul fondo dell'occhio e lungo la colonna vertebrale, ma anche i tumori pediatrici, i tumori del sistema nervoso centrale, della prostata, del fegato, dell'apparato gastroenterico e del polmone possono beneficiare di un tale trattamento.

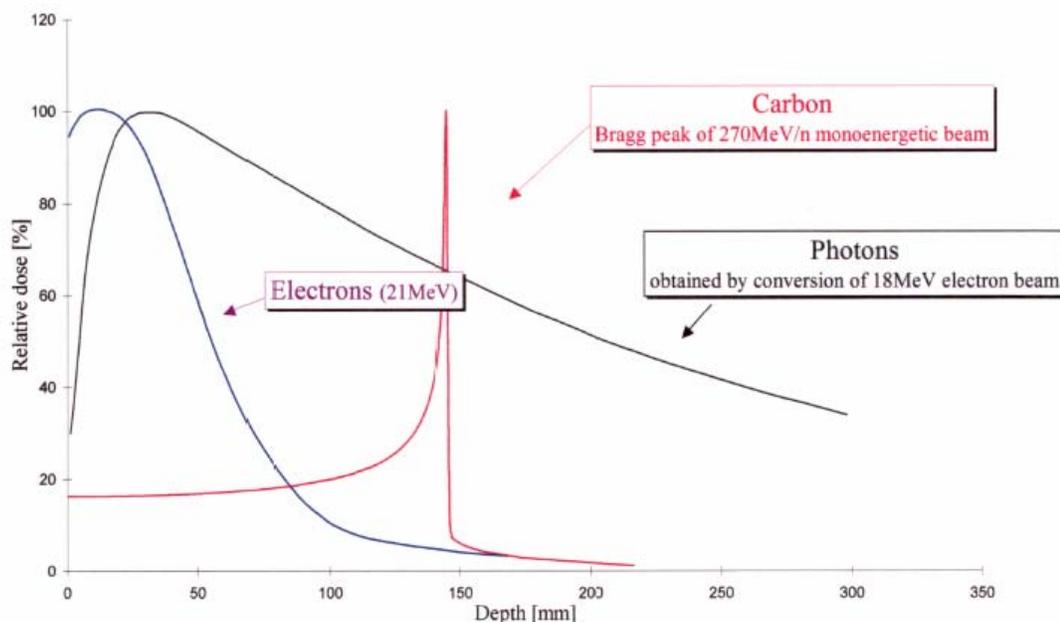


Figura 1 Dose di energia depositata dalla radiazione in acqua in funzione della penetrazione di elettroni (curva blu), di protoni (curva nera) e ioni carbonio.

Oltre alla miglior conformazione della dose ottenibile con protoni e ioni leggeri, questi ultimi hanno il vantaggio di possedere un'elevato LET (Linear Energy Transfer). Questo parametro è legato alla ionizzazione indotta nei tessuti e dipende dal quadrato della carica della particella. Un'elevata densità di ionizzazione permette una doppia rottura della catena del DNA, molto più difficile da riparare di una rottura singola. Non solo, per gli adroni il LET è più elevato nel picco di Bragg che nel canale di entrata. Tuttavia ioni con Z troppo elevato possono causare gravi danni sia nel canale d'entrata che nella coda (cioè oltre il picco di Bragg). La carica Z dello ione va dunque determinata con particolare cura: allo stato attuale delle conoscenze la scelta migliore è lo ione C^{6+} caratterizzato da una efficacia biologica relativa (RBE) che è circa tre volte quella dei protoni nella regione del picco di Bragg mentre rimane pressoché la stessa nel canale d'entrata. Gli ioni C^{6+} sembrano quindi essere i più adatti per il trattamento di tumori radioresistenti.^{1 2}

L'acceleratore del CNAO – Centro Nazionale di Adroterapia Oncologica è un acceleratore normalconduttivo costituito da due sorgenti ECR per la produzione di ioni carbonio C^{4+} e H_3^+ . Una linea di trasporto a bassa energia LEBT, un acceleratore lineare LINAC costituito da un RFQ ed una struttura IH – DTL che accelera il fascio da 8 keV/u a 7 MeV/u. Il fascio incontra quindi uno stripper foil di Carbonio passando dallo stato di carica tetravalente a quello esavalente per poi essere accelerato dalla cavità RF del sincrotrone.

Le cavità acceleratrici del Linac sono strutture normalconduttive in acciaio ramato per via elettrochimica. Risulta di fondamentale importanza possedere le conoscenze necessarie per eseguire una ramatura di ottima qualità e che garantisca le caratteristiche fisiche del film elettrodepositato compatibili con le richieste di accelerazione.³

Questa tesi si prefigge lo scopo di studiare alcuni bagni di elettrodeposizione che sono adottati nel mondo industriale e verificarne le proprietà morfologiche e conduttive. Nel capitolo 1 si darà una definizione di cavità acceleratrici e del quadrupolo a radiofrequenza. Il secondo capitolo è dedicato alla descrizione dei principi di elettrochimica e alla descrizione dei bagni di elettrodeposizione testati in questa tesi. Nel quarto capitolo si enunciano i fondamenti della spettroscopia di impedenza e i potenziali applicazioni. Nel quarto e conclusivo capitolo si mostreranno i risultati sperimentali delle prove di elettrodeposizione eseguite e la caratterizzazione mediante spettroscopia in riflettanza nella

regione del visibile e le immagini al SEM; un paragrafo è dedicato alle misure in dispersione in frequenza di un film di rame depositato per via elettrochimica ed uno depositato mediante sputtering.

Bibliografia.

¹ Ugo Amaldi, “Il Centro Nazionale di Adroterapia Oncologica – Libro rosso”, Fondazione Tera (1997).

² Ugo Amaldi, “Il Progetto TERA ed il Centro di Adroterapia Oncologica – Libro Blu”, Fondazione Tera (1995).

³ C.N.A.O. – Centro Nazionale di Adroterapia Oncologica, Comunicazione Privata.

Capitolo 1.

Cavità Acceleratrici.

1.1 Generalità.

Con cavità risonante si intende una regione dello spazio delimitato da una superficie metallica in grado di immagazzinare energia sotto forma di onde elettromagnetiche stazionarie.

Le equazioni di Maxwell per un risonatore possiedono infinite soluzioni ciascuna delle quali identifica uno stato stazionario caratterizzato da una frequenza di risonanza propria e da una specifica configurazione di campo. Per una data geometria della cavità, tutti gli stati stazionari costituiscono l'insieme dei modi normali la cui posizione lungo lo spettro delle frequenze dipende dalla geometria della cavità. Inoltre ogni modo normale possiede una distribuzione caratteristica dei campi al proprio interno e di correnti che circolano sulle pareti del conduttore.

Nelle cavità acceleratrici il campo elettrico è utilizzato per accelerare un fascio di particelle cariche con il trasferimento di energia immagazzinata dal risonatore alle particelle cariche.

Poiché le cavità sono strutture costruite da materiali conduttivi, esse sono caratterizzate da una resistenza superficiale finita. Questo implica che il campo elettromagnetico induce delle correnti superficiali che dissipano energia per effetto Joule.

Per un generico elemento risonante eccitato in un modo normale si definisce il fattore di merito Q come:

$$[1.1] \quad Q = \omega \frac{U}{P}$$

ove ω è la frequenza di risonanza del modo normale, U l'energia totale immagazzinata nella cavità e P la potenza complessiva dissipata. Il fattore di merito indica l'efficienza della cavità nel conservare l'energia immagazzinata. In letteratura è riportata un'altra espressione del fattore di merito che lo relaziona alla resistenza superficiale R_s :

$$[1.2] \quad Q = \frac{G}{R_s}$$

ove G è definito come fattore geometrico della cavità; esso ha le dimensioni di una resistenza e dipende solo dalla geometria della cavità.

1.2 Effetto Pelle.

Il campo elettrico immagazzinato all'interno della cavità induce delle correnti secondo la legge Ohm:

$$[1.3] \quad \mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}$$

con \mathbf{J} la densità di corrente, \mathbf{E} il campo elettrico e σ la conducibilità del metallo.

Per campi variabili nel tempo, la densità di corrente è in ritardo rispetto al cambio di direzione del campo elettrico a causa dell'inerzia degli elettroni. In questo caso si dice che la densità di corrente \mathbf{J} ed il campo elettrico \mathbf{E} sono sfasati nel tempo.

Questo può essere descritto analiticamente esprimendo la conducibilità di un conduttore come quantità complessa:

$$[1.4] \quad \sigma = \sigma_1 - i\sigma_2$$

Dove σ_1 e σ_2 esprimono la parte resistiva ed induttiva della conducibilità.

Attraverso le quantità complesse è possibile descrivere i fenomeni di assorbimento e di riflessione di un'onda elettromagnetica da parte di una superficie conduttrice. La grandezza fisica solitamente utilizzata è l'*impedenza superficiale* del materiale che è espressa dalla:

$$[1.5] \quad Z_n = R_n + iX_n = \frac{E_t(0)}{H_t(0)}$$

dove $E_t(0)$ e $H_t(0)$ sono rispettivamente la componente tangenziale del campo elettrico e dell'induzione magnetica alla superficie del metallo, R_n è la *resistenza superficiale* che legata alle perdite per effetto Joule per unità di superficie e X_n è la *reattanza superficiale* legata al cambiamento di fase che l'onda subisce la riflessione da parte del metallo.

Si consideri il caso di una superficie piana metallica sulla quale incide perpendicolarmente un'onda elettromagnetica. I campi elettromagnetici che penetrano all'interno del metallo inducono una densità di corrente sulla superficie del conduttore. L'energia trasportata dalla radiazione viene ceduta agli elettroni, i quali la cedono a loro volta al reticolo cristallino.

Lo spessore di penetrazione del campo elettrico nel metallo è noto come lunghezza di penetrazione dell'effetto pelle δ .

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

$$[1.6] \quad \delta = \sqrt{\frac{2}{\mu\omega\sigma}}$$

dove ω è la pulsazione dell'onda, σ è la conducibilità del metallo e μ la permeabilità magnetica del metallo.

In questo caso dalle equazioni di Maxwell si ha che l'impedenza superficiale è pari a:

$$[1.7] \quad Z_n = \frac{1}{\sigma\delta} = \sqrt{\frac{\mu\omega}{2\sigma_n}}(1+i)$$

dove σ_n è la conducibilità del metallo in corrente continua ed è esprimibile con il modello di Drude come:

$$[1.8] \quad \sigma_n = \frac{ne^2\tau}{m}$$

m ed e sono la massa e la carica dell'elettrone e n è la densità di elettroni di conduzione nel metallo. Si ricava dall'effetto pelle che la resistenza superficiale di un materiale conduttore è proporzionale a $\omega^{1/2}$.

Questo comportamento si osserva solo a basse frequenze mentre all'aumentare della frequenza la conducibilità σ_n va in saturazione mostrando un comportamento detto effetto pelle anomalo in cui la R_s non dipende più dalla conducibilità del materiale.

1.3 Il Quadrupolo a Radio Frequenza – RFQ.¹

Il quadrupolo a radiofrequenza (RFQ) è un tipo di acceleratore lineare relativamente nuovo ed il suo recente sviluppo è stato uno delle maggiori innovazioni nel campo dei linac. L'RFQ è adatto per accelerare fasci con basse velocità nell'intervallo compreso tra 0.01 e 0.06 volte la velocità della luce. Ne risulta quindi un importante acceleratore per ioni ma non per elettroni, i quali sono già emessi dalla sorgente con velocità che sono paragonabili a metà della velocità della luce. L'RFQ può essere utilizzato come struttura della prima accelerazione per sistemi linac che producono energie più elevate.

I principi di funzionamento dell'RFQ sono stati presentati per la prima volta da Kapchinskis e Tepliakov nel loro articolo pubblicato nel 1970². Gli autori proposero di modificare il profilo dei quattro elettrodi di un quadrupolo a radiofrequenza per ottenere dal campo RF sia un'azione accelerante sia un'azione focalizzante. Il forte potere focalizzante dato dal campo RF ha permesso di sostituire gli acceleratori elettrostatici ad alto voltaggio nell'iniezione di fasci ai linac adronici.

Nell'RFQ non sono utilizzati drift tubes o lenti magnetiche quadrupolari, ma il fascio è accelerato dai campi elettrici RF longitudinali e focalizzati trasversalmente dai campi elettrici RF quadrupolari che sono ottenuti dalla geometria degli elettrodi della struttura dell'RFQ.

La particolarità che rende l'RFQ una struttura molto utilizzata nei linac adronici è il fatto che le particelle sperimentano un campo elettrico variante nel tempo con profilo quadrupolare che le focalizza. Il vantaggio di questa focalizzazione rispetto all'azione più convenzionale delle lenti magnetiche è che, per le particella con bassa velocità, la forza elettrica sulle particelle è maggiore della forza magnetica.

L'azione accelerante dell'RFQ è data dalla modulazione degli elettrodi che rendono non zero la componente longitudinale del campo elettrico. Modificando la geometria degli elettrodi in modo tale da ottenere una struttura ad “ondine”, si ottiene che il potenziale sull'asse è non nullo poiché gli elettrodi più vicini all'asse influenzano maggiormente il potenziale rispetto a quelli di opposta polarità.

La modulazione degli elettrodi è illustrata in figura. Si noti che gli elettrodi x ed y si trovano ad un angolo di normale l'uno rispetto all'altro.

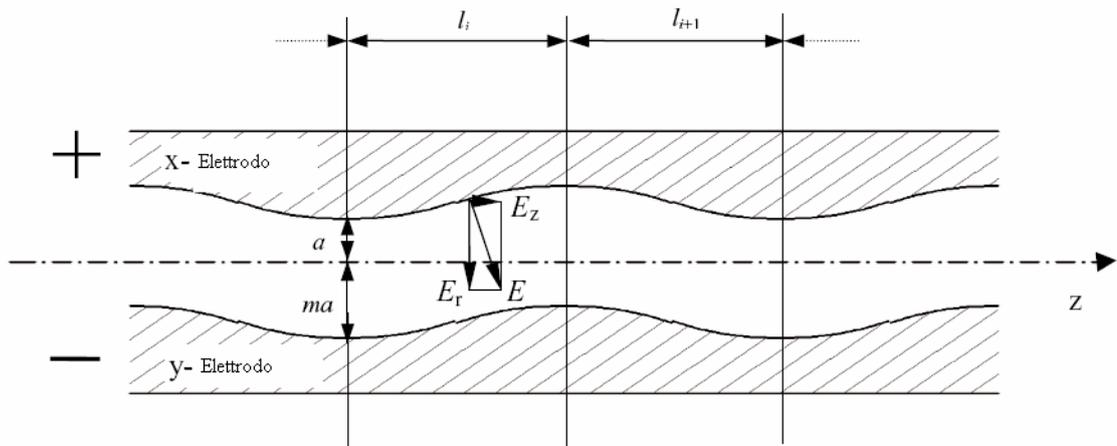


Figura 1.1 Modulazione degli elettroni di un RFQ.

Bibliografia.

¹ T. P. Wrangler, “RF Linaer Accelerators”, Wiley Series in Beam Physics and Accelerator Technology.

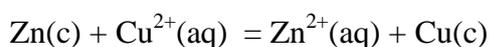
² Kapchinskij, V. A. Tepliakov, “Linear Ion Accelerator with Spatially Homogenous Focusing”, Prib. Tekh. Eksp. 119, no. 2, 1970.

Capitolo 2.

Elettrochimica.

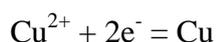
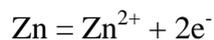
2.1 Principi di elettrochimica.¹

Tra gli oggetti di studio dell'elettrochimica vi sono le reazioni di ossido – riduzione nelle quale vi è un trasferimento di elettroni tra le sostanze reagenti. Le più semplici reazioni di ossido – riduzione sono quelle che implicano il trasferimento di elettroni da un metallo allo ione di un altro metallo; ad esempio immergendo una bacchetta di zinco in una soluzione acquosa di un sale rameico si osserva la precipitazione di rame metallico e la contemporanea dissoluzione dello zinco, secondo la reazione:



Tale reazione è spostata verso destra in modo praticamente quantitativo. Lo zinco metallico funge da riducente in quanto cede due elettroni allo ione rameico che si riduce a rame metallico. Di per contro lo ione rameico funge da ossidante sottraendo due elettroni allo zinco metallico.

Convenzionalmente tale reazione è scissa nelle due semireazioni scritte in seguito, nelle quali si evidenziano la cessione e l'acquisto di elettroni tra i reagenti:



Queste semireazioni sono dette reazioni elettrodiche in quanto ciascuna di esse può avvenire separatamente agli elettrodi, ma contemporaneamente l'una all'altra.

In base ad una convenzione, l'elettrodo al quale avviene un processo di ossidazione prende il nome di anodo e quello al quale avviene un processo di riduzione

è chiamato catodo. Di conseguenza nelle pile l'anodo è identificato con il polo negativo mentre il catodo con il polo positivo, di per contro nelle celle elettrolitiche l'anodo è identificato con il polo positivo ed il catodo con quello negativo.

In tutti i sistemi elettrochimici si ha un'interfaccia fra un elettrodo elettronico, costituito solitamente da un metallo, ed un conduttore ionico che può essere solido o liquido. La relazione tra la quantità di sostanza che reagisce ad un elettrodo e la quantità di carica che attraversa la cella elettrochimica è nota come Legge di Faraday:

$$[2.1] \quad M = \frac{m_w Q}{nF}$$

dove M è la massa, m_w il peso molare della sostanza che si ossida o si riduce, n il numero di moli e F la costante di Faraday che vale 96500 C.

I processi elettrochimici che avvengono in una cella sono descritti da modelli termodinamici e cinetici al contempo. Gli aspetti termodinamici sono spiegati dalla legge di Nernst:

$$[2.2] \quad E_{eq} = E_{eq}^* + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{ox}^\sigma}{C_{red}^\sigma}$$

Che dice che in assenza di corrente il potenziale dell'elettrodo di lavoro assume il valore di equilibrio E_{eq} e nella quale R è la costante universale dei gas, T la temperatura, n il numero di moli ed F la costante di Faraday. Le grandezze che nell'equazione di Nernst costituiscono l'argomento del logaritmo sono le concentrazioni delle specie ossidate e ridotte nella soluzione alla superficie dell'elettrodo che all'equilibrio sono identiche alle rispettive concentrazioni del corpo delle soluzione. Il primo addendo del secondo termine dell'equazione E_{eq}^* è il potenziale standard della coppia specie ossidata – specie ridotta e che è pari al potenziale che l'elettrodo assume all'equilibrio quando esso è immerso in una soluzione dei suoi ioni avente attività nulla.

Nelle condizioni di equilibrio la corrente netta all'interno della cella è nulla a causa della compensazione della corrente di riduzione e della corrente di ossidazione che sono eguali nel modulo ed opposte in verso. Al di fuori delle condizioni di equilibrio, ogni spostamento del potenziale dal valore di equilibrio implica il passaggio di una corrente di riduzione o di ossidazione all'interno della cella.

Ad un dato potenziale di cella, la corrente netta è data dalla somma algebrica della corrente di ossidazione I_b e della corrente di riduzione I_f :

$$[2.3] \quad I = I_f + I_b$$

ove ciascuna delle correnti parziali dipende dalla costante cinetica k_f e k_b e dalla concentrazione superficiale della soluzione C^σ :

$$[2.4] \quad I_f = -nFk_f C_O^\sigma$$

$$[2.5] \quad I_b = nFk_b C_R^\sigma$$

Nei processi elettrochimici la costante cinetica dipende esponenzialmente dal potenziale imposto all'elettrodo. In particolare la corrente è data dalla somma di due termini di segno opposto che dipendono in modo esponenziale dalla sovratensione η definita come $\eta = (E - E_{eq})$:

$$[2.6] \quad I = I_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha_a nF}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_c nF}{RT} \eta\right) \right]$$

L'equazione scritta sopra è nota con il nome di equazione di Butler – Volmer che è l'equazione fondamentale della cinetica chimica e che graficamente appare come in figura.

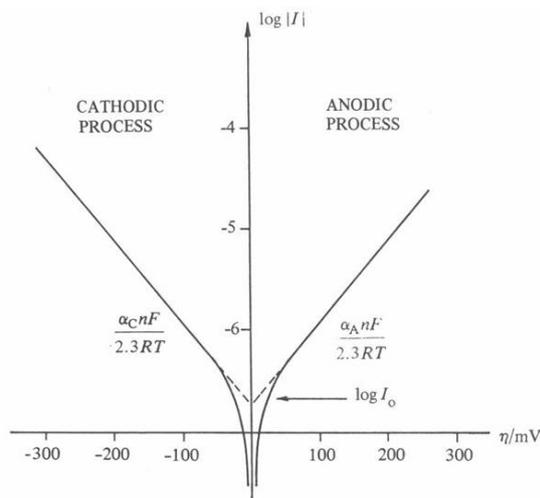


Figura 2.1. Soluzione grafica dell'Equazione 2.6 nota come Equazione di Butler – Volmer.

2.2 Elettrodeposizione.

L'elettrodeposizione consiste nella formazione di una fase solida policristallina sulla superficie del conduttore metallico della cella. Essa può avvenire per riduzione ottenendo un deposito metallico o per ossidazione ottenendo un film anodico. L'elettrodeposizione di metalli è uno dei più comuni metodi industriali di produzione di rivestimenti protettivi e/o decorativi.

Le fasi che caratterizzano un generico processo di elettrodeposizione sono:

- i. La diffusione degli ioni dalla soluzione alla superficie dell'elettrodo metallico.
- ii. Il trasferimento elettronico sulla superficie del metallo e la formazione di un adatomo.
- iii. La desolvatazione totale o parziale dell'adato.
- iv. La diffusione superficiale degli adatomi.
- v. La formazione di un nucleo critico di crescita.
- vi. La coalescenza del nucleo critico e formazione di un reticolo cristallino.
- vii. Lo sviluppo delle caratteristiche morfologiche e strutturali.

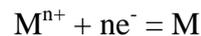
La crescita di una fase solida avviene per incorporazione di atomi nei siti presenti alla superficie del reticolo. La presenza di difetti cristallini crea siti ai quali il processo di accrescimento procede in modo preferenziale. È inoltre intuitivo che la cinetica di nucleazione e di accrescimento determina la morfologia e la struttura dei depositi e conseguentemente le loro proprietà funzionali ed estetiche.

All'inizio dell'Ottocento molti scienziati di diversi Paesi europei si sono dedicati a ricerche sull'elettrodeposizione di metalli. Alcuni anni dopo gli esperimenti di Alessandro Volta (1780) e di Luigi Galvani (1791), Carlo Brugnatelli ha pubblicato a Pavia nel 1803 un articolo nel quale riportava la descrizione di un procedimento elettrochimico per la doratura di oggetti d'argento; negli anni successivi egli ha continuato i propri studi sulla deposizione di altri metalli e leghe intravedendo le possibili applicazioni industriali di tali scoperte. Nel 1836 John Frederich Daniell ha osservato la formazione di un deposito metallico all'interno della pila a base di solfato

di rame: egli notò che sul polo negativo della pila si era depositato uno strato sottile ed uniforme di rame.

A partire dalla seconda metà dell'Ottocento, l'elettrodeposizione trova nuove possibilità di sviluppo grazie all'impiego dei generatori di corrente continua e all'introduzione di una strumentazione più sofisticata. Dai primi processi di elettrodeposizione dei soli metalli nobili, si è passati così a quelli di metalli di uso più generale, come ad esempio nichel, ferro e zinco.

Nella cella elettrolitica gli oggetti da ricoprire sono collegati al polo negativo di una sorgente di corrente continua e costituiscono il catodo, mentre l'anodo è collegato al polo positivo e la soluzione di elettrodeposizione chiude il circuito elettrico. I cationi metallici liberi in soluzione si scaricano sulla superficie del catodo, ossia acquistano un numero di elettroni pari alla propria carica positiva, secondo la seguente reazione elettrochimica:



La scarica del catione metallico, con conseguente deposizione del metallo allo stato elementare, non è l'unico processo catodico possibile. Si assiste alla scarica degli ioni H^{+} , da cui si ottiene lo sviluppo di idrogeno gassoso. Ad esempio, nel corso della deposizione del rame dai bagni di cianuri, lo sviluppo d'idrogeno è notevole e il rendimento elettrolitico, definito dal rapporto tra la quantità di metallo effettivamente depositato e quella teorica, è pari a circa il 70%.

Generalmente nei bagni di cromatura il rendimento elettrolitico non supera il 20%: in questo caso la maggior parte della corrente fornita per l'elettrolisi è consumata dal notevole sviluppo di idrogeno gassoso, anziché essere utilizzata per la deposizione del cromo metallico. La reazione complessiva di sviluppo di idrogeno gassoso è:



L'idrogeno che si sviluppa nel corso dell'elettrolisi di soluzioni acquose ha effetti negativi sulla morfologia dello strato depositato, potendo causare spugnosità e difetti di superficie, con conseguenze negative sulle proprietà estetiche, meccaniche e di resistenza alla corrosione.

Generalmente l'anodo è costituito dello stesso metallo che si desidera depositare e durante il processo di elettrolisi, esso si consuma per rifornire la soluzione di ioni che si scaricano sul catodo. La reazione anodica che avviene è la dissoluzione del metallo:



In alcuni processi, come ad esempio quelli di cromatura, s'impiegano anodi che non sono solubili nel bagno galvanico, per cui periodicamente nel corso dell'elettrolisi è necessario reintegrare i cationi metallici che si sono scaricati aggiungendo sali del metallo nella soluzione.

La struttura cristallina del deposito, che influisce sulle proprietà meccaniche e fisiche dell'oggetto, come la durezza superficiale e la lucentezza, è influenzata dalla composizione e concentrazione dell'elettrolita e dalle condizioni operative, come la densità di corrente, la temperatura e l'agitazione del bagno galvanico. L'influenza di ciascun fattore va considerata in concomitanza con l'azione degli altri.

2.3 Analisi dei Brevetti.

Lo scopo del lavoro di tesi consisteva nel ricercare soluzione galvaniche per l'elettrodeposizione di rame su acciaio, effettuare la deposizione con provini di laboratorio ed eseguire un'analisi superficiale del film. La ricerca dei bagni galvanici è stata compiuta analizzando i brevetti statunitensi ed europei ancora in vigore e brevetti la cui validità è già scaduta oltre alla letteratura tecnica e scientifica.

2.3.1 Brevetto US 6 911 068 B2

Il brevetto statunitense numero 6 911 068 B2 del 28 giugno 2005 scritto da A. J. Copley et al. ed assegnato alla Shipley Company L.L.C. descrive un processo di ramatura industriale che prolunga il tempo di vita dell'anodo ed ritarda il consumo di additivi. Da parte nostra si è preso spunto dal brevetto e si è utilizzato il bagno descritto dagli autori trascurando l'azione degli additivi per la protezione dell'anodo che non era oggetto dello studio.

La tabella riporta la composizione del bagno utilizzato con le concentrazioni dei reagenti e la densità di corrente di cella.

Copper Sul fate Pentahydrate	80	g/l
Sulfuric Acid (Concentrated)	225	g/l
Chloride (as sodium chloride)	50	ppm
Polyehylene Oxide (suppressor)	1	g/l
Water	to 1	l
Current	3 A/dm ²	

Il bagno appartiene alla classe di bagni acidi di ramatura che assieme ai bagni alcalini al cianuro è stata una delle classi più studiate ed utilizzate. I bagni di ramatura acida hanno un potere penetrante molto basso, di conseguenza non ricoprono uniformemente la superficie del substrato. Tuttavia questa classe di bagni è impiegata per la ramatura a spessore ed elettroformatura ottenendo rivestimenti di buona qualità ottica e cristallina. In letteratura si riporta la difficoltà di depositare il rame utilizzando un bagno acido su un substrato di ferro. Nel 1970 Pantshev e Kosarev hanno sperimentato la ramatura diretta dell'acciaio da bagni di solfato eseguendo un decapaggio del substrato prima dell'immersione nel bagno.

Lo spessore del deposito dipende sia dal tempo dei immersione che dalla concentrazione di inibitore. Inoltre sempre agendo sulla quantità di soppressore presente nel bagno è possibile controllare lo spessore del film depositato. Questo rappresenta un importante vantaggio in quanto, aggiungendo l'agente inibitore, si può allungare la durata dell'immersione ed evitare di operare per tempi eccessivamente brevi.

Nonostante il basso pH della soluzione, durante l'elettrodeposizione del rame non si ha alcuno sviluppo di idrogeno dato che, nella serie elettrochimica degli elementi, il rame è molto al di sotto dell'idrogeno. L'acido solforico impedisce che si formi al catodo una maggiore concentrazione di ioni rameosi (Cu^+) e che si separino ossido rameoso e sali basici. Inoltre l'acido solforico fa aumentare la conducibilità dei bagni e riduce la dissociazione del solfato di rame ottenendo depositi di grana più fine.

La descrizione del processo di elettrolisi appare semplice considerando che in soluzione acquosa il solfato di rame è dissociato in Cu^{2+} e SO_4^{2-} ; con il passaggio della corrente gli ioni rameici si scaricano e si depositano dal catodo e quelli solfato si combinano all'anodo con altro rame. In questo modo la composizione del bagno si conserverebbe ed il processo potrebbe continuare fino all'esaurimento degli anodi. In realtà si osserva che una progressiva diminuzione dell'acidità ed un corrispondente

aumento della concentrazione di solfato di rame. Questo equivale a dire che è maggiore la quantità di rame che si scioglie all'anodo rispetto a quella che si deposita al catodo, ovvero che il rendimento anodico è maggiore di quello catodico. L'anomalia si spiega con il fatto che il rame può esistere sia come ione monovalente che come ione bivalente e che il rame dell'anodo tende a passare in soluzione allo stato rameoso (Cu^+).

Nei bagni acidi per ramatura c'è la tendenza degli ioni rameosi a passare, per ossidazione, a ioni rameici e l'ossidazione è compiuta dall'ossigeno sciolto nella soluzione. La reazione è la seguente:



2.3.2 Brevetto US 6 919 013 B2.

Il brevetto statunitense numero 6 919 013 B2 del 19 luglio 2005 di Chen e di proprietà della Semitool Inc. descrive il processo di ramatura di strutture interconnesse mediante film metallico elettrodepositato. Il procedimento include la formazione di un film metallico lucido di spessore micrometrico. Inoltre nel testo del brevetto l'autore enfatizza la possibilità di utilizzare il bagno galvanico descritto come sostituto dei tradizionali bagni a base di ammine.

In tabella sono riportati i componenti del bagno galvanico.

Copper Sulfate Pentahydrate	0.1 M
Citric Acid	0.2 M
Boric Acid	0.05 M
pH	7
Temperature	25 °C

La soluzione elettrolitica è un bagno di rame alcalino nel quale gli ioni rame sono complessati. La sorgente di ioni rame è stata scelta essere il solfato di rame (CuSO_4) con concentrazione compresa tra 0.03 e 0.25 M. L'autore consiglia 0.1 M. È inoltre richiesto un agente complessante in grado di fornire ioni rame stabili ed di evitare la precipitazione di idrossido di rame come EDTA o acido citrico. L'autore consiglia l'utilizzo di acido citrico ed acido bórico per ottenere un deposito di rame con maggiore brillantezza e levigatura.

2.3.3 Brevetto US 2 250 556.

Il brevetto statunitense 2 250 556 degli anni 70 descrive il processo di ramatura utilizzando bagni al pirofosfato. Questi bagni sono leggermente alcalini con un pH compreso tra 8 e 9 in cui il rame si trova complessato in forma bivalente come $K_2Cu(P_2O_7)_2$. L'elettrolita contiene inoltre pirofosfato libero e citrato di ammonio. I bagni al pirofosfato possiedono un elevato potere penetrante e non sono tossici; queste due caratteristiche hanno reso queste soluzioni interessanti sostituite delle soluzioni base di cianuri. In letteratura è spiegato che il pirofosfato libero ha l'azione di aumentare la conducibilità della soluzione e di facilitare la dissoluzione dell'anodo con la conseguente formazione del complesso rameico solubile. Il citrato di ammonio serve come tampone della soluzione, per migliorare l'aspetto del deposito e per elevare i rendimenti di corrente sia al catodo che all'anodo. L'ammoniaca possiede invece un'azione brillantante ed al contempo favorisce la dissoluzione degli anodi.

La tabella riassume le concentrazioni e le principali caratteristiche del bagno.

Pirofosfato di Rame	110	g/l
Pirofosfato di Potassio	40	g/l
Ammoniaca 25%	3	g/l
Acido Citrico	10	g/l
Temperatura	50-70	°C
pH	8,5	
Densità di Corrente	0,5-8	A/dm ²

2.3.4 Soluzione Wagramjan.

Tra le ricette che hanno riscosso il nostro interesse, si segnala il lavoro di Wagramjan e Titowa per ottenere un rivestimento di rame lucido con effetto livellante. Il testo originale del 1968 ha acquisito negli anni un posto importante all'interno della letteratura galvanica.²

La composizione del bagno è descritta mediante la tabella seguente.

1.	Solfato di Rame	90	g/l
2.	Pirofosfato di Potassio	350	g/l
3.	Citrato di Ammonio	20	g/l
4.	pH	8,1	
5.	Temperatura	60	°C

La densità di corrente consigliata è di 30 mA/dm²; per ottenere una superficie del film brillante e levigata gli autori suggeriscono di applicare, durante l'accrescimento dei grani cristallini, una densità di corrente di 100 mA/dm² per circa 5 – 30 s.

Bibliografia.

¹ A. Sacco, "Fondamenti di Chimica", Edizione II, Casa Editrice Ambrosiana.

² A.T. Wagramjan, W.N. Titowa, "Oberflaeche Surface", 9, 8, 169 (1968).

Capitolo 3.

Spettroscopia di Impedenza.

La Spettroscopia elettrochimica costituisce un mezzo molto efficace per investigare le proprietà superficiali dei materiali metallici. Essa permette di separare nel dominio delle frequenze il contributo di vari processi come:

- le reazioni all'interfaccia elettrodo/elettrolita,
- il trasporto ionico attraverso l'elettrolita,
- la conducibilità di grano nei materiali policristallini,
- la formazione di strati passivanti sull'elettrodo.¹

Le misure in dispersione stanno riscuotendo l'interesse da parte della comunità scientifica a causa dell'elevata automazione, affidabilità e riproducibilità e grazie alla possibilità di poter interpretare i dati attraverso modelli circuitali. Queste ragioni rendono la Spettroscopia di Impedenza un valido supporto investigativo per la definizione delle proprietà di trasporto elettronico sia nei materiali e nelle soluzioni liquide che all'interfase elettrodo/elettrolita.²

Nell'investigazione dei fenomeni elementari si compie in prima analisi uno studio del regime di stato stazionario; tuttavia questo approccio è sufficiente a capire i processi coinvolti in un sistema, ma esso risulta chiaramente inadeguato quando il livello di complessità dei processi coinvolti e l'accoppiamento tra di essi aumenta. Il principio base delle tecniche di rilassamento di stato non stazionario sono fondate sul fatto che lo stato stazionario dipende da alcune quantità chimico – fisiche (potenziale, pressione, temperatura, etc.); la perturbazione di queste quantità cambiano lo stato del sistema. L'analisi del regime transiente porterà nuove informazioni su questi parametri e sulle equazioni fenomenologiche che li relazionano.

Supponiamo di applicare al sistema un potenziale cosinusoidale:

$$[3.1] \quad V(t) = V_0 \cos(\omega t),$$

la risposta in corrente sarà del tipo:

$$[3.2] \quad I(t) = I_0 \cos(\omega t - \varphi)$$

dove ω è la frequenza di perturbazione dello stato stazionario e lineare.

È possibile ora definire la funzione di trasferimento come una quantità complessa che nel caso elettrico è chiamata Impedenza:

$$[3.3] \quad Z(\omega) = |Z(\omega)| e^{j\varphi}$$

dove $|Z(\omega)| = \frac{V_0}{I_0}$ è il modulo e φ è la fase di $Z(\omega)$. L'Impedenza può essere rappresentata anche in coordinate cartesiane attraverso la seguente relazione:

$$[3.4] \quad Z(\omega) = \text{Re}[Z(\omega)] + j \text{Im}[Z(\omega)]$$

La dispersione in frequenza dell'Impedenza può essere rappresentata graficamente attraverso il diagramma di Nyquist, nel quale nelle ascisse si riportano i valori della parte reale dell'impedenza e nelle ordinate i valori della parte immaginaria; le curve in coordinate logaritmiche del modulo e della fase dell'impedenza complessa in funzione della frequenza sono invece dette diagrammi di Bode. Di seguito si riportano alcune esempi dei grafici di Nyquist e di Bode.³

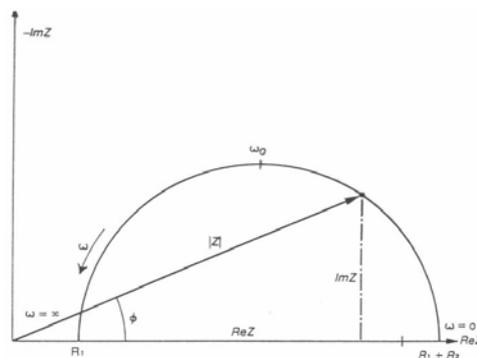


Figura 3.1 Esempio di diagramma di Nyquist. Esso rappresenta la parte immaginaria dell'impedenza in funzione della parte reale.

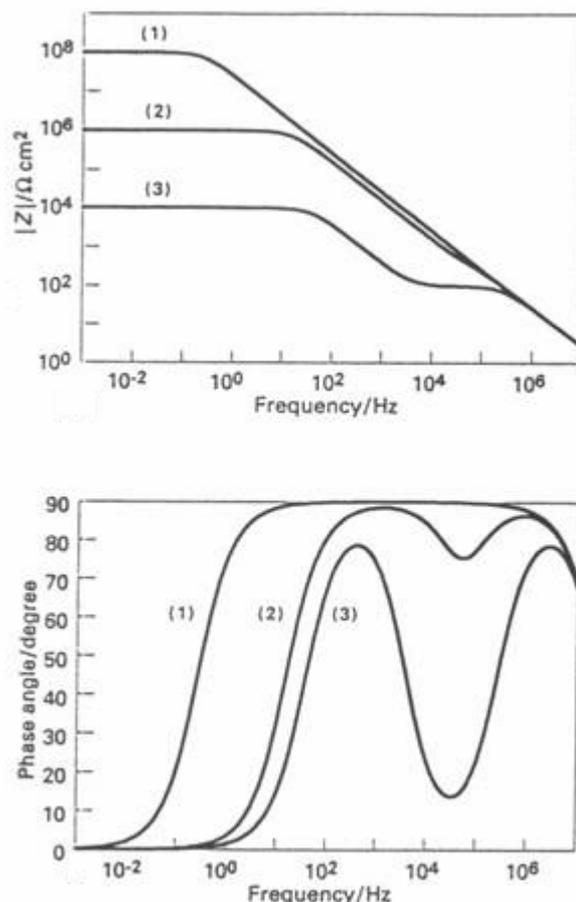


Figura 3.2 Esempio di diagramma di Bode. Nel grafico superiore si riporta il modulo dell'impedenza in funzione della frequenza, mentre nel grafico inferiore si rappresenta grafica della dispersione in frequenza della fase dell'impedenza

La spettroscopia di impedenza è stata sviluppata ed attualmente è utilizzata dalla comunità degli elettrochimici per lo studio dei fenomeni coinvolti in un'interfaccia elettrochimica come il trasporto di massa, la formazione del doppio strato ed il trasferimento elettronico.

I parametri che caratterizzano una cella elettrochimica sono:

- i. La Resistenza dell'elettrolita che dipende dalla concentrazione ioni, dal tipo di ioni, dalla temperatura e dalla geometria del sistema.
- ii. La formazione del doppio strato elettrico che si forma all'interfaccia tra l'elettrodo e la soluzione. Si assiste ad una separazione di carica tra l'elettrodo e la soluzione con la formazione di un condensatore la cui capacità dipende dal materiale con il quale è formato l'elettrodo, la composizione della soluzione e dalla superficie reale dell'area elettronica.

- iii. La resistenza al trasferimento di carica tra la superficie dell'elettrodo e la soluzione.
- iv. L'impedenza di Warburg dovuta ai processi di diffusione e che dipende dalla frequenza del segnale di eccitazione. A frequenze elevate essa è piccola a causa dell'inerzia delle specie diffondenti, a basse frequenze si ha un aumento dell'impedenza a causa del moto degli ioni. L'impedenza di diffusione compare solo a correnti elevate quando si fa rilevante il trasporto di carica ionico.

Si consideri una superficie metallica piana in contatto con un conduttore ionico; se non vi è alcuna specie ionica in soluzione che possa partecipare a reazioni ossido – riduttive, non vi può essere alcun trasferimento di carica attraverso l'interfaccia metallo–soluzione.

Se tra il metallo e la soluzione si applica una differenza di potenziale statica, essa genera sulla superficie del metallo una distribuzione di carica di un certo segno; di conseguenza gli ioni presenti in soluzione, di segno opposto, si addensano in prossimità della superficie. L'interfaccia metallo – soluzione è quindi caratterizzata dalla capacità del doppio strato che è funzione della superficie di contatto e della capacità per unità di area determinata alla natura della soluzione.

Quanto descritto rappresenta il caso ideale di una cella galvanica dove l'elettrodo è completamente polarizzato e “perfettamente bloccante”. Il termine bloccante intende il fatto che non si ha trasferimento di carica tra soluzione e metallo poiché non si hanno specie ioniche soggette a reazioni ossido – riduttive.

In queste condizioni in assenza di correnti diffusive, l'impedenza della cella può essere pensata come l'impedenza dovuta alla resistenza della soluzione in serie con la capacità dell'elettrodo:

$$[3.5] \quad Z(\omega) = R_s + \frac{1}{i\omega C} .$$

In presenza di processi ossido – riduttivi vi sarà trasferimento di carica tra la soluzione ed il metallo e l'interfaccia sarà caratterizzata dalla capacità di doppio strato e da una conduttanza $\frac{1}{R_{ct}}$.

L'impedenza della cella può essere espressa dalla seguente relazione:

$$[3.6] \quad Z(\omega) = R_s + \frac{1}{i\omega C + \frac{1}{R_{ct}}}$$

dalla quale è possibile notare che i processi di carica del doppio strato e di trasferimento di carica avvengono in parallelo. Quando l'impedenza non è controllata solo dalla velocità delle reazioni all'elettrodo ma anche dalla velocità di diffusione delle specie ioniche presenti in soluzioni, è necessario inserire un terzo elemento, impedenza di Warburg Z_w .

Di estrema utilità risulta essere la modellizzazione circuitale di una cella elettrochimica. Un'interfaccia elettrodo soluzione ionica è comunemente modellizzata con un circuito equivalente di resistenze e capacitori come rappresentato in figura.

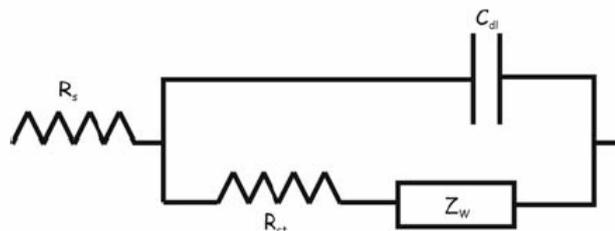


Figura 3.3 Rappresentazione grafico di un circuito di resistenze e capacità usato per modellizzare una cella elettrochimica.

Dove la capacità dovuta al doppio strato, notata come C_{dl} , è posta in parallelo con la resistenza di riferimento di carica del campione R_{ct} e con l'impedenza di diffusione o di Warburg Z_w ; questo circuito poi posto in serie con la resistenza della soluzione R_s .

Applicando ad una cella un segnale di corrente continuo si creano effetti di polarizzazione sull'elettrodo dovuti alla difficoltà che gli ioni mobili incontrano nell'attraversare la resistenza R_{ct} e all'azione del gradiente di concentrazione dovuto al processo diffusivo, rappresentato dall'impedenza Z_w . Applicando alla cella elettrochimica invece una corrente alternata di frequenza ω può invece fluire attraverso

un condensatore C_{dl} che contribuisce all'impedenza totale del sistema con il termine $\frac{1}{\omega C_{dl}}$; con l'aumentare della frequenza tale termine tende ad annullarsi riducendo così l'impedenza totale alla sola resistenza dell'elettrolita R_s . Le misure in corrente alternata permettono di ricavare l'impedenza totale della cella in funzione della frequenza.⁴

Dall'analisi degli spettri sperimentali è abbastanza comune osservare che la risposta in frequenza delle celle reali si discosta da quella prevista dallo sviluppo dei modelli circuitali equivalenti. Tali deviazioni possono essere legate a rugosità microscopiche degli elettrodi metallici.

Bibliografia.

¹ A. Magistris, "Caratterizzazione di Elettroliti Solidi in Dispositivi per l'Accumolo di Energia mediante Spettroscopia di Impedenza", Atti della Scuola – Convegno sull'Impedenza Elettrochimica, Padova 1991.

² G. Chiodelli, "Spettroscopia di Impedenza: Acquisizione ed Elaborazione Grafica dei Dati", Atti della Scuola – Convegno sull'Impedenza Elettrochimica, Padova 1991.

³ C. Gabrielli, "Electrochemical Impedance: Principles and Instrumentation", Atti della Scuola – Convegno sull'Impedenza Elettrochimica, Padova 1991.

⁴ F. Toigo, "Dispersione in Frequenza nelle Misure di Impedenza Elettrochimica: Aspetti Fisici e Geometrici", Atti della Scuola – Convegno sull'Impedenza Elettrochimica, Padova 1991.

Capitolo 4.

Risultati Sperimentali.

4.1 Introduzione.

Nel capitolo 2 si sono descritti i principi teorici dell'elettrodeposizione e si è eseguita un'analisi dei brevetti e della letteratura galvanica nei quali le soluzioni di ramatura erano descritte. In questo capitolo si mostreranno i risultati delle prove di ramatura effettuate in laboratorio e l'analisi superficiale dei film che è stata compiuta.

I campioni ottenuti si sono osservati con al microscopio elettronico a scansione per verificare il tipo di grana cristallina superficiale e la presenza di difetti del film. Inoltre si sono acquisiti spettri di riflettanza per capire il comportamento ottico nella regione spettrale del visibile del rame elettrodepositato

Nel capitolo 4 si sono enunciate le nozioni di base della spettroscopia di impedenza superficiale. La misura dell'impedenza superficiale potrebbe offrire interessanti informazioni sulle proprietà elettriche dei film per cavità acceleratrici come spiegato nel capitolo 1. Da parte nostra si è deciso di acquisire il valore dell'impedenza in funzione della frequenza di film di rame elettrodepositato di lunghezza pari a 14 cm. Il dettaglio di questa misura sarà spiegato in seguito.

Di seguito si riporta una breve scheda che riassume la composizione delle soluzioni, i parametri di processo utilizzati e lo spessore del film depositato, le fotografie del campione, le immagini acquisite al microscopio elettronico a scansione e gli spettri di riflettanza.

4.2 Brevetto US 6 911 068 B2.

La composizione della soluzione di ramatura descritta nel testo del brevetto è riportata nella tabella sottostante.

Copper Sulfate Pentahydrate	80	g/l
Sulfuric Acid (Concentrated)	225	g/l
Chloride (as sodium chloride)	50	Ppm
Polyethylene Oxide (suppressor)	1	g/l
Water	to 1	L
Current	3 A/dm ²	

I substrati di acciaio sono stati dapprima lavati in ultrasuoni con sapone e acqua demineralizzata ed hanno poi subito un processo di decapaggio di 20 minuti con la seguente soluzione:

Sulfuric Acid	10% in vol.
Cloridric Acid (Concentrated)	10% in vol.
Water	80% in vol.
Temperature	60 °C

Questa procedura è stata eseguita a tutti i substrati.

Nella tabella posta sotto si riportano i dati relativi al processo di elettrodeposizione; si noti che sono stati inseriti anche i valori della massa effettiva, misurati con una bilancia analitica, ed i valori della massa teorica, calcolati attraverso la Legge di Faraday già introdotta nel capitolo 2. Gli ultimi due valori i riferiscono all'efficienza, dato dal rapporto della massa effettiva rispetto alla massa teorica, e lo spessore medio del film.

Densità di Corrente Impostata	2.8 A/dm ²
Tempo di elettrodeposizione	30 min
Massa teorica	0.2667 g
Massa effettiva	0.2549 g
Efficienza	95.6 %
Spessore Medio	18.1 μm

Il film appare, ad una prima analisi visiva, lucido, regolare e ben compatto. Nell'immagine riportata di seguito è possibile osservare come appariva il film appena depositato.



Figura 4.1 Fotografia del campione di acciaio dopo l'elettrodeposizione di rame.

Il film è stato osservato al microscopio elettronico a scansione dal quale si può notare un deposito regolare e con cristalli di dimensione omogenea nanometrica.

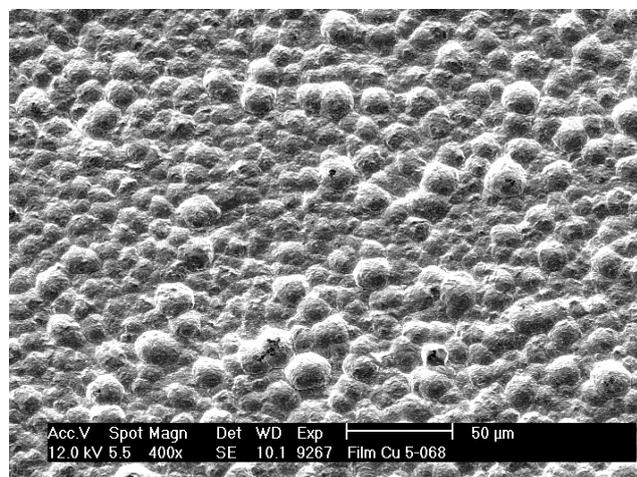
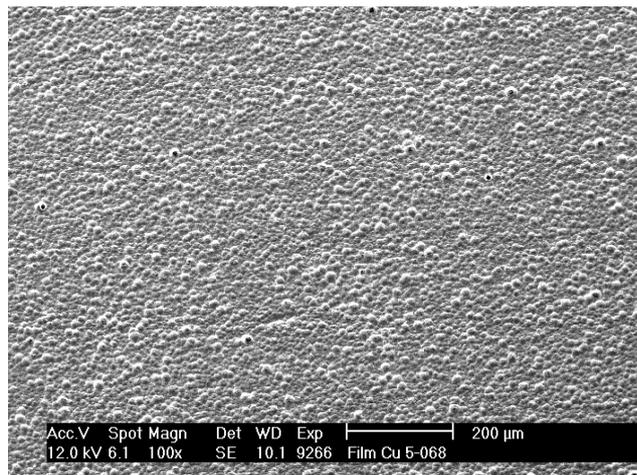


Figura 4.2 Immagine al SEM del film di rame.

Dall'analisi dello spettro di riflettanza nella regione del visibile si osserva che il film di rame ha una riflettanza del 45% fino alla lunghezza d'onda di 550 nm (verde – giallo) e riflette il 90% della luce dopo i 600 nm nella regione del rosso.

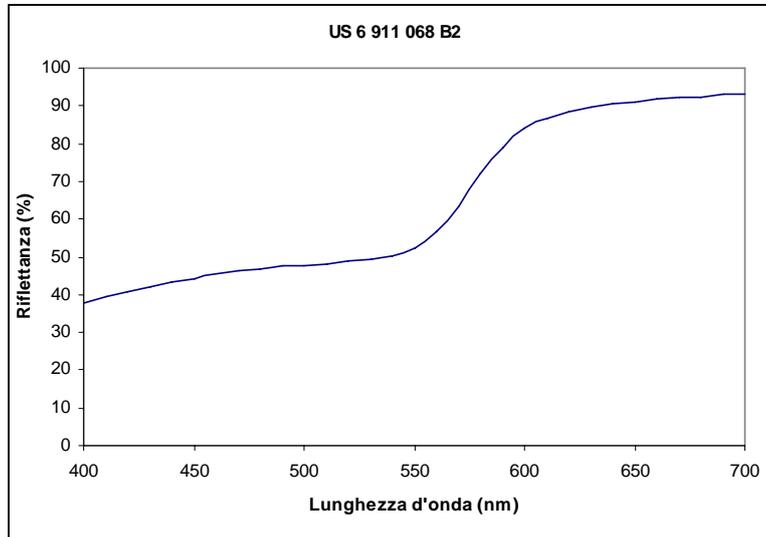


Figura 4.3 Spettro in riflettanza del film di rame nella regione spettrale del visibile.

4.3 Brevetto US 6 919 013 B2.

L'autore del brevetto statunitense US 6 919 013 B2 riporta la seguente soluzione per la deposizione di rame per via elettrochimica.

Copper Sulfate Pentahydrate	0.1 M
Citric Acid	0.2 M
Boric Acid	0.05 M
pH	7
Temperature	25 °C

Tuttavia lo stesso autore propone un secondo bagno sostituendo l'acido citrico con l'EDTA ed alzando il pH della soluzione a 12 come riassunto in tabella.

Copper Sulfate Pentahydrate	0.1 M
EDTA	0.2 M
Boric Acid	0.05 M
pH	12
Temperature	25 °C

Si è deciso di effettuare prove di ramature utilizzando entrambe le soluzioni e verificare quali differenze vi possono essere tra i film depositati.

Nella tabella posta sotto si riportano di valori relativi ai parametri di processo di entrambi i bagni galvanici. Si noti che con il numero 1 ci si riferisce alla soluzione contenente Acido Citrico e con il numero 2 alla soluzione contenente l'EDTA. I campioni sono stati decappati prima di effettuare l'elettrodeposizione per un tempo di 20 min con la soluzione descritta in precedenza.

	# 1	# 2
Densità di Corrente Impostata	3.9 mA/cm ²	1.2 mA/cm ²
Tempo di elettrodeposizione	60 min	30 min
Massa teorica	0.0806 g	0.0119 g
Massa effettiva	0.0291 g	0.0160 g
Efficienza	36 %	97 %
Spessore Medio	2 μm	1 μm

Dalle fotografie riportate nella pagine seguente si osserva che visivamente il primo campione risulta essere più lucido ed uniforme del secondo che appare all'occhio umano più scuro. Entrambe le soluzioni possiedono un ottimo potere penetrante in quanto risulta difficile distinguere la parte esposta all'anodo rispetto all'altra.



Figura 4.4 Fotografia del campione di acciaio con il film elettrodepositato utilizzando da soluzione notata come soluzione #1 contenente acido citrico.



Figura 4.5 Fotografia del campione dopo el'elettrodeposizione di rame con la soluzione #2 contenente EDTA.

La differenza tra i due film è imputabile al maggior effetto complessante dell'ione rame bivalente da parte dell'acido citrico rispetto a quello dell'EDTA.

Come in precedenza si sono acquisite immagini SEM del campione #1 e si può notare un deposito regolare e con cristalli di dimensione omogenea nanometrica ben compatti.

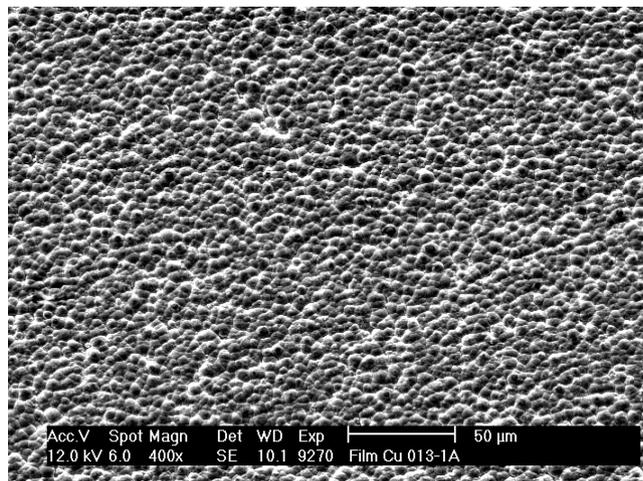


Figura 4.6 Immagina SEM del film di rame del campione #1 (soluzione contenente acido citrico). L'ingrandimento usato è 400x

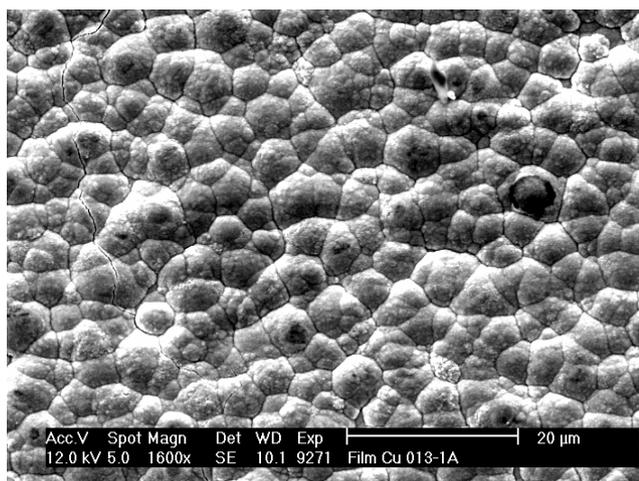


Figura 4.7 Film di rame ottenuto con la soluzione #1 con ingrandimento 1600x.

Gli spettri di riflettanza nel visibile confermano ciò che si osservava in precedenza dall'analisi visiva. Infatti il film depositato con la soluzione contenente acido citrico, notato con # 1, possiede una riflettanza maggiore del film depositato con la seconda soluzione, notato con # 2. Tuttavia la riflettanza massimo non supera il 60% per il primo campione ed il 30% per il secondo.

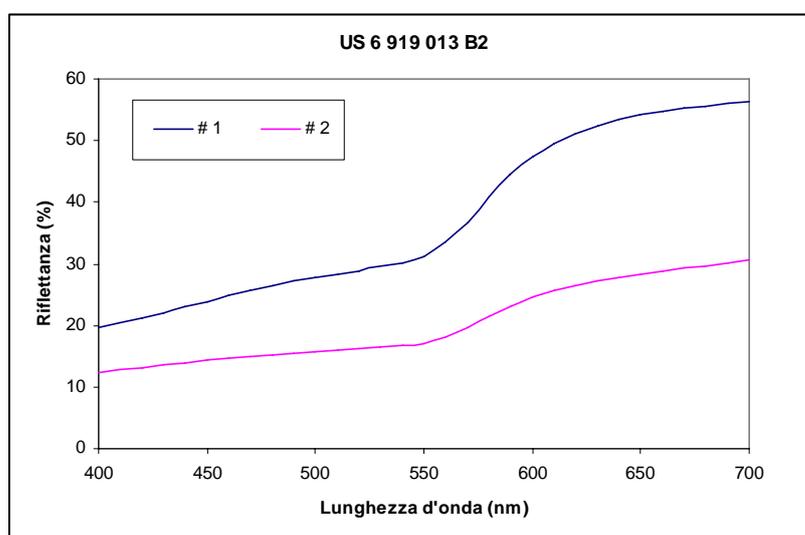


Figura 4.8 Spettro di riflerranza dei due film di rame ottenuti con la soluzione #1 (curva blu) e con la soluzione #2 (curva rosa) nella regione del visibile.

4.4 Brevetto US 2 250 556.

Come accennato nel capitolo 2, nella soluzione descritta dall'autore del brevetto il rame bivalente è complessato come $K_2Cu(P_2O_7)_2$. La tabella riporta le concentrazioni dei reagenti del bagno galvanico.

Pirofosfato di Rame	110	g/l
Pirofosfato di Potassio	40	g/l
Ammoniaca 25%	3	g/l
Acido Citrico	10	g/l
Temperatura	50-70	°C
pH	8,5	
Densità di Corrente	0,5-8	A/dm ²

I parametri di processo sono riassunti nella tabella posta sotto. Ricordo che i campioni sono stati decappati prima di effettuare l'elettrodeposizione per un tempo di 20 min con la soluzione descritta in precedenza.

Densità di Corrente Impostata	8.7 mA/cm ²
Tempo di elettrodeposizione	30 min
Massa teorica	0.0640 g
Massa effettiva	0.0620 g
Efficienza	96.8 %
Spessore Medio	6 μm

La soluzione appariva molto densa e con una sospensione che tendeva a depositare sul fondo del contenitore. Questo ha richiesto una continua agitazione del bagno durante l'elettrodeposizione.

Il film appare visivamente abbastanza lucido e compatto, su di esso sono presenti ombre più scure causate probabilmente dall'agitazione della soluzione.



Figura 4.9 Fotografia del film di rame elettrodepositato con la soluzione del brevetto US 2 250 556.

Molto interessanti risultano essere i fotografie scattate al SEM dalle quali può osservare che il film è accresciuto in modo colonnare e i grani cristallini sono ben distinti e separati l'uno dall'altro.

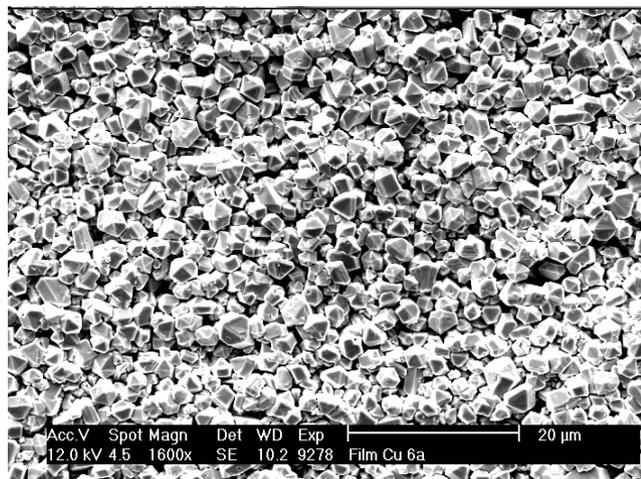
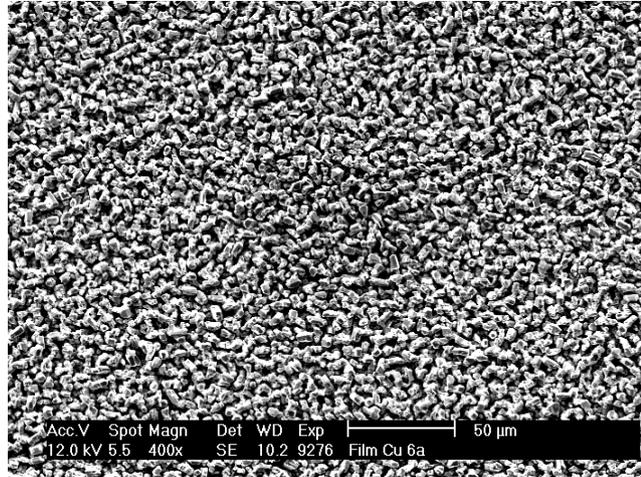


Figura 4.10 Immagini SEM del film di rame.

Lo spettro di riflettanza evidenzia che il film riflette il 60 – 70 % della radiazione nella regione spettrale compresa tra 600 e 700 nm. A lunghezza d'onda inferiori comprese tra 400 e 500 nm la riflettanza si mantiene all'interno dell'intervallo 25 – 30%.

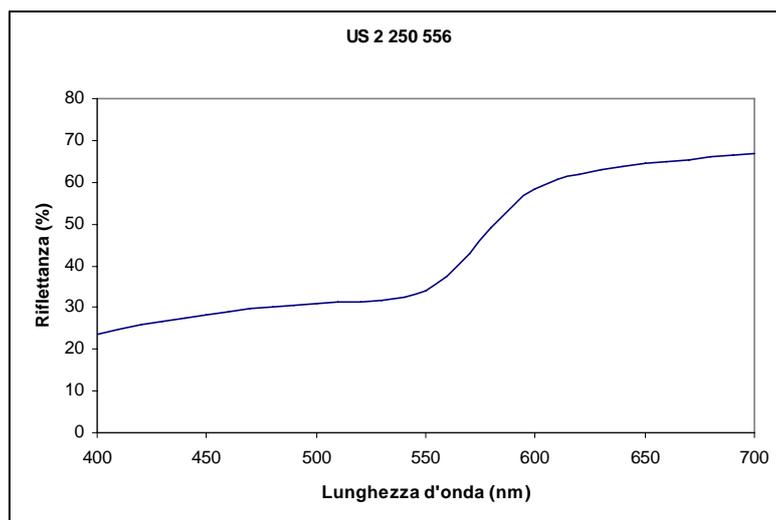


Figura 4.11 Spettro di riflettanza compreso tra 400 e 700nm.

4.5 Soluzione Wagramjan.

In tabella si riassume la composizione della soluzione di ramatura. Anche in questo bagno lo ione bivalente del rame è complessato dai pirofosfati.

Solfato di Rame	90	g/l
Pirofosfato di Potassio	350	g/l
Citrato di Ammonio	20	g/l
pH	8,1	
Temperatura	60	°C

Il substrato di acciaio è stato decappato per 20 minuti con la soluzione acquosa di acido solforico ed acido cloridrico nelle proporzioni in volume descritte in precedenza.

I parametri del processo di elettrodeposizione e lo spessore del film sono stati riassunti nella tabella posta di sotto.

Densità di Corrente Impostata	5.8 mA/cm ²
Tempo di elettrodeposizione	60 min
Massa teorica	0.1174 g
Massa effettiva	0.1169 g
Efficienza	99 %
Spessore Medio	8 μm

Visivamente il film appare lucido, uniforme ed omogeneo. La soluzione inoltre possiede un buon effetto penetrante vista la difficoltà di riconoscere il lato esposto all'anodo e da quello ad esso coperto.



Figura 4.12 Immagine del campione elettrodepositato.

Le immagini acquisite al SEM mostrano un film nel quale i grani cristallini sono molto piccoli e ben compatti.

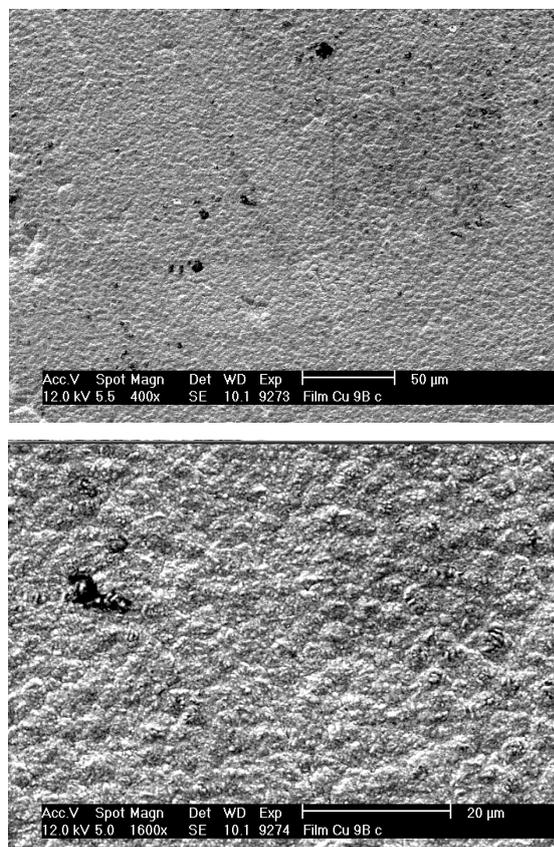


Figura 4.13 Immagine SEM del film.

Dallo spettro posto sotto si osserva che il film di rame elettrodepositato riflette il 90% della radiazione elettromagnetica nella regione spettrale compresa tra 600 e 700 nm. Inoltre la riflettanza mostra un comportamento monotono crescente da 35 a 50% nelle regione di lunghezze d'onda comprese tra 400 e 550 nm.

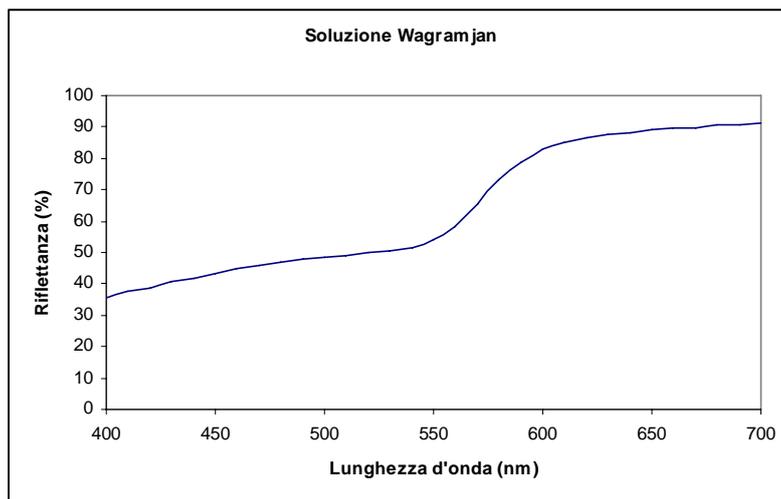


Figura 4.14 Spettro di riflettanza del film elettrodepositato.

4.6 Spettroscopia di Impedenza.

Utilizzando la strumentazione presente all'Istituto per l'Energetica e le Interfasi del CNR di Padova, si sono acquisiti gli spettri di impedenza superficiale di un film elettrodepositato di rame.

A causa dell'elevata conducibilità del rame e per evitare che il substrato perturbi la misura di impedenza, si è deciso di depositare il rame per via elettrochimica, incollare la superficie esterna del film a del Kapton, eseguire un etching chimico del substrato ed eseguire le misure in dispersione di frequenza sulla nuova superficie del film che era a contatto con il substrato.

In base a questa procedura ci si è posti il problema di scegliere il substrato sul quale poter depositare per via elettrochimica il rame e che potesse essere poi rimosso facilmente con una soluzione di etching. Il materiale che risponde ad entrambe le richieste è lo zinco, infatti il rame possiede una buona adesione su di esso ed è possibile scioglierlo in ambiente acido. Tuttavia l'impiego dello zinco come substrato ha precluso la possibilità di utilizzare le bagni galvanici con pH acido. Infatti si è osservato che

introducendo gli elettrodi all'interno delle soluzioni acide, sia aveva la contemporanei dissoluzione dello zinco e la deposizione di rame metallico. Si è tentato di polarizzare il catodo di zinco prima di inserirlo all'interno del film, ma senza alcun risultato utile. L'unica possibilità risultava quindi l'impiego della soluzione basica a base di pirofosfati descritta del brevetto US 2 250 556.

La geometria degli elettrodi nella cella galvanica è stata scelta al fine di rendere possibile lo scioglimento dello zinco in modo facile ed al fine di aumentare la resistenza del film considerata l'elevata conducibilità del rame. Si è deciso di depositare il metallo su un substrato di lunghezza pari a 14 cm e larghezza 2 cm. Per l'etching dello zinco si è usata una soluzione 1 M di acido cloridrico.

Si è ritenuto opportuno comparare le misure di spettroscopia eseguite sul film di rame depositato per via elettrochimica con le misure eseguite su un film di rame depositato per sputtering su un substrato di Kapton.

Le misure sono state eseguite utilizzando il metodo delle quattro punte, posizionando gli elettrodi di acquisizione del segnale ad una distanza di 13.5 cm l'uno dall'altro. Di seguito si riportano i grafici di Nyquist ottenuti durante la misura di impedenza sia per il film di rame elettrodepositato (il primo) sia per quello ottenuto per sputtering (il secondo).

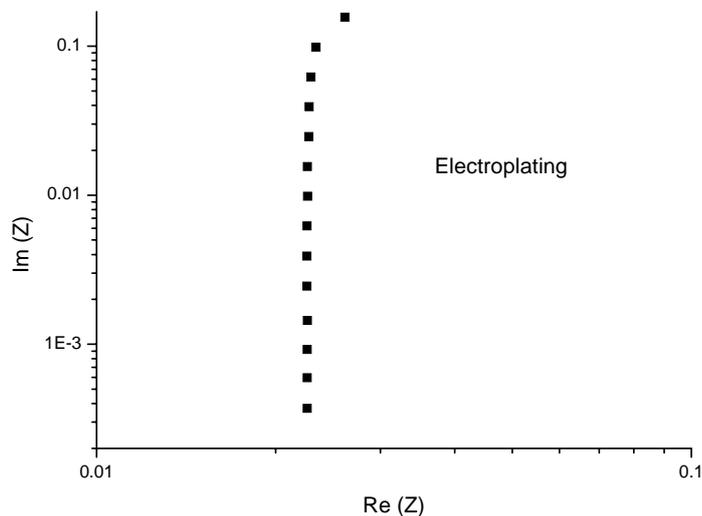


Figura 4.15 Spettro di Nyquist del film di rame elettrodepositato.

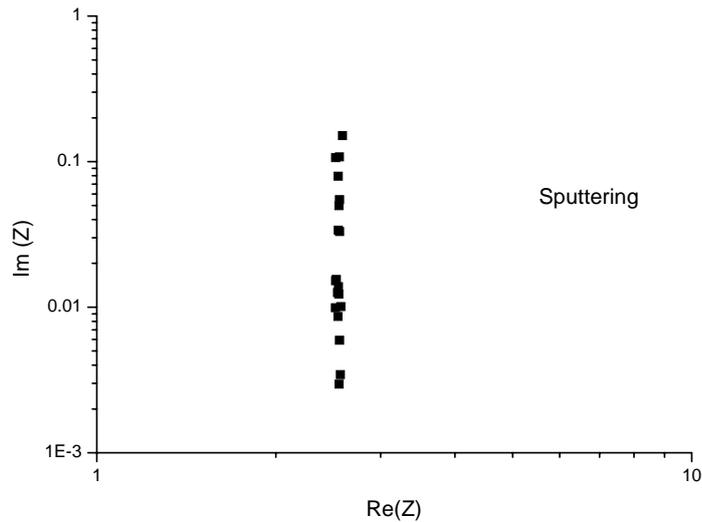


Figura 4.16 Digramma di Nyquist del film di rame depositato per sputtering.

Entrambi i film possiedono un comportamento induttivo ad alte frequenze per poi divenire completamente resistivo a basse frequenze.

Il film elettrodepositato possiede un'impedenza reale pari a 22.6 mΩ mentre quello depositato per sputtering possiede un'impedenza di 2.55 Ω.

Poiché la resistenza è direttamente proporzionale alla resistività ρ , che per il rame è pari a 1.7241 $\mu\Omega$ cm, e alla lunghezza l ed inversamente proporzionale alla superficie Σ in conformità con la seguente equazione:

$$[4.1] \quad R = \rho \frac{l}{\Sigma}$$

Si è calcolato il valore della resistività dei due film per verificare se essi sono confrontabili con il valore di resistività tabulato in letteratura. Per il film di elettrodepositato di spessore pari a 8 μm , si è ottenuto un valore di resistività pari a 2.68 $\mu\Omega$ cm, per il film ottenuto per sputtering di spessore pari a 0.5 μm si ottiene un valore di resistività pari a 7.56 $\mu\Omega$ cm. Entrambi i risultati sono paragonabili con il valore tabulato.

Conclusioni.

In questo lavoro di tesi si è eseguita una ricerca dei brevetti più recenti e delle pubblicazioni più importanti al fine di individuare i bagni galvanici che possano offrire un deposito di rame con le migliori proprietà fisiche per le cavità acceleratrici.

La ricerca di soluzioni galvaniche prive di cianuri di fondamentale importanza viste le più recenti normative europee per il rispetto dell'ambiente che restringono, rispetto al passato, l'utilizzo di composti considerati cancerogeni o tossici per l'uomo e l'ambiente.

Inoltre di grande importanza risulta essere per il CNAO la ricerca di una soluzione di elettrodeposizione di rame che possa essere eseguita da un'industria galvanica. L'industrializzazione del processo porterebbe ad una diminuzione dei costi di esecuzione che il Centro dovrebbe sostenere nel periodo di manutenzione dell'RFQ.

Il lavoro effettuato rappresenta il primo passo verso un progetto di ricerca più completo ed ampio. Le soluzioni analizzate offrono importanti spunti sui quali lavorare; in particolare le soluzioni suggerite dai brevetti US 6 911 068 B2 e US 6 919 013 B2 permettono di ottenere film di buona qualità ottica ed alta adesione. Sarebbe utile in futuro ottimizzare i processi di deposizione ed eseguire prove per elettroformatura. Film ad elevato spessore avrebbero il vantaggio di aumentare la stabilità meccanica della struttura accelerante.

Tra i possibili lavori futuri si suggeriscono prove di ramatura in prototipi di cavità simili all'RFQ del CNAO per verificare l'omogeneità del film in tutte le parti della cavità e quindi eseguire test in radiofrequenza per testare definitivamente la qualità del film.

Un importante contributo sulla qualità e le proprietà elettroniche del film può essere offerto dalla spettroscopia di impedenza e l'applicazione delle misure in dispersione in frequenza sui rivestimenti per cavità acceleratrici.