UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

" Projeto e Construção de um Sistema de Vácuo Dedicado à
Técnica SIMS"

Marco José Franceschini

*Dissertação apresentada ao
Instituto de Física de São
Carlos, Universidade de São
Paulo, para a obtenção do
título de Mestre em Ciências-
Física Aplicada .*

ORIENTADOR: *Prof. Dr. Euclides Marega Junior*

SÃO CARLOS
1997

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA
INFORMAÇÃO

Franceschini, Marco José

Projeto e construção de um sistema de vácuo dedicado à técnica
SIMS/Marco José Franceschini--São Carlos, 1997.
83 p.

Dissertação (Mestrado)--Instituto de Física de São Carlos, 1997.

Orientador: Prof. Dr. Euclides Marega Junior

1. Instrumentação Científica. 2. Espectroscopia de Massa
I. Título.

IFSC

**UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO**

Instituto de Física de São Carlos

Av. Dr. Carlos botelho, 1465
CEP 13560-250 - São Carlos - SP
Brasil

Fone (016) 274-3444

Fax (016) 272-2218

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
MARCO JOSÉ FRANCESCHINI APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO
CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 28 DE AGOSTO DE 1997.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Euclides Marega Júnior/IFSC-USP

Prof. Dr. Máximo Siu Li/IFSC-USP

Prof. Dr. Pedro Augusto de Paula Nascente/UFSCar

À minha esposa Cristiane
pelo carinho, amor, companherismo
e apoio em todos os momentos.

AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos ao prof. Euclydes pela orientação e otimismo transmitido.

Aos meus pais Gerson e Dirce pela confiança e preocupação.

Aos meus irmãos Wagner e Luciano pela compreensão e amizade.

Ao amigo Lázaro pelo apoio e confiança desde o início da minha graduação.

Ao técnico Carlos do grupo de semicondutores pelo auxílio prestado.

Ao Carlinhos chefe da oficina mecânica pela responsabilidade na execução dos projetos por nós solicitados.

Ao engenheiro Haroldo pela colaboração no trabalho.

À Wladerez pelo auxílio junto à seção de pós-graduação.

Aos amigos Luis, Marcus e Sérgio pelas conversas e momentos de descontração.

À CAPES e ao PPG-FIS pela bolsa concedida.

À FAPESP pelo financiamento do projeto.

ÍNDICE

RESUMO.....	I
ABSTRACT.....	II
I - INTRODUÇÃO.....	1
II – TÉCNICAS USUAIS DE ANÁLISE DE SUPERFÍCIES DE MATERIAIS SEMICONDUTORES.....	4
II.1 – Introdução.....	4
II.1.1 – Caracterização Óptica.....	5
II.1.2 – Caracterização Físico-Química.....	5
II.1.3 – Caracterização Elétrica.....	6
II.2 – Descrição da Principais Técnicas utilizadas na Análise de Superfícies.....	7
II.2.1 – Espectroscopia de Elétrons Auger (AES).....	7
II.2.2 – Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X	11
II.2.3 - Espectroscopia deFotoelétrons Excitados por Ultra-Violeta.....	14
II.2.4 - Difração de Elétrons de Baixa Energia (LEED).....	14
II.2.5 – Espectroscopia de Massa de Íons Secundários	14
II.3 – Aplicações das Técnicas em Dispositivos Semicondutores.....	15
III – A TÉCNICA DE SIMS	20
III.1 - Introdução.....	20
III.2 – SIMS	21
III.3 – Histórico.....	22
III.4 – Ejeção de Elementos da Superfície por Bombeamento Iônico.....	23

VII - BIBLIOGRAFIA.....53

- Apêndice A – A Importância de UHV na Análise de Superfícies.
- Apêndice B – A Utilização de Metais na Confeção de Sistemas para UHV.
- Apêndice C – Características Técnicas do Sistema de Vácuo.
- Apêndice D – Características Técnicas do Espectrômetro de Massa e do Canhão de Íons.

RESUMO

O trabalho realizado teve como objetivo principal o projeto, a construção e os testes de um sistema de vácuo dedicado à técnica de Espectrometria de Massa do Íon Secundário (SIMS), a ser utilizado na caracterização estrutural de heteroestruturas semicondutoras. O sistema (câmaras e conexões) foi totalmente desenvolvido nas dependências do IFSC-USP, sendo acoplado a este um conjunto de elementos comerciais, tais como: visores de Ultra-Alto Vácuo (UHV), medidores, canhão de íons, válvulas, bombas (mecânica, turbo e iônica) e espectrômetro de massa.

Testes realizados mostraram que o sistema de vácuo principal (o sistema todo é composto por duas câmaras de vácuo: uma principal e uma de introdução) pode atingir pressões da ordem de 10^{-10} Torr, necessária para a implementação de técnicas de análise de superfície. Além disto, o sistema mostrou-se versátil para a troca de amostras (uso contínuo) e de fácil operação.

Além de instrumentação para UHV, os resultados obtidos são promissores no sentido de proporcionar uma economia nos custos para futuras aquisições de sistemas para análise de superfícies.

ABSTRACT

The principal purpose of this work was the project, construction and test of a vacuum system dedicated to Secondary Ion Mass Spectroscopy (SIMS), for the structural characterization of semiconductor heterostructures. All the system components were developed at the IFSC-USP, to which were connected commercial vacuum elements, such: Ultra-high Vacuum (UHV) visors, sensors, ion gun, vacuum pumps (mechanical, turbo and ionic) and mass spectrometer.

The results showed that the main chamber (the system is composed by two chambers: main chamber and the load-lock) is able to reach pressures of 10^{-10} Torr, important for surface analyses. Also the system showed versatility to change the samples and easy operation.

The results for UHV instrumentation developed are promising, and these results can be used to decrease the cost of surface analyses systems which can be implemented in the future.

I - INTRODUÇÃO

O termo vácuo é geralmente usado em referência a uma porção do espaço em que a pressão é significativamente menor que 760 Torr (1 atm), ou equivalente a uma densidade de moléculas menor que 2.5×10^{19} moléculas/cm³. A palavra vácuo é originária do grego e significa vazio. Do ponto de vista físico, uma situação de vácuo existe quando o livre caminho médio das moléculas é maior que as dimensões lineares do recipiente que as contém¹.

O vácuo é obtido pela remoção do ar por meio de algum mecanismo de bombeamento. Ele pode ser produzido por pistões, turbinas, fluxo de gases, reações químicas e outros. A princípio, um compressor pode converter-se numa bomba de vácuo ao acoplar-se à sua entrada um recipiente fechado. Ele pode também ser obtido pelo resfriamento ou congelamento do gás em um espaço fechado. Uma outra maneira de se obter vácuo é a partir de uma reação química com o gás de tal maneira que se produza resíduos sólidos. Substâncias altamente porosas são usadas para adsorção física de elementos gasosos (substâncias como por exemplo o carvão ou alumina ativados e as zeólitas).

Um dos últimos métodos de produção de vácuo foi desenvolvido a 35 anos atrás, e envolve ionização do gás e a posterior aceleração do íon submetido a uma alta tensão de

aceleração e a sua captura na parede ou eletrodo. Evidentemente, pode-se obter vários níveis de vácuo, dependendo de como o ar é removido do recipiente. Com certeza um recipiente totalmente livre de matéria nunca será conseguido.

A obtenção de vácuo envolve dois processos básicos: 1 - Remoção inicial do gás originalmente contido no volume do recipiente; 2 - Remoção dos gases provenientes de vazamentos virtuais, dessorção dos elementos das paredes internas do recipiente e de vazamentos reais (inerente a todos os sistemas de vácuo).

O trabalho realizado teve como objetivo principal o projeto, a construção e os testes de um sistema de ultra-alto vácuo dedicado à técnica de Espectrometria de Massa do Íon Secundário (SIMS), a ser utilizado na caracterização estrutural de heteroestruturas semicondutoras. O sistema (câmaras e conexões) foi totalmente desenvolvido nas dependências do IFSC-USP, sendo acoplado a este um conjunto de elementos comerciais, tais como: visores de Ultra-Alto Vácuo (UHV), medidores, canhão de íons, válvulas, bombas de vácuo (mecânica, turbo e iônica) e o espectrômetro de massa.

Podemos enumerar três razões distintas para o desenvolvimento do sistema de UHV: 1 - Alguns componentes utilizados na técnica foram projetados para funcionar apenas a baixas pressões; 2 - A técnica exige um livre caminho médio considerável, pois, como veremos, ela utiliza feixes iônicos; 3 - Manter o ambiente livre de contaminantes que interferem, ou até mesmo impossibilitam, na obtenção de resultados confiáveis.

O trabalho elaborado encontra-se assim dividido:

No capítulo II discutiremos os princípios básicos das técnicas de análise de superfície, necessários ao entendimento das características dos sistemas de UHV utilizados para este fim. No capítulo III é dada ênfase à técnica SIMS e suas características principais.

Nos capítulos IV e V é descrito o projeto do sistema de vácuo propriamente dito, e os testes realizados para determinar sua performance e características principais.

As conclusões e propostas para o aperfeiçoamento do sistema desenvolvido são apresentadas no capítulo VI.

Os apêndices deste trabalho têm como objetivo complementar o texto elaborado, e servir como referência a uma eventual consulta.

II – TÉCNICAS USUAIS DE ANÁLISE DE SUPERFÍCIES DE MATERIAIS SEMICONDUCTORES

II.1 - Introdução

Com a crescente densidade e performance que os dispositivos semicondutores têm reunido, progressivamente, muitas dificuldades surgem a partir do tratamento desses materiais. A pureza do material, as dimensões dos dispositivos e as propriedades elétricas requerem cada vez mais medidas mais acuradas. São exatamente esses fatores que elevam as técnicas de medidas a um limite na tecnologia empregada².

Segundo Maracas, G. N. e Schroder, D. K. (1989), caracterizações de materiais e dispositivos semicondutores estão divididas em três principais categorias:

1. caracterização elétrica
2. caracterização óptica
3. caracterização físico/química.

Essas três categorias se utilizam de diferentes métodos, os quais citaremos a seguir.

II.1.1 Caracterização Óptica

Métodos incluídos:

- Microscopia Óptica
- Elipsometria
- Fotoluminescência
- Espectroscopia de Transmissão
- Espectroscopia de Absorção
- Espectroscopia Ramam
- Modulação de Reflectância
- Luminescência-catódica

Certamente algumas dessas técnicas são mais usadas que outras, no entanto suas características estão no fato de poderem determinar as dimensões físicas dos dispositivos, espessuras das camadas, identificação de impurezas e defeitos, concentrações e parâmetros ópticos, como o coeficiente de absorção e reflexão.

II.1.2 Caracterização Físico-Química

Nessa caracterização mencionaremos aquelas que se utilizam de feixe eletrônico, iônico e raio-X.

Técnicas de feixe de elétrons:

- Microscopia Eletrônica de Varredura
- Microscopia Eletrônica de Transmissão
- Espectroscopia de Elétrons Auger
- Microsonda de Elétrons
- Espectroscopia de Elétrons de Baixa Energia e outras

Técnicas de feixe de íons:

- Espectroscopia de Espalhamento de Íons (ISS)
- Espectrometria de Massa de Íons Secundários (SIMS)
- Rutherford Backscattering e outras

Técnicas que se utilizam Raio-X:

- Fluorescência de Raio-X
- Espectroscopia de Fotoelétron
- Topografia por Raio-X
- Difração de Raio-X e outras

São através dessas técnicas que se obtém informação visual, estrutural, composicional e identificação de impurezas e defeitos.

II.1.3 - Caracterização Elétrica

A caracterização elétrica é responsável pela determinação de parâmetros dos dispositivos, tais como a resistividade, mobilidade, concentração de portadores, resistência de contato, altura de barreiras, comprimento e largura de canal, cargas óxidas, tempo de vida, densidade de estados da interface e profundidade do nível de impurezas.

Muitas destas caracterizações elétricas se utilizam das técnicas já mencionadas, como exemplo a Microscopia Eletrônica de Transmissão, para estudar a profundidade do nível de impureza, ou de outras técnicas como por exemplo o Efeito Hall, para o estudo da mobilidade de portadores.

Como visto, a tecnologia de semicondutores tem uma grande demanda em análise e caracterização. As ferramentas utilizadas para isso são, em sua maioria, muito caras³.

Nosso objetivo nesse capítulo é introduzir as principais técnicas de caracterização Físico-Química, aquelas denominadas como análise de superfícies e sub-superficiais. A

razão disso vem da necessidade da familiarização com essas técnicas a título de comparação com aquela empregada em nosso trabalho, a qual se inclui nessa categoria. As mais utilizadas são a Espectroscopia de Elétrons Auger (*Auger Electron Spectroscopy-AES*), Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy-XPS*) e Espectrometria de Massa de Íons Secundários (*Secondary Ion Mass Spectrometry-SIMS*).

A escolha da técnica a ser usada tem de ser analisada com critério, pois sob certas circunstâncias uma apresenta vantagens sobre outra³ e o emprego de duas ou mais delas pode se complementar⁴.

II.2 - Descrição das Principais Técnicas Utilizadas na Análise de Superfícies

As técnicas de análise de superfícies não se restringem apenas ao emprego em semicondutores. São de grande importância na metalurgia, geologia, biologia, materiais cerâmicos e poliméricos³⁻⁵. Porém descreveremos suas aplicações em materiais semicondutores. Medidas tais como elemento da superfície, composição iônica, espécie de impureza segregadas nas interfaces, profundidade, gradiente da dopagem, reações químicas interfaciais e informações composicional quantitativa³ são possíveis e viáveis por análise de superfície em semicondutores.

II.2.1 - Espectroscopia de Elétrons Auger (AES)

A técnica de análise de superfícies que emprega a emissão de elétrons Auger foi desenvolvida nos finais dos anos 60 graças à viabilidade do registro da distribuição de

energia diferenciada eletronicamente, sendo necessário para destacar os pequenos picos sobrepostos ao grande fundo de elétrons secundários. Porém, foi Pierre Auger quem primeiro interpretou, em 1923, o processo de emissão desses elétrons⁴⁻⁶. É reconhecida como a mais sensível das técnicas de análise superficial para investigações das propriedades de composição e química dos dispositivos e materiais semicondutores³. Algumas das vantagens da técnica AES está na rápida aquisição de dados (~5 min), limite de detecção de 5-50 Å da profundidade da superfície, alta resolução espacial^{4,5} e capacidade de detectar quase todos elementos, exceto He e H. A alta resolução espacial está relacionado ao poder de colimação do feixe de elétrons, o mais utilizado, o qual incide no material ocasionando a excitação de elétrons Auger. A análise quantitativa e qualitativa são possíveis com precisão entre 5-30%. Quatro modos de aquisição podem ser aplicados: a) análise de ponto (diâmetro mín. 50-200nm), b) varredura de linhas (*scans line*), c) mapeamento elementar e d) perfilamento de profundidade que combina AES com erosão iônica (*sputtering*) por Argônio, assim AES torna-se uma poderosa ferramenta na investigação do gradiente de concentração e determinação de impurezas nas interfaces. A sensibilidade limite de AES é de aproximadamente 0,1-0,5% de uma monocamada.

O princípio da espectroscopia está em analisar as energias dos chamados elétrons Auger que são emitidos dos sólidos pelo bombardeamento de partículas incidentes (normalmente são usados elétrons com energia entre 2 e 20 KeV). Esse bombardeamento pode causar a ionização de um nível de caroço (figura II.1). Essa situação é instável e os íons revertem-se para um estado de baixa energia por perder parte desta energia potencial preenchendo o buraco de caroço com um elétron mais externo, podendo ocorrer assim duas situações: 1 - a emissão de um fóton (fluorescência de raio-X) ou a transferência de energia para outro elétron de um nível mais externo. Se a energia transferida para esse elétron for

suficiente para transpor a função trabalho, o elétron pode escapar do átomo por uma transição não radioativa, sendo costumeiramente denominado de **Elétron Auger**. Esse elétron sai do átomo com uma energia cinética característica, que ao ser analisada fornece qual o elemento químico procedente.

Figura II.1 – Esquema das transições eletrônicas elementares.

Na emissão de elétrons Auger estão envolvidos 3 níveis de energias⁴⁻⁷. Sendo os níveis atômicos envolvidos K , L_1 e $L_{2,3}$ com respectivas energias E_1 , E_2 e E_3 , dará como resultado para a energia final ou cinética do elétron Auger (E_A), a seguinte expressão:

$$E_A = E_1 - E_2 - E_3 - \phi \quad (\text{II.1})$$

onde ϕ é a energia extra necessária para se remover o elétron do átomo duplamente ionizado.

Os elétrons Auger são providos de nomenclaturas que dependem dos níveis de energia envolvidos⁷. Na figura II.1, por exemplo, a transição ($KL_1L_{2,3}$) Auger corresponde ao buraco inicial no nível K , o qual é preenchido com um elétron do nível L_1 e a conseqüente ejeção de outro elétron do nível $L_{2,3}$ para o vácuo, os sub-índices representam os termos parciais para o momento angular, sendo, neste caso o 1 correspondendo ao s , 2 ao $p_{1/2}$ e 3 ao $p_{3/2}$.

Os elétrons ejetados são detectados e analisados pelo analisador que fornece um espectro da distribuição de energia $E.N(E)$. Porém, devido aos elétrons de fundo, emprega-se o tratamento diferencial $d[E.N(E)]/dE$ para discriminar os picos menos intensos. A figura II.2 mostra o espectro direto e o diferencial para uma amostra de Fe .

A altura do pico diferencial fornece a intensidade do elemento na amostra e a posição correspondente à energia fornece o tipo do elemento químico^{4,5}. Pode-se observar também pequenos deslocamentos na energia para um mesmo elemento, dando assim informações sobre o tipo de ligação química que este realiza na superfície analisada.

A técnica AES utiliza um canhão de elétrons como fonte de ionização, um analisador com espectrômetro e um manipulador de amostra. Podendo utilizar também de um canhão de íons para perfilamento em profundidade. Os analisadores de elétrons mais comuns são o de espelho cilíndrico (CMA) e o analisador hemisférico concêntrico (CHA).

Figura II.2 – *Espectro Auger para o Fe*

II.2.2 - Espectroscopia do Fotoelétrons Excitados por Raio X (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons também é uma técnica muito sensível. Foi desenvolvida pelo grupo de Kai Siegbahn em Uppsala-Suécia nas décadas de 40 e 50, dando o prêmio Nobel de Física em 1981 para o mesmo^{4,5}.

A técnica de XPS consiste da análise da energia dos fotoelétrons emitidos dos sólidos devido a excitação causada pela incidência de raio-X mole^{4,5,7,8}. O raio-X penetra no material interagindo com os átomos da região de penetração (interação via efeito fotoelétrico) causando a emissão dos elétrons, costumeiramente chamados de fotoelétrons.

Estes fotoelétrons são detectados e a análise de sua energia cinética fornece a identificação química da superfície da amostra. A energia cinética é dada por:

$$E_K = h\nu - E_L - E_\phi \quad (\text{II.2})$$

onde $h\nu$ é a energia do raio-X incidente, E_L a energia de ligação do orbital do qual o elétron foi emitido e E_ϕ a função trabalho do analisador. A quantização dos níveis de energia permite uma distribuição de energia cinética em picos discretos referente as camadas fotoionizadas de cada átomo.

A posição dos picos das energias dos fotoelétrons de caroço nos dá a informação sobre a espécie de elemento presente na amostra. A área sob os mesmos nos informa sobre a concentração desses elementos. O deslocamento dos picos traz informações sobre a química da superfície, pois as energias de ligação dos níveis de caroço dos átomos são afetados pelo tipo de ligação, estado de oxidação, sítio da rede, etc, provocando um deslocamento de 0,1-10 eV na energia dos foto-elétrons. Um espectro de XPS pode conter elétrons Auger contribuindo para a análise. Na figura II.3 observa-se um espectro da superfície obtido de uma amostra semicondutoras sem a limpeza superficial.

Os analisadores de fotoelétrons mais usuais são os mesmos mencionados para AES. Com isso, uma mesma câmara de vácuo pode compartilhar tanto XPS quanto AES.

Figura II.3 – Espectro de XPS de uma Superfície de GaAs.

As fontes de raio-X para análise XPS mais comuns empregam as excitações das linhas K_{α} do **Al** e **Mg** ($h\nu=1486,6$ e $1253,6$ eV, respectivamente).

Como as espécies detectadas são elétrons, as informações sobre a penetração são determinadas pela profundidade de escape desses elétrons no material analisado. Assim como em AES, XPS constitui uma técnica de superfície altamente sensível, pois utiliza elétrons de baixa energia (10-1500 eV), os quais são ideais para análise de superfície, pois seu caminho livre médio são de poucas camadas atômicas (5-30 Å).

O grande mérito de XPS está no fato de não danificar a superfície da amostra quando analisada e também das condições estruturais das amostras serem mantidas.

Os componentes para análise por XPS são: uma fonte de raio X, um analisador de elétrons, um manipulador de amostras. Pode se usar também um canhão de íons para análise em profundidade como em AES. XPS exige Ultra-Alto Vácuo ($<10^{-9}$ Torr).

II.2.3 - Espectroscopia de Fotoelétrons Excitado por Ultra-Violeta (UPS)

É uma técnica similar a XPS, diferenciada apenas pela fonte de radiação eletromagnética. A espectroscopia de fotoelétrons excitado por ultravioleta (*Ultra-Violet Photoelectron Spectroscopy* - UPS) utiliza radiação na região ultravioleta do espectro. Uma fonte convencional para isso é a lâmpada de descarga de He ($h\nu = 21,2$ e $40,8$ eV para He I e He II, respectivamente). Esta radiação de baixa energia geralmente resulta na geração de elétrons de valência ao invés de elétrons de caroço como em XPS. Em consequência, UPS gera informações sobre ligações químicas entre os átomos^{4,5}.

II.2.4 - Difração de Elétrons de Baixa Energia (LEED)

Nem sempre apenas as informações sobre o tipo ou a quantidade de elemento que o material contém é suficiente. Além disso, faz-se necessário saber como esses estão arranjados. A difração de elétrons de baixa energia (*Low Energy Electron Diffraction* - LEED) é capaz de determinar as posições atômicas desses elementos na superfície.

II.2.5 - Espectrometria de Massa de Íons Secundários (SIMS)

A técnica de espectrometria de massa de íons secundários consiste em analisar os íons formados a partir de uma superfície, pelo bombardeamento de um feixe energético

denominado primário. Esse feixe primário poderá ser elétrons, átomos neutrons, fótons (raio laser) ou íons. Os feixes de íons mais utilizados são: O_2^+ , N_2^+ , Ar^+ , Ar^{+2} , Xe^+ , Cs^+ , etc.

Os íons penetram no material a ser analisado e transferem parte de sua energia cinética por colisões tipo bola-de-bilhar ao longo da penetração causando um efeito cascata. Algumas dessas colisões retornam à superfície ocasionando a emissão de átomos ou moléculas. Esses elementos emitidos são denominados como feixe secundário, podendo ser átomos neutros ou ionizados, moléculas ou aglomerados de moléculas neutras ou ionizadas. Apenas elementos ionizados participam da análise. Essa técnica é grandemente poderosa pela sua alta sensibilidade de detecção (chegando até a ordem de ppm), alta resolução em profundidade e por fornecer uma detalhada análise química, pois permite a análise de moléculas ou fragmentos dessas²⁻⁵.

II.3 – Aplicações das Técnicas em Dispositivos Semicondutores

O uso da técnica SIMS em semicondutores permite a detecção de impurezas com concentrações em até $10^{14} / \text{cm}^3$, como já observado na implantação de Boro em Si. SIMS possui uma alta resolução em profundidade ($>3\text{\AA}$), permitindo estudos das interfaces semicondutoras, como por exemplo, as impurezas ou reações químicas, as quais podem mudar as características da junção.

Apesar das técnicas das quais empregam a excitação do elétrons não fornecerem informações da profundidade da amostra, pode-se acoplar ao sistema um canhão de íons para essa finalidade. Em AES, aplica-se o feixe de íons simultaneamente durante a análise. Para XPS, remove-se camadas completas da superfície na profundidade desejada e em seguida faz-se a análise. Muitas vezes se utiliza de duas ou mais técnicas, complementando a análise.

Tomamos como exemplo o contato **Au** (como metalizador) em **GaAs**. Nem sempre um modelo de uma simples junção abrupta metal-semicondutor é adequado para explicar a condução elétrica. Essa pode conter óxido, impurezas ou reações químicas entre os elementos metal-semicondutor causados pelas condições de crescimento. Esses problemas são muito bem analisados aplicando as técnicas de análise de superfícies.

A figura II.4 apresenta uma análise composicional em profundidade por AES, evidenciando uma larga região de transição e a inclinação da linha do perfil de profundidade evidencia as reações químicas entre os elementos. Os processos químicos envolvidos nessa região são melhores analisados pelas técnicas SIMS e XPS, as quais complementam AES. A figura II.5 mostra o perfil em profundidade por SIMS da mesma interface. SIMS indica a possibilidade de uma reação entre o **Au** e **Ga** na região central da transição, mostrado pelas linhas com pouca declividade ($\sim 30 \text{ \AA}$ de largura)

Figura II.4 – Espectro AES para uma junção Au-GaAs. Ref. 3

para cada elemento. Esse dado é possível graças a alta resolução em profundidade da técnica SIMS. Enquanto para AES a profundidade de escape para os elétrons Auger do Au (2.024 eV) é de 50Å, a resolução para SIMS é 5Å. Analisando o filme de Au por XPS obtém-se o espectro da figura II.6 com um pico correspondente à transição $4f_{7/2}$ em 83,8eV e um $4f_{5/2}$ em 87,3eV.

Figura II.5 – Espectro de massa de uma junção Au-GaAs. Ref. 3

Figura II. 6 – Espectro de XPS de uma junção de Au-GaAs. Ref. 3

Uma análise no ponto α , indicado na fig. II.5, mostra um pico duplo $4f_{7/2}$ e um pico duplo $4f_{5/2}$ sendo um $4f_{7/2}$ fundamental (83,8eV) e outro $4f_{7/2}$ deslocado de 1,2eV (85eV), igualmente um pico $4f_{5/2}$ fundamental (87,3eV) e outro $4f_{5/2}$ deslocado de 1,2eV (88,5eV), evidenciando assim a reação do Au com Ga. No ponto β , próximo a região central de transição, é observado apenas um pico $4f_{7/2}$ deslocado de 1,2eV e outro $4f_{5/2}$ também deslocado de 1,2eV. Este deslocamento químico, causado pelas variações na blindagem eletrostática sofridas pelos elétrons de caroço quando os elétrons de valência do átomo de interesse são atraídos ou repelidos, corresponde ao composto Ga_2Au .

Existem outras técnicas em análise de superfície igualmente importante para solucionar os problemas que inibem o desenvolvimento dos dispositivos semicondutores. O

grande desenvolvimento comercial desses equipamentos tem contribuído para esse desenvolvimento.

Na tabela II.1 a seguir compara-se as principais técnicas de Análise de Superfície dependentes de UHV.

Tabela II.1 – Comparação entre as principais técnicas de Análise de Superfícies. Ref. 3

	AES	SIMS	XPS	UPS
Sonda	elétron	Íon	raio-X	Ultravioleta
Espécies detectadas	elétron	Íon	elétron	Elétron
Resolução espacial	>100	<0,5µm	10 ¹ -10 ³ µm	10µm
Resolução em profundidade	5-60 Å	>3 Å	5-60 Å	5-60 Å
Sensibilidade de detecção	0,1%	<0,001%	0,1%	0,1%
Quantitativa	++	+	+++	—
Mapeamento	+++	++	—	—

Podemos complementar que a técnica SIMS tem o mérito de detectar todos os elementos químicos.

III - A TÉCNICA DE SIMS

III.1 - Introdução

A espectroscopia de elétrons dominou a análise de superfície até os meados dos anos 60⁸. Com destaques para XPS e AES, onde XPS é utilizado para análise elementar quantitativa acima de 0,1% de um nível de monocamada, enquanto AES se destaca pela sua alta resolução espacial, até 20nm, devido a focalização do feixe de elétrons o qual é utilizado como radiação de ionização. A vantagem de XPS é informação química (estado de oxidação) do elemento. A sensibilidade dessas técnicas para análise da superfície está no fato dos elétrons emitidos dos orbitais atômicos dos elementos nos sólidos poderem viajar curtas distâncias antes de serem espalhados, devido ao livre caminho médio. Eles escaparão dos sólidos somente se originarem de duas a vinte camadas da superfície.

A técnica de XPS tem habilidade em fornecer informações químicas através da análise do deslocamentos das energias dos elétrons causados pela energia de ligação do elemento ao material, porém esses deslocamentos às vezes são pequenos ou imperceptíveis, resultando em informações imprecisas ou errôneas. Existe ainda uma crescente demanda no que se refere a sensibilidade elementar. Análise de concentrações em parte por milhão

(p.p.m.) ou até parte por bilhão (p.p.b.) tem sido requeridas. E a necessidade de analisar o topo da superfície (somente as primeiras camadas) também é crescente. Apesar da espectroscopia de elétrons estar bem desenvolvida e madura, existem requisitos difíceis de serem satisfeitos.

A técnica de caracterização por espectrometria de massa tem sido bem sucedida nos últimos anos. Ela fornece informações sobre a composição elementar e detalhes da estrutura química dos materiais, o qual tem revolucionado a bioquímica e a química orgânica.

Em técnicas de análise de materiais sólidos e análise de superfícies dos mesmos, no que se refere a espectrometria de massa, SIMS obteve o maior desenvolvimento nos últimos vinte anos, pois é capaz de fornecer tanto a sensibilidade superficial quanto a elementar.

III.2 - SIMS

A espectrometria de massa de íons secundários consiste do bombardeamento de uma superfície por um feixe iônico de alta energia, chamado primário, onde este transfere parte de sua energia cinética por choques elásticos e inelásticos para os átomos da rede, produzindo uma cascata de colisões atômicas. O resultado é a emissão de íons secundários com baixa energia, cujas massas podem ser analisadas espectroscopicamente^{2-5,7,8}.

Essa técnica é basicamente uma aplicação do fenômeno “sputtering” já conhecido desde os anos de 1890¹. A técnica SIMS é reconhecida como a técnica de mais alta

sensibilidade para análise elementar^{2-5,8} sendo bastante utilizado nas investigações de dispositivos semicondutores.

O feixe primário pode ser constituído por elétrons, íons, neutrons ou fótons, enquanto o secundário pode resultar em elétrons; fótons; espécies neutras, átomos ou moléculas; íons, monoatômicos ou grupo de átomos. Porém são as espécies iônicas que farão parte da análise.

III.3 - Histórico

Bombardeando uma superfície de metal por íons primários num tubo de descarga, Joseph John Thomson observou em 1910 a emissão de íons secundários positivos. Porém, somente em 1831 que Woodcock publicou o primeiro espectro de íons secundários negativos ao bombardear NaF e CaF_2 com íons Li^+ a 500 eV. Vierbock e Herzog em Viena são apontados, em 1949, como os primeiros a construírem um instrumento moderno para SIMS e obterem um espectro de massa de íons secundários de óxidos e metais. Nos anos 50 Hönig e colaboradores desenvolveram, nos laboratórios da RCA, um instrumento SIMS o qual foi usado extensivamente, mas foi nos anos 60 que se iniciou um rápido progresso devido a Liebl e Herzog terem desenvolvidos dispositivos ópticos para íons^{4,8,9}.

Os primeiros espectrômetros trabalhavam de um modo conhecido como *SIMS Dinâmico*, onde um alto feixe primário era exigido para obter uma alta densidade do secundário e assim ser capaz de detectar elementos em parte por bilhão. Devido a grande taxa de remoção das camadas atômicas por segundo, essa técnica é não propriamente uma análise de superfície^{4,9} e sim um perfil da profundidade⁸. Nos anos 70 Benninghoven

mostrou ser possível uma verdadeira análise de superfície por SIMS. Adaptando a técnica, a integridade da superfície era mantida em tempo mais que suficiente para a análise^{4,8,9}. Esse modo de operação usa uma densidade de corrente do feixe primário não excedendo $5\text{nA}/\text{cm}^2$ com 1nA de corrente ou menos⁴. Como consequência *SIMS Estático (SSIMS)*, como é conhecido, exige sensibilidade muito alta do sistema de detecção. Modernos filtros de massa de alta-transmissão e equipamento contador de pulsos possibilitam satisfazer as condições de SSIMS. A importância de SSIMS como técnica em análise de superfície está na condição de oferecer estudos não só da composição elementar mas também da estrutura química da superfície, devido à emissão de aglomerados iônicos tanto quanto íons elementares, tornando assim uma técnica muito viável no uso em materiais orgânicos.

No decorrer dos últimos anos a técnica sofreu outras modificações para cada situação e condição exigida. Como exemplo, se a superfície é isolante ocorre uma flutuação no espectro de massa devido ao acúmulo de cargas. Um bombardeamento com elétrons de baixa energia neutralizará esse efeito. Sendo uma superfície delicada, pode-se utilizar elétrons como feixe primário. Ainda, se for utilizado partículas neutras como feixe primário, o problema de cargas nas amostras isolantes será grandemente reduzido.

Muitas outras modificações podem ser mencionadas, porém recentemente tem havido um rápido progresso na utilização de *Lasers* pulsados, no UV, para vaporizar e ionizar micros volumes dos sólidos para análises⁸.

III.4 – Ejeção de Elementos da Superfície por Bombardeamento Iônico

Uma análise do espectro de massa revela os elementos presentes na superfície. A composição do volume é obtido por continuar a bombardear e assim erodir a amostra e simultaneamente obter espectros em várias profundidades.

No monitoramento da intensidade de um ou mais picos em função do tempo de bombardeio, têm-se um perfil da concentração em profundidade. Imagens da superfície geradas pelos íons secundários informam sobre a distribuição lateral dos elementos sobre a superfície em uma dada profundidade². Isso é obtido ou por fazer uma varredura com o feixe primário sobre a amostra (Imaging Microprobe) ou bombardear uma determinada área com um feixe largo (Ion Microscope)⁸.

Para análise por SIMS a superfície é bombardeada por íons pesados de baixa energia (0,5-20 KeV) tais como o O_2^+ ou Ar^+ . Podemos escrever a taxa de remoção Y (cm s⁻¹) na amostra por:

$$Y = \frac{I_p}{A_p} \cdot \frac{S}{N} = D_{Ip} \cdot \frac{S}{N}. \quad (III.1)$$

onde I_p é o fluxo de íons primários (íons s⁻¹), A_p a área bombardeada (cm²), S o rendimento de sputtering da amostra (átomos/Íons primários), N a densidade atômica da amostra (átomos.cm⁻³) e D_{Ip} a densidade do fluxo de íons primários (íons s⁻¹ cm⁻²). Valores característicos para SIMS estático são de $D_{Ip} = 1$ nA cm⁻² dando como resultado para a taxa de “sputter” 12µms⁻¹, assumindo $S=1$ e $N= 5.10^{22}$ átomos cm⁻³. Para SIMS dinâmico exige-se uma corrente de íons primário entre 10⁻¹¹-10⁻⁵A e uma área de bombardeio de 1µm²-1mm² tal que a densidade da corrente do primário seja em torno de 1mA cm⁻², resultando assim numa taxa de remoção de 4,5µm.hr⁻¹.

Define-se S como a quantidade de material removido da amostra por íons incidente. Ele depende de muitos parâmetros tais como a massa, energia e ângulo de incidência do íon primário, massa e energia de ligação da superfície dos átomos da amostra, estrutura cristalina, orientação da rede, rugosidade da superfície^{2,4,8} e outros.

Em geral S cresce com a energia do feixe primário e com a massa da partícula primária, porém o aumento está longe de ser linear em outros parâmetros. Com energias maiores que 10 KeV um máximo de S entre 1 e 10 é alcançado. S é também função do ângulo de impacto, com um valor máximo obtido em torno de 60° em relação a normal à superfície em consequência da máxima deposição da energia de impacto na camada superficial.

III.5 – SIMS Dinâmico

SIMS dinâmico é uma ferramenta viável para a análise de materiais semicondutores, pois possibilita a determinação da variação em profundidade da distribuição de elemento-traço de requerimento primário. Por essa razão e pela característica da técnica em detectar elemento de baixa concentração (ppm) que SIMS Dinâmico foi escolhido. Devido ao tipo de analisador usado (quadrupólo) o sistema montado permite operar no modo Estático caso haja interesse.

III.5.1 - Instrumentação

A instrumentação básica requerida no sistema SIMS são: um canhão de íons, como fonte de íons primários; um espectrômetro de massa, para a detecção de íons secundários;

um sistema de aquisição de dados e um ambiente de alto vácuo para o canhão e o espectrômetro.

III.5.1.1 - Canhão de íons

O SIMS dinâmico requer uma densidade uniforme de corrente. Uma análise feita em 1mm^2 de área pode ser feita com uma corrente de 10^{-6}A , aceitável para uma taxa de erosão (>1 monocamada s^{-1}). Radiação uniforme, juntamente com alta corrente, possibilita uma erosão uniforme da superfície. Alta energia do feixe ($>5\text{ KeV}$) geralmente é usada para dar grande taxa de remoção e também para obter um feixe altamente focado.

O canhão de íons para aplicação em SIMS consiste de uma fonte de íons, uma coluna óptica de íons para focar e defletir os mesmos e um filtro de massa para assegurar a pureza do feixe. Após a ionização dos elementos, os mesmos podem ser acelerados para a amostra pela aplicação de uma voltagem (0,5-30 KV) entre dois pontos. O filtro de íons seleciona os elementos de diferentes cargas ou massas para que haja um feixe uniforme e como consequência uma taxa de remoção também uniforme. E, ainda, para que esses elementos diferenciados não sejam adsorvidos na amostra interferindo na análise da mesma. Caso gás Argônio seja usado, por exemplo, apenas o Ar^+ fará parte do feixe, enquanto espécie como Ar^{2+} e Ar_2^+ são eliminados. Quando o canhão se utiliza de cátodo quente para a produção de elétrons ionizadores, gases inertes (Ar ou Xe) e ultra puros devem ser utilizados para não danificar o mesmo, enquanto gases como O_2 só poderão ser utilizados em canhões a cátodo frio.

III.5.1.2 - Espectrômetro de Massa

A técnica SIMS dinâmica utiliza-se de dois tipos de espectrômetro de massa, o quadrupólo ou seletor magnético. O espectrômetro de massa tipo quadrupólo é de uso comum em SIMS dinâmico ou estático, enquanto o espectrômetro de seletor magnético é somente usado para sistema SIMS dinâmico.

O tipo setor magnético consiste em analisar as dispersões das massas dos íons. Quando partículas carregadas movem-se através de um campo magnético, elas experimentam uma força ortogonal entre a direção do movimento e a linha de fluxo magnético, dando como resultado uma trajetória circular.

O raio dessa trajetória depende da velocidade inicial do íon. Como todos os íons são acelerados por um mesmo potencial a velocidade dos mesmos depende da razão massa/carga, ocorrendo uma separação de íons de diferentes massas.

Em nosso sistema SIMS utilizamos um analisador do tipo quadrupólo que consiste de quatro barras cilíndricas e paralelas. Um potencial constituído de uma componente constante (d.c.) mais uma componente oscilante (r.f.) é aplicado a um par de barras. Uma mesma voltagem, porém de sinal oposto, é aplicado no outro par. O resultado do campo elétrico gerado permitirá que íons de uma dada razão carga/massa entrem no quadrupólo para seguir uma trajetória oscilatória e estável entre as barras chegando ao detetor. Quanto aos outros íons que entram no quadrupólo, estes são forçados a seguir uma trajetória instável de amplitude crescente, colidindo assim com a barra e não chegando ao detetor. Selecionando outras amplitudes de voltagens de tal maneira que suas razões permaneçam constante, permitirá que outros elementos cheguem ao analisador possibilitando uma varredura para todas as massas possíveis até um dado limite. Para isso os íons têm de gastar

um tempo suficiente para atravessar as barras, suas energias não devem exceder $\sim 10\text{eV}$ e o comprimento das mesmas tem de ser relevante^{2,4,8}.

III.6 - SISTEMA DE VÁCUO

A técnica SIMS exige alto vácuo por duas razões distintas: 1 - para evitar o espalhamento dos feixes primário e secundário; 2 - Evitar interferência nas medidas devido a adsorção de gases sobre a superfície da amostra. O primeiro desses requerimento é o menos restrito, pressões de 10^{-5} Torr são suficientes para permitir um longo caminho livre médio (10 m) comparado ao caminho percorrido pelo feixe, que é <10 cm. A segunda razão está relacionada à formação de camadas de gases residuais na superfície. A 10^{-10} Torr leva-se aproximadamente 10^4 segundos até que uma monocamada seja adsorvida sobre uma superfície⁴, porém a pressão de 10^{-6} Torr uma monocamada formará em 1 segundo⁹. (Ver apêndice A)

Em análises SSIMS, uma pressão de $\sim 10^{-9}$ Torr é necessária para fornecer um tempo adequado para completar o experimento livre de impurezas na superfície. Diferentemente, no experimento SIMS Dinâmico, onde diversas monocamadas/segundo são removidas, pressões maiores são permitidas. Porém se o perfilamento é para detectar baixas concentrações de elementos que também estejam presentes no gás residual, pressões menores se fazem necessárias.

Com o objetivo de montar um sistema SIMS para aplicação em amostras semicondutoras crescidas pela técnica MBE, o projeto inicial é o sistema de vácuo.

O sistema de vácuo para análise de superfícies consta basicamente de uma câmara principal, uma outra câmara chamada de secundária, uma linha de transferência, um manipulador de amostras e logicamente um conjunto de bombas de vácuo compatível.

No capítulo seguinte faremos uma descrição do sistema de vácuo projetado e construído para o desenvolvimento da técnica SIMS.

IV – CONSTRUÇÃO DO SISTEMA DE VÁCUO

IV.1 – Introdução

A escolha do material para a construção do sistema de vácuo é uma parte importante do projeto. Tem de ser levado em conta a sua resistência mecânica, seu ponto de fusão, sua taxa de dessorção e sua permeabilidade para os gases.

Muitas vezes é preciso aquecer a câmara a altas temperaturas para haver a degaseificação de muitas substâncias na parede interna, principalmente água, e posteriormente bombeá-las para o meio externo. A parede da câmara tem de se mostrar impermeável, até mesmo para moléculas diminutas, como a dos gases He e H₂. Uma tendência de muitos materiais em baixa pressão é dessorver muitos dos seus elementos, porém isso será prejudicial para um ambiente de UHV. O aço inóx mostra ser o material mais conveniente a ser utilizado¹¹. Não há variação de volume devido a diferença de pressão e este possui baixo índice de dilatação térmica. Outra vantagem do aço inóx está no fato de os elementos deslocados da amostra não reagirem com o mesmo, o que causaria uma contaminação da câmara a medida que posteriormente esses fossem sendo liberados. (Ver apêndice B).

Na execução do projeto do sistema de vácuo foi utilizado o aço inóx 304. O sistema consiste de uma câmara principal, onde é anexado o canhão de íons, o analisador e o manipulador de amostras. É neste ambiente que será realizado o experimento. No sistema há também uma câmara denominada de secundária, que permite a rápida inserção da amostra no ambiente de UHV.

Atingir UHV é uma tarefa que demanda tempo. Quando se consegue um ambiente limpo o suficiente, a intenção é mantê-lo assim. Existem necessidades constantes de contato do meio interno com o meio externo, como por exemplo a troca de amostras. Porém, uma maneira de minimizar esse efeito, ou seja, a “quebra” de vácuo, está na câmara secundária.

Nosso sistema utiliza duas câmaras separadas (detalhes técnicos do sistema estão presentes no apêndice C) por uma Válvula tipo gaveta. A principal possui uma bomba iônica para UHV ($P < 10^{-8}$ Torr) e a secundária uma turbo-molecular juntamente com uma mecânica tipo palheta. Com a válvula gaveta aberta faz-se um pré-vácuo por ligar a bomba mecânica e em seguida a turbo (a turbo depende da mecânica, pois ela só opera a partir de 10^{-1} Torr). Quando o vácuo atinge o limite estabelecido pela turbo (10^{-7} Torr), fecha-se a válvula e liga a bomba iônica que está conectada na primária, estabelecendo assim o UHV na mesma.

Para introduzir a amostra na câmara principal, o pré-vácuo da secundária é desfeito, a amostra é colocada na linha de transferência por uma janela da mesma. Com a janela fechada, estabelece o vácuo limite pela turbo na seqüência de bombeamento: mecânica-turbo. Só assim abre-se a válvula de acesso à principal onde a amostra é transferida. Fechando a válvula após a transferência, aguarda-se o restabelecimento do UHV pela iônica (aproximadamente 1 hora), pois o mesmo tem uma ligeira queda devido a diferença de pressão entre uma câmara e outra. Porém o volume da secundária é menor, o que

permite um rápido estabelecimento do UHV pela iônica. Percebemos que estabelecido o UHV na câmara principal, não será mais necessário partir da pressão atmosférica sempre que há necessidade da troca das amostras, pois caso contrário teria que se esperar muitas horas ou até dias para re-estabelecer o vácuo exigido pelo experimento.

Ao construir as câmaras para o sistema de UHV, teve-se o cuidado com o formato das bordas. Essas devem possuir formas arredondadas para as moléculas não ficarem retidas entre as quinas das paredes. A posição do analisador e do canhão foram projetados para permitir que o feixe incida a um ângulo de 50° em relação à normal da superfície da amostra com uma distância variável de 3-55mm com o auxílio do manipulador de amostras $xyz\theta$, porém o que determina a distância do canhão à amostra é a especificação do fabricante do mesmo. A entrada do analisador fica sobre e próximo a amostra, permitindo a entrada dos íons secundários logo após a sua remoção da superfície.

O ângulo de incidência tem um efeito crucial na produção das partículas secundárias quanto na sua distribuição angular⁴. Para incidência normal tem-se a chamada distribuição espacial “coseno”. desde que se represente o fluxo das partículas deslocadas por um vetor radial ao ponto de impacto. Ele varia com o coseno do ângulo polar. É possível produzir a mesma taxa de partículas deslocadas com um feixe primário menos energético se o incidirmos obliquamente, pois o deslocamento é função do ângulo de incidência e da energia do feixe. entre outros fatores. Porém, para essa situação a distribuição espacial das partículas secundárias não serão tipo coseno e sim o da direção oposta ao feixe incidente. Por isso a amostra é posicionada entre o canhão e o analisador para uma boa performance.

IV.2 – Componentes Utilizados no Sistema SIMS

IV.2.1 - Canhão de Íons (fonte de íons)

A fonte de íons utilizada é da **VG Microtech Ex 05**. É uma fonte de alta performance apropriada também para uso como fonte de erosão (*etching*) em Auger, experimentos por XPS, Espectroscopia de Massa de Neutrons Secundários (SNMS) e experimentos de Espalhamento de Íons de Baixa Energia (LEIS)¹².

Esse canhão possui uma fonte ionizadora por impacto de elétrons, podendo ser usado com gás inerte para prover um feixe de íons com energia entre 0,1 a 5 KeV. A fonte de íons está equipada com dois filamentos, os quais, porém, permitem o uso somente com gás inerte de alta pureza.

IV.2.1.1 - Bombeamento diferencial

O canhão Ex 05 exige um bombeamento diferencial para a admissão do gás para a ionização. O gás é suprido para essa região via uma válvula* de entrada de gás de um suprimento de alta pressão (>1 atm). O bombeamento diferencial se dá pela conexão de uma bomba turbo-molecular à fonte de ionização, onde os elementos não ionizados ou o excesso de gás são eliminados para fora do sistema, não participando da análise, e com isso é mantido o UHV na câmara durante a operação.

O gás requerido para o canhão de íons necessita de uma alta pureza, $\geq 99,999\%$ para o caso do Argônio. Isso é necessário para o aumento do tempo de vida médio do filamento da fonte e para que elementos contaminantes não sejam implantados à superfície da amostra, ocasionando assim dados incorretos

* Válvula de precisão para o controle de entrada do fluxo de gás ao canhão - da VG.

Certificar-se da pureza do gás não garante um feixe primário livre de contaminantes. Os elementos retidos no tubo condutor à fonte serão prejudiciais a medida que entram na fonte. Para garantir a pureza do feixe, é necessário uma seqüência de bombeamento, o qual descreveremos a seguir.

IV.2.1.2 - Esquema da Seqüência de Bombeamento para Operação da Fonte de Íons

A figura IV.1 ilustra a montagem recomendada para a admissão do gás na fonte. Inicialmente apenas com a válvula 3 aberta e as demais fechadas, inicia-se o evacuamento dos tubos condutores. Estabelecido o vácuo, abre-se cuidadosamente a válvula 1 para estabelecer um fluxo contínuo de gás por uns poucos minutos, para certificar da descontaminação, na medida do possível. O cuidado de se manusear a válvula 1 no processo de descontaminação está no fato de utilizarmos a bomba turbo-molecular, que por sua alta rotação de operação (~45.000 rpm), um aumento brusco da pressão sobre a mesma danificaria as palhetas da turbina.

Terminado o processo, fechando a válvula 3 e abrindo as demais, a 5 permanece fechada, a fonte pode ser operada com segurança. O controle do fluxo de entrada é mantido pela válvula 2 por ser

Figura IV.1 – Esquema do Bombeamento diferencial para operação do Canhão

altamente precisa, sendo também um dos motivos que leva a necessidade da descontaminação dos condutores, pois uma pequena partícula pode obstruir o seu orifício de entrada do gás. A válvula estando fechada opera com vazão mínima de 10^{-14} l/s e com máxima de 10^{-3} l/s estando totalmente aberta.

Em nosso sistema de vácuo utilizamos a mesma bomba turbo da câmara secundária para efetuar o bombeamento diferencial e para a limpeza dos tubos de admissão do gás.

Isso é possível devido as seqüências dos processos serem independentes. Já tendo fechado a válvula gaveta, pode-se dar o início ao bombeamento para a limpeza dos tubos de condução do gás, em seguida, inicia-se o bombeamento diferencial.

IV.2.1.3 - Especificações Técnicas

O Ex 05 opera com alta voltagem entre 0,1-5 KV, obtendo uma corrente de emissão em até 10 mA a 5 KV, sendo a mínima de $6\mu\text{A}$. Para uma distância de trabalho de 15mm, tem-se uma largura mínima do feixe $< 120\mu\text{m}$ a 5 KV, dando uma densidade de corrente $> 50 \mu\text{Amm}^{-2}$. O Ex 05 pode varrer uma área xy no máximo 5mm x 5mm a 5 KV e 30mm de distância da amostra¹².

IV.2.2 - O Espectrômetro de Massa

O espectrômetro de massa utilizado é o SQ300 da VG (vide apêndice D). É instalado em um ambiente de vácuo (melhor que 10^{-5} Torr) e composto por três itens em separado com funções distintas, sendo eles: a fonte de íons, o analisador de massa e o detector de íons. A fonte de íons gera íons positivos por bombardear as moléculas com elétrons gerados no seu filamento. Os íons gerados são analisados no filtro de massa (analisador de massa) com base na sua razão m/e , onde m é a massa e e a carga do mesmo. Íons transmitidos chegam ao detector gerando pulsos para um amplificador externo¹³.

A fonte de íons é utilizada para a análise de gás residual (*Residual Gas Analysis* - RGA). Ao atingir o vácuo requerido para o experimento, é preciso verificar quais as substâncias presentes e suas proporções na câmara de análise. Com essa informação evita-se interpretações errôneas de dados em amostras que possam conter alguns desses elementos em baixa concentração. Quando, porém, se analisa a superfície de uma amostra

ou o seu perfil em profundidade, a análise se dá com base nos elementos que chegam ao analisador já pré ionizados pelo processo de ejeção ocorrido na amostra pelo bombardeamento iônico.

Na câmara de análise implantamos um analisador também tipo quadropólo exclusivamente para RGA. A fonte de íons do **SQ300** não será utilizada para essa finalidade.

IV.2.2.1 - O Filtro de Massa

O filtro de massa do **SQ300** é formado por quatro barras de aço inóx cilíndricas e paralelas (daí a denominação quadropólo) com 127mm de comprimento e 6,35mm de diâmetro.

Elas são arranjadas simetricamente tal que r/r_0 é aproximadamente 1,16, onde r é o raio da barra e r_0 o raio do círculo inscrito entre elas, como ilustrado na fig. IV.3, com 5,45mm de diâmetro. Adicionalmente tem-se dois outros filtros de quatro barras de 20mm de comprimento os quais formam o pré e pós filtros.

Com esse arranjo das barras, produz-se um campo aproximado ao de uma superfície hiperbólica para o qual a teoria pode ser estritamente aplicada.

Figura IV.2 – Esquema do Quadrupolo

Os íons são ejetados ao longo do eixo longitudinal. Em um par de barras opostas é aplicado um potencial resultante da combinação de um potencial de rádio frequência (rf) e outro **dc**, resultando num potencial $U + V \cdot \cos.\omega t$, onde U é o potencial **dc** e V a amplitude do potencial **rf**. O mesmo potencial é aplicado no outro par de barras, porém com sinal oposto, como mostrado na figura a seguir.

Figura IV.3 – Esquema da aplicação dos Potenciais

O potencial rf aplicado em cada par de barras tem a mesma amplitude, porém estão defasados de 180° . Durante a varredura da massa a amplitude dessas voltagens são variadas em tipos dentes de serra, tal que, quando Δm (off-set) não é aplicado, a razão rf/dc é constante (aproximadamente 6:1).

A filtragem é resultante da ação do campo elétrico o qual os íons atravessam e descrevem uma complexa trajetória. A voltagem pode ser escolhida tal que apenas íons de uma dada razão m/e sejam transmitidos. Os demais íons serão neutralizados depois de se chocarem nas barras devido a uma trajetória instável de oscilação com amplitudes sempre crescente, determinada pelos parâmetros U , V e ω .

As forças atuantes aos íons podem ser escritas como:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + \frac{2e(U + V \cos \omega t)}{r_o^2} x = 0 \quad (\text{IV.1})$$

$$m \frac{d^2 y}{dt^2} + \frac{2e(U + V \cos \omega t)}{r_o^2} y = 0 \quad (\text{IV.2})$$

para um ponto de coordenadas $(x, y \text{ e } z)$ no filtro, onde z é o eixo central e x, y são normais ao eixo das barras.

Essas equações podem ser escritas na forma geral como:

$$\frac{d^2 x}{d\theta^2} + (a + 2q \cos 2\theta)x = 0 \quad (\text{IV.3})$$

$$\frac{d^2 y}{d\theta^2} + (a + 2q \cos 2\theta)y = 0 \quad (\text{IV.4})$$

onde

$$a = \frac{8eU}{mr_o^2 \omega^2} \quad \text{e} \quad q = \frac{4eV}{mr_o^2 \omega^2}$$

Resolvendo simultaneamente as equações (IV.3) e (IV.4) têm-se duas soluções possíveis, instável ou estável. A solução estável descreve o caminho em que a máxima distância de desvio do eixo z seja menor que r_o , então os íons atravessam o analisador. A solução instável pode ser representada graficamente em um diagrama de estabilidade $a-q$ no qual o local das soluções são formados pelos limites das linhas descritas pelas equações abaixo:

$$a' = -\frac{q^2}{2} + \frac{7}{128}q^4 - \frac{29}{2306}q^6 + \dots \tag{IV.5}$$

$$a'' = 1 - q - \frac{1}{8}q^2 + \frac{1}{64}q^3 - \dots \tag{IV.6}$$

Figura IV.4 – Pontos de estabilidade (soluções). Ref. 13.

Este diagrama fornece um simples entendimento do princípio de operação do filtro de massa e ilustra o conceito da linha de varredura e da resolução. Uma linha de varredura

representa a variação das voltagens rf e dc tal que a razão permaneça constante. Onde a linha intercepta a região estável, íons são transmitidos na trajetória. O alto gradiente resulta em menor sobreposição e no estreitamento das banda de voltagem para os íons de uma partícula m/e . Na prática, o gradiente é determinado pelo controle da resolução o qual seleciona a componente dc. Em adição uma pequena compensação dc possibilita que a resolução do instrumento possa ser ajustada.

Figura IV.5 – Relação entre as voltagens para a determinação da resolução. Ref.13.

A resolução para os potenciais rf e dc requeridos para a transmissão dos íons de uma massa particular é dado pelas equações abaixo:

$$V = 7,219mf^2r_o^2 \quad (IV.7)$$

$$U = 1,212mf^2r_o^2 \quad (IV.7)$$

onde **m** é dado em *u.m.a.*, **f** em *MHz*, **r** em *cm* e **V**, **U** em *Volts*.

IV.2.2.2 - Descrição da Fonte RGA (Ametek)

A fonte de íons é construída em aço inox, tântalo e material cerâmico. Elétrons emitidos termicamente do filamento são lançados na câmara de ionização. A existência de um escudo no filamento atua como um refletor de elétrons, ajudando no processo de ionização por causar a oscilação dos elétrons na câmara de ionização.

Os elétrons ao atravessarem essa câmara sofrem colisões com moléculas nesta região e formam íons positivos. Estes íons são extraídos do local da ionização pelas lentes de íons focados e são ejetados diretamente ao filtro e placa no analisador. A energia do elétron é determinada pela diferença de potencial entre o filamento e a câmara de ionização, sendo de aproximadamente 70V. Uma voltagem dc é aplicada ao filamento para produzir uma corrente característica de 3,8A, causando uma corrente elétrica de emissão térmica de 1mA. O analisador possui um filtro de energia para a separação dos elementos neutros e dos íons de altas energias. Como já mencionado, o RGA do analisador principal não é utilizado para este fim.

IV.2.3 - Outros Componentes

Foram utilizados também uma linha de transferência (1 metro) da marca **Meca 2000** com precisão de $\pm 2.5^\circ$ no ângulo azimutal, acoplada à câmara de introdução. Também da **marca Meca 2000** foi acoplado à câmara principal um manipulador de amostra $xyz\theta$, com precisão de movimento do eixo x e y de $\pm 0,005\text{mm}$.

V - TESTE DOS COMPONENTES DO SISTEMA SIMS

V.1 – Introdução

O sistema SIMS foi testado por etapas. Antes de qualquer experimento ou medidas, a condição do vácuo foi verificada, pois a fonte de íons e o analisador exigem uma pressão máxima em torno de 10^{-5} Torr. As câmaras tendo sido confeccionadas na oficina do IFSC, coube a nós os testes de vazamentos, não só nas conexões flange-flange, mas principalmente das soldas. Tendo solucionado os problemas de vazamento, os quais foram detectados, e estabelecido o vácuo desejado, deu-se início ao teste da fonte de íons e sua calibração e por fim o teste do analisador.

V.2 – Teste das Câmaras de Vácuo

Primeiramente fez-se um teste de vazamento na câmara principal. O teste de vazamento foi feito utilizando o “*Helium Leak-Test*” da marca Balzers. Esse dispositivo constitui-se de um sistema de vácuo o qual é acoplado um analisador de massa, do tipo

quadrupólo, ajustado para detectar apenas Hélio. Tendo um conjunto de bombas mecânica e turbo, permite obter vácuo da ordem de até 10^{-7} Torr em casos favoráveis. Acopla-se esse sistema à câmara a ser testada, quando se atinge o vácuo limite o que se faz é passar um pequeno jato de gás Hélio entre as flanges, nas soldas ou qualquer outro lugar possível de ocorrer vazamento. O vácuo limite é estabelecido quando a pressão da câmara se estabiliza, seu valor depende da presença de furos ou não e se existir, logicamente dependerá das suas proporções.

Quando há vazamento em um dado local, ao se aproximar o jato de gás Hélio esse penetra na câmara, devido à diferença de pressão, é bombeado até o analisador de massa, acusando o vazamento.

As razões de se usar o gás Hélio para este fim estão nos fatos de ser inerte e de baixa concentração na atmosfera. Com isso, o Hélio detectado no quadrupólo certamente proveu do jato em questão. Outra razão é o seu pequeno tamanho molecular, o que possibilita detectar furos microscópicos.

Tendo obtido resultados satisfatório, deu-se início ao teste de vazamento na câmara secundária. Foi detectado um furo em um ponto numa das soldas. Essa solda foi refeita e a câmara submetida novamente ao teste, onde obtivemos resultados satisfatórios.

Após os testes houve a limpeza de ambas as câmaras e suas conexões. Elas foram lavadas com água e detergente, em seguida submetidas ao aquecimento de 300°C para a evaporação das moléculas de água. Após o esfriamento houve uma limpeza final com acetona, tomando-se os devidos cuidados com a manipulação.

Testamos em seguida a bomba turbo antes do acoplamento definitivo na câmara secundária. Finalmente conectamos as câmaras entre si pela válvula gaveta, as bombas e os demais dispositivos, como os tubos do bombeamento diferencial, as janelas, o medidor de

vácuo, etc. O sistema montado definitivamente foi submetido ao teste geral e final de vazamento, onde obtendo-se bons resultados.

Durante o bombeamento inicial foi feito o aquecimento das câmaras e conexões, a uma temperatura de aproximadamente 200°C (“backing”), por um período máximo de 48 horas, para a eliminação dos resíduos de água no sistema. Após 15 horas do final do “backing”, o sistema atingi uma pressão de 10^{-7} Torr. Fechando-se a válvula gaveta e ligando-se a iônica, a pressão de início na câmara principal foi de $3 \cdot 10^{-7}$ Torr. Após três dias de bombeamento, chega-se a $8,5 \cdot 10^{-8}$ Torr, atingindo 10^{-10} Torr após a degaseificação dos filamentos do canhão e do analisador de gás residual.

V.3 – Teste do Sistema de Bombeamento Diferencial I

Estando o vácuo da câmara principal, com todas as válvulas fechadas, em $6 \cdot 10^{-9}$ Torr, ao abrir a válvula gaveta 5 (figura IV.1) há um aumento na pressão para $1,8 \cdot 10^{-6}$ Torr. Abrindo também as válvulas 1 e 3 o vácuo cai para $5,4 \cdot 10^{-6}$ Torr. Fechando somente a 1 há uma queda de pressão para $3,5 \cdot 10^{-6}$ Torr, mostrando haver vazamento ou na própria válvula ou no tubo do cilindro de gás.

Aparentemente, com o sistema em funcionamento o que se podia esperar era um fluxo de partículas pelo canhão através da secundária para a primária devido a diferença de pressão existente entre ambas. Apenas com a válvula 4 aberta podemos verificar que a pressão da primária não foi alterada, mostrando assim que o canhão possui uma impedância suficientemente alta para o bom desempenho do sistema de análise.

Os testes descritos foram feitos tendo como parâmetro a pressão da câmara principal. Foram observadas as quedas ou aumento de pressão instantânea, ou seja, ao abrir ou fechar algumas das válvulas observava-se a variação no mesmo instante.

V.4 - Teste do Canhão de Íons

Antes de dar início ao teste do canhão, alguns cuidados têm de ser tomados, como por exemplo a condição do vácuo ($<10^{-6}$ Torr) e a degaseificação do seu filamento.

A degaseificação consiste em passar uma corrente no filamento com o sistema de bombeamento diferencial em alto vácuo ($<10^{-7}$ Torr) e sem o fluxo do gás Argônio. Esse processo levará em torno de uma hora, sendo necessário repeti-lo caso haja a “quebra” de vácuo ou a troca do filamento.

Junto à câmara principal estava conectada uma bomba iônica **Mecca 2000**, com capacidade de bombeamento de 50ls^{-1} .

Com o canhão de íons em funcionamento o que ocorreu foi um rápido aumento da corrente, ou seja, a câmara ficou saturada com gás Argônio e a bomba iônica mostrou-se ineficiente para bombear o fluxo do gás injetado. O feixe funciona por no máximo 40 segundos até que haja uma saturação da bomba iônica, e o desligamento do sistema de proteção.

A bomba iônica¹²⁻¹⁴, conhecida também como bomba “*sputtering ions*”, devido ao processo de bombeamento envolvido, possui basicamente um ânodo, um cátodo e um ímã. O ânodo é formado por vários tubos cilíndricos (“favas”)feito de aço inox e posicionado entre as placas do cátodo de Titânio. Um campo magnético de intensidade entre 0,1 e 0,2 T

é orientado ao longo do eixo do ânodo que está sob uma tensão da ordem de +5 KV. Elétrons são emitidos do cátodo pela ação do campo elétrico, realizando uma trajetória tipicamente helicoidal devido ao campo magnético, aumentando o caminho percorrido em direção ao ânodo e a probabilidade de colisão com moléculas de gás, resultando em íons positivos e a emissão de outro elétron. O íon colide com o cátodo de Titânio pela ação do campo elétrico, se a velocidade adquirida for suficiente alta, ocorrerá o fenômeno de “*sputtering*” (ou seja, a ejeção de átomos de Titânio da superfície). Esses átomos de Titânio ejetados aderem a superfície do ânodo ou do próprio cátodo formando uma superfície quimicamente ativa que absorve as moléculas não inertes presentes no gás. Gases inertes são capturados de outro modo. Sendo sua velocidade adquirida no campo elétrico suficientemente alta, esses penetrarão no cátodo de Titânio ficando aí retidos. Daí a rápida saturação para os mesmos, e no nosso caso o Argônio. Ainda, também, se a superfície estiver bastante saturada, têm-se a remissão dos gases bombeados quando íons incidentes provocam a reemissão local pelo *sputtering* da camada superficial dos cátodos, denominando-se reemissão induzida. O Argônio é mais facilmente desalojado que outros gases inertes.

Essa bomba possui uma região de velocidade de bombeamento constante para uma pressão intermediária, decrescendo para baixos valores a baixas pressões. Isso na prática impossibilita seu uso com um fluxo contínuo de gás injetado. A figura V.1 mostra a curva característica da velocidade de bombeamento em l/s para o ar em função da pressão.

Figura V.1 – Velocidade de Bombeamento da bomba iônica utilizada

V.5 – Teste do Bombeamento Diferencial II

Com a incapacidade da bomba iônica de bombear os íons de gás, houve necessidade de mudanças no sistema de vácuo. Surgem duas alternativas: trocar a bomba por uma de tamanho maior (maior velocidade de bombeamento, $>150\text{ls}^{-1}$) ou trocá-la por uma turbo molecular, uma vez que essa possui uma velocidade de bombeamento constante após atingir-se seu limite de pressão, como mostra a figura V.2 e também por possuir uma alta velocidade de bombeamento.

Figura V.2 – Velocidade de Bombeamento de uma bomba turbo molecular

Foi decidido acoplar uma turbo molecular paralela à iônica. A iônica ficaria trabalhando até o instante próximo a análise, a qual seria desligada para permitir o funcionamento da turbo.

Essa nova configuração é viável, pois além de solucionar o problema da velocidade de bombeamento, a câmara principal permanecerá ainda assim a uma baixa pressão no regime UHV durante o período em que não se estiver fazendo análise, ficando o ambiente de vácuo livre de muitos gases contaminantes. Apesar da bomba turbo possuir um limite de pressão maior ao da iônica, a turbo sustém esse limite durante a análise. Como estamos interessados em análise por SIMS Dinâmico a nova configuração é válida, pois pressões da ordem de $5 \cdot 10^{-7}$ Torr são suficientes.

VI – CONCLUSÕES E PROPOSTAS PARA O SISTEMA

O objetivo principal do nosso desenvolvimento, que era o de projetar e construir um sistema de UHV para uso em análise de superfície (mais precisamente para a técnica de SIMS), foi atingida.

O sistema permite atingir um vácuo da ordem de 10^{-10} Torr (câmara de análise), suficiente para a realização de experimentos de análise de superfície. O esquema de bombeamento diferencial mostrou-se versátil e eficiente. Após os testes verificamos que o problema maior apresentado pelo sistema é com relação à velocidade de bombeamento do sistema de vácuo da câmara principal, que não consegue manter o sistema em operação por mais de 1 minuto para uma corrente de emissão de íons em torno de 5mA, ideal para a utilização em experimentos de SIMS dinâmico.

Devido a esta característica apresentada pelo sistema, duas propostas foram feitas:

- 1 – Aquisição de uma bomba iônica com uma velocidade superior à 200 l/s para a câmara principal.
- 2 – Aquisição de uma outra bomba turbo ou difusora, para utilização no sistema de bombeamento diferencial, em separado da câmara de introdução.

A introdução de uma segunda turbo de 250l/s seria a princípio a idéia mais acertada, por proporcionar pressões abaixo de 10^{-8} Torr sem que haja um comprometimento na perda da qualidade da análise realizada (no caso SIMS dinâmico).

O esquema proposto para o bombeamento diferencial, acoplado à câmara de introdução, supre adequadamente as especificações necessárias para a operação do canhão de íons. Com relação ao sistema de introdução e troca de amostras, este mostrou-se bastante eficiente, permitindo uma fácil troca de amostras, sem que haja um aumento significativo na pressão da câmara de análise, além do que após uma hora da introdução o sistema atinge a condição necessária para o início de uma análise.

Com o desenvolvimento deste projeto, o grupo de Física dos Semicondutores, juntamente com os técnicos das oficinas de apoio do IFSC, adquiriram conhecimentos necessários para a futura confecção de sistemas de vácuo que necessitem de pressões inferiores à 10^{-9} Torr.

VII - BIBLIOGRAFIA

- [1] HANBLANIAM, M. H. *High-Vacuum Technology: A Pratical Guide*. Marcel Dekker, New York and Basel, 1990.
- [2] MCGUIRE, GARY E. (editor). *Characterization of Semiconductor Materials*. Noyes Publications, New Jersey, 1989. v.1.
- [3] KAZMERSKI, L. L. Theory and Applications of Surface Analysis to Semiconductor Research and Deselopment: A Tutorial. *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, v.6 n.1 e 2, p.76-94, out. 1986.
- [4] WALLS, J.M. (editor). *Methods of Surface Analysis*. Cambridge University Press, Cambridge, 1989.
- [5] BRIGGS, D.; SEAH, M. P. (editors). *Pratical Surface Analysis*. Wiley, Chichester, 1983.
- [6] FERGUSON, IAN F. *Auger Microprobe Analysis*. Adam Hilger, Bristol and New York, 1989.
- [7] FELDMAN, L. C.; MAYER, J. W. *Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis*. North Holland, New York, 1986.
- [8] VICKERMAN, J. C.; BROWN, A.; REED, NICOLA M. (editors). *Seconday Ion Mass Spectrometry: Principles and Applications*. Clarendon Press, Oxford, 1989.
- [9] BENNINGHOVEN, A. et al. *Secondary Ion Mass Spectrometry - SIMS V*. Springer-Verlag, Berlin, 1986. Spinger Series in Chemical Physics 44.
- [10] RANDELL, D. R.; NEAGLE, W. (editors). *Surface Analysis Techniques and Applications*. Royal Society of Chemistry, Manchester, 1990.
- [11] ROTH, A.; *Vacuum Technology*. North-Holland, New York, 2nd, revised edition, 1986.

[12] Operating Instruction EX 05 – Vacuum Generators

[13] Operating Instruction SQ 300 – Vacuum Generators

APÊNDICE A – A IMPORTÂNCIA DE UHV NA ANÁLISE DE SUPERFÍCIES

Objetivo: taxa de deposição de mono-camadas devido ao gás residual.

A pressão para N partículas de massa m em um volume V com velocidade média

$\langle v \rangle$ é:

$$P = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{3} nm \langle v^2 \rangle \quad (\text{A1})$$

Podemos também escrever a pressão P considerando a equação do gás ideal como:

$$P = nkT \quad (\text{A2})$$

onde k é a constante de *Boltzman* e T a temperatura.

De (A1) e (A2) resulta-se em:

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} kT \quad (\text{A3})$$

para a energia cinética média.

A distribuição de *Maxweel* e *Boltzmann* é dada por:

$$\frac{1}{n} \frac{dn}{dv} = f(v) = \left(\frac{16}{\pi} \right)^{1/2} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2} v^2 \exp \left(-\frac{mv^2}{2kT} \right) \quad (\text{A4})$$

onde $f(v)$ é a fração de moléculas tendo velocidade entre v e $v+dv$.

Com um valor máximo de:

$$v_p = \left(\frac{2kT}{m} \right)^{1/2} \quad (\text{A5})$$

O valor de v_p é conhecido como a velocidade mais provável, ou seja, mais moléculas têm essa velocidade que qualquer outro valor de v .

O valor médio aritmético $\langle v \rangle$ resulta de:

$$\langle v \rangle = \frac{\int_0^\infty v f(v) dv}{\int_0^\infty f(v) dv} = \left(\frac{4}{\pi} \right)^{1/2} \left(\frac{2kT}{m} \right)^{1/2} \quad (\text{A6})$$

A velocidade quadrada média é obtida de:

$$\langle v^2 \rangle = \frac{\int_0^\infty v^2 f(v) dv}{\int_0^\infty f(v) dv} = \frac{3kT}{m} \quad (\text{A7})$$

Similarmente a eq. (A4) a função distribuição $f(v)$ para moléculas na direção x é dado por:

$$\frac{1}{n} \frac{dn_x}{dv_x} = f(v_x) = \left(\frac{m}{2kT} \right)^{1/2} \exp \left(- \frac{mv_x^2}{2kT} \right) \quad (\text{A8})$$

Seja o fluxo Φ como sendo o número de moléculas incidindo perpendicularmente em um elemento de área na direção x dado por

$$\Phi = \int_0^\infty v_x dn_x \quad (\text{A9})$$

de (A8) resulta:

$$\Phi = \frac{n}{2\pi^{1/2}} \left(\frac{2kT}{m} \right)^{1/2} \text{ molec./cm}^2.\text{s} \quad (\text{A10})$$

ou ainda:

$$\Phi = \frac{1}{4} n \langle v \rangle = 3,513 \times 10^{22} \frac{P}{(MT)^{1/2}} \text{ molec./cm}^2.\text{s} \quad (\text{A11})$$

com P dado em Torr, M a massa molecular e T em K.

Um fator importante para análise de superfície é a informação do tempo para se formar uma monocamada de gás adsorbido em função da pressão. Através da eq. (A11) e do coeficiente de *sticking* S , é possível estimar esse tempo

$$\frac{dn_a}{dt} = 3,513 \times 10^{22} \frac{P}{(MT)^{1/2}} S \quad (A12)$$

é o número de moléculas adsorbidas por cm^2 por segundo. Tipicamente S tem um valor entre 0,1-1 onde vai depender de certos parâmetros como a temperatura, a da superfície coberta, face do cristal, etc. Se supusermos $S = 1$ e sabendo que em uma cobertura de uma monocamada tem da ordem de 10^{15} molec. por cm^2 , então

$$t_{MC} \sim \frac{10^{15}}{\Phi} \text{segundo} \quad (A13)$$

t_{MC} é o tempo de formação de uma monocamada.

Um outro fator a ser considerado em análise de superfície é o *livre caminho médio* λ . Definido como a distância percorrida pela molécula de gás antes de colidir com outra molécula, é aproximadamente:

$$\lambda = \frac{1}{n\pi\sigma^2} \quad (A14)$$

onde σ é o diâmetro molecular. Da eq. (A2) podemos escrever

$$\lambda = \frac{kT}{P\pi\sigma^2}$$

concluindo que λ depende inversamente da pressão. A tabela a seguir mostra alguns parâmetros para diferentes pressões.

Condição de Vácuo	Pressão (Torr)	Densidade gás (moléculas m ⁻³)	Caminho Livre Médio (m)	Tempo/MC (s)
Atmosfera	760	2x10 ¹⁹	10 ⁻⁷	10 ⁻⁹
Baixo	1	3x10 ¹⁶	10 ⁻⁴	10 ⁻⁶
Médio	10 ⁻³	3x10 ¹³	10 ⁻¹	10 ⁻³
Alto	10 ⁻⁶	3x10 ¹⁰	10 ²	1
Ultra-alto	10 ⁻¹⁰	3x10 ⁶	10 ⁶	10 ⁴

APÊNDICE B – A UTILIZAÇÃO DE METAIS NA CONFEÇÃO DE SISTEMAS DE UHV

Objetivo: Dados relevantes para a confecção de sistemas de vácuo.

É comum a construção de câmaras de vácuo usando tubos cilíndricos de metal. Sempre que possível ser usado ele é facilmente fabricado a partir de uma folha de metal.

Alguns fatores determinam a resistência ao colapso do cilindro sobre pressão externa, como por exemplo o seu diâmetro, comprimento, espessura da parede e resistência do material.

O aço inox é o mais utilizado dos materiais e a figura abaixo mostra a melhor relação existente para o diâmetro D (cilindro), o comprimento L e espessura d da parede.

Figura A2.1 – Relação de resistência para o aço inóx

Um dos fatores de se usar o aço inóx entre outros como resistência, impermeabilidade, elasticidade, fator de compressão, ponto de fusão, etc, é a sua baixa razão de desorção K a baixas pressões. A figura A2.2 a seguir compara essa razão para diferentes materiais medidos em Torr.litro/seg.cm⁻².

Figura A2.2 - Razão de desorsão para vários materiais à temperatura ambiente:
 (1) Poliamida; (2) PVC; (3) Araldit; (4) Viton; (5) Teflon; (6) Cobre; (7) Aço Inox.

APÊNDICE C – CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS DO SISTEMA DE VÁCUO

Objetivo : Diagrama esquemático e fotos do sistema de vácuo desenvolvido

01 - Bomba Iônica (Meca), 50 litros	07 - Linha de transferência
02 - Espectrômetro de Massa SQ-300(V.G.)	08 - Bomba turbo-molecular
03 - Janela de observação	09 - Manipulador (x,y) (Meca)
04 - Câmara Principal	10 - Gauge (medidor de vácuo Eduards)
05 - Válvula Gaveta (Meca)	11 - Canhão de ions EX-05(V.G)
06 - Câmara de Introdução	

Figura A3.1 – Esquema do sistema SIMS completo.

Figura A3.2 – *Vista Geral do sistema (câmara principal e manipulador).*

Figura A3.2 – *Vista do manipulador..*

Figura A3.3 – Conexão entre os dois sistemas (detalhe da válvula gaveta).

Figura A3.4 – Conexões para a alimentação com Argônio.

Figura A3.5 – Conexões para o Bombeamento Diferencial.

Figura A3.6 – Câmara de Introdução

Figura A3.7 – *Vista de uma amostra posicionada no interior da câmara.*

Figura A3.8 –Sistema de Bombeamento turbo (câmara de introdução).

Figura A3.9 – *Linha de transferência utilizada*

APÊNDICE D – CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS DO ESPECTRÔMETRO DE MASSA E DO CANHÃO DE ÍONS.

Objetivo : Documentar as principais características técnicas dos elementos utilizados e fornecidos pelo fabricante.

Schematic of ION OPTICAL COLUMN

EX05 SOURCE ASSEMBLY

EX05 INTERCONNECTIONS
400X/346

EX05 FILAMENT CUP

FIGURE 4.4 MASS FILTER

QUADRUPOLE DIMENSIONS (mm.)

RELATIVE ORIENTATIONS
OF THE TWO ASYMMETRIC
STOPS

VIEW OF THE QUADRUPOLE + ENERGY FILTER

EXPLODED VIEW OF THE RGA SOURCE
WITH THE ALIGNMENT JIG

SCHEMATIC OF RGA ION SOURCE SUPPLIES

1. SIMS

2. R.G.A.

SIMS R.G.A. ENERGY FILTER BIASING
(TYPICAL VOLTAGES SHOWN FOR +VE IONS)

SQ 300 INTERCONNECTIONS